



Suivi et évaluation d'un éco-procédé par adsorption sur lit filtrant pour le traitement des eaux de ruissellement routier.

Mémoire

Arthur Michaux

Maîtrise en génie civil
Maître ès sciences (M.Sc.)

Québec, Canada

© Arthur Michaux, 2015

Résumé

La nécessité du traitement d'eaux de ruissellement routier chargées en sel de voirie (sodium, calcium, chlorure) et d'eaux issues d'une agriculture intensive (phosphore) a permis l'étude (Saint-Augustin, Canada) et l'évaluation de la transposition (Massif-Central, France) d'une unité filtrante basée sur des principes physico-chimiques d'adsorption.

Un suivi qualitatif et hydraulique des eaux de surface ainsi qu'une étude des matériaux constituant l'unité (calcite, dolomie, pouzzolane, anthracite) ont été accomplis. Des mesures de débit par déversoir, essais de traçage, échantillonnage d'eau ont été réalisés sur terrain. Des essais d'adsorption, cinétiques, isothermes et colonnes ont été faits en laboratoire.

L'étude terrain a montré que l'unité filtrante est assimilable à un réacteur piston pour des débits supérieurs à 400 mL/s, et permet un abattement maximum respectif de 67%, 71% et 70% pour le chlorure, calcium et phosphore total. L'étude en laboratoire a révélé une adsorption de 20% du sodium (calcite) et 15,4% du chlorure (dolomie).

Abstract

The treatment necessity of run off water concentrated in road salts (sodium, calcium, chloride) and intensive agriculture stemming waters (phosphor) allowed the study (Saint-Augustin, Canada) and the evaluation of the transposition (Massif-Central, France) of a filtering unit based on adsorption physicochemical properties.

A qualitative and hydraulic follow-up of surfaces waters as well as a study of the unit constituting materials (calcite, dolomite, pozzolan, anthracite) were carried out. Flow measures by overflow, tracers tests, water sampling were realized on the field. Adsorption, kinetics, isotherms and columns tests have been made in laboratory.

The field study showed that the filtering unit is comparable to a plug flow reactor for flows over 400 mL/s, and allows a respective maximum allowance of 67%, 71% and 70% for the chloride, calcium and total phosphor. The study in laboratory revealed an adsorption of 20% for the sodium (calcite) and 15,4% for the chloride (dolomite).

Table des matières

RÉSUMÉ.....	III
ABSTRACT.....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
REMERCIEMENTS.....	XXI
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 CONTEXTE.....	1
1.1.1 Contexte géographique.....	1
1.1.2 Contexte historique.....	2
1.1.3 Qualité des eaux du lac.....	4
1.2 PROBLÉMATIQUE.....	5
1.2.1 Projet du lac Saint-Augustin.....	5
1.2.1.1 Vers une réhabilitation.....	5
1.2.1.2 Système pilote de terrain.....	6
1.2.1.3 Lit filtrant actif.....	7
1.2.1.4 Fonctionnement du système.....	10
1.2.2 Projet du Massif Central.....	10
1.3 BUT ET OBJECTIFS DE LA MAÎTRISE.....	12
1.3.1 But.....	12
1.3.2 Objectifs.....	12
1.4 ORGANISATION DU MÉMOIRE.....	13
2 ÉTAT DES CONNAISSANCES.....	15
2.1 POLLUTION ROUTIÈRE AU QUÉBEC ET PARTOUT AU CANADA.....	15
2.2 PRINCIPES ET THÉORIES.....	16
2.2.1 Définition et principe général de l'adsorption.....	16
2.2.2 Cinétique d'adsorption.....	16
2.2.3 Isothermes d'adsorption.....	17
2.2.3.1 Modèle de Freundlich.....	18
2.2.3.2 Modèle de Langmuir.....	19
2.2.4 Essais en colonne.....	19
2.3 ÉTUDES PRÉCÉDENTES.....	21
2.3.1 Composition de la calcite.....	21
2.3.2 Etudes sur la calcite.....	21
2.3.2.1 Utilisation de la calcite comme couche de recouvrement pour l'isolement des sédiments contaminés du lac Saint-Augustin (Dominguez, 2005).....	21

2.3.2.2	Évaluation de la performance en essais en colonnes d'un recouvrement actif pour contrer l'eutrophisation du lac Saint-Augustin (Parant, 2007).....	22
2.3.2.3	Recherche d'un matériau pour la construction du lit filtrant (Morteau, 2006).....	22
2.3.3	Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par marais épurateur construit adapté et lit filtrant réactif (Morteau, 2011).....	23
3	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	31
3.1	HYDRAULIQUE DU SYSTÈME.....	31
3.1.1	Débits.....	31
3.1.1.1	Méthode volumétrique.....	31
3.1.1.2	Déversoirs.....	32
3.1.1.3	Bilan hydraulique du lit filtrant.....	37
3.1.1.4	Pluviométrie.....	39
3.1.2	Fonctionnement du LFA.....	40
3.1.2.1	Arpentage.....	40
3.1.2.2	Niveau d'eau du puisard.....	41
3.1.2.3	Perméabilité du lit filtrant.....	43
3.1.2.4	Essais de traçage.....	44
3.2	SUIVI DE LA QUALITÉ DE L'EAU.....	50
3.2.1	Échantillonnage.....	50
3.2.1.1	Matériel.....	51
3.2.1.2	Méthode.....	52
3.2.2	Volet observation.....	53
3.2.3	Analyse des résultats.....	53
3.3	MODÉLISATION EN LABORATOIRE.....	54
3.3.1	Caractéristiques de la calcite.....	54
3.3.1.1	Prétraitement de la calcite.....	55
3.3.1.2	Perméabilité.....	55
3.3.1.3	Porosité.....	57
3.3.1.4	Masse volumique.....	57
3.3.2	Essais en jar-test.....	58
3.3.2.1	Cinétiques d'adsorption.....	58
3.3.2.2	Isothermes d'adsorption.....	58
3.3.3	Essais en colonne.....	59
3.3.3.1	Essais verticaux.....	59
3.3.3.2	Essais horizontaux.....	60
3.4	MATÉRIAUX POUR LE MASSIF CENTRAL.....	63
3.4.1	Caractérisation avancée des matériaux.....	63
3.4.1.1	Prétraitement des matériaux.....	64
3.4.1.2	Point isoélectrique (Zéro charge).....	65

3.4.1.3	Capacité d'échange cationique/anionique.....	67
3.4.1.4	Autre : masse volumique des matériaux.....	68
3.4.2	<i>Cinétique d'adsorption et rétention hydraulique</i>	68
3.4.2.1	Solutions utilisées.....	68
3.4.2.2	Cinétique - essais en bêcher et Jar Test.....	69
3.4.2.3	Rétention – essais en colonne.....	69
3.4.3	<i>Échantillonnage</i>	70
3.5	CONSERVATION ET ANALYSES.....	71
3.5.1	<i>Filtration</i>	71
3.5.2	<i>Conservation des échantillons</i>	72
3.5.3	<i>Analyses</i>	73
3.5.3.1	Analyses sur le terrain.....	73
3.5.3.2	Analyses des phosphores.....	74
3.5.3.3	Analyses du chlorure.....	74
3.5.3.4	Analyses des métaux.....	75
3.5.3.5	Analyses des métaux lourds.....	76
3.5.3.6	Analyses des matières en suspension.....	76
3.5.3.7	Analyses réalisées par le CEAEQ.....	76
4	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	79
4.1	HYDRAULIQUE DU SYSTÈME.....	79
4.1.1	<i>Débits</i>	79
4.1.2	<i>Fonctionnement du lit filtrant</i>	82
4.1.2.1	Perméabilité du lit filtrant.....	82
4.1.2.2	Charge hydraulique nulle.....	83
4.1.2.3	Essais de traçage.....	84
4.2	QUALITÉ DES EAUX.....	93
4.2.1	<i>Analyse qualitative</i>	93
4.2.1.1	Conductivité, pH, température.....	93
4.2.1.2	Matières en suspension.....	96
4.2.1.3	Phosphore soluble.....	98
4.2.1.4	Chlorure.....	99
4.2.1.5	Métaux.....	100
4.2.1.6	Métaux lourds.....	103
4.2.1.7	Analyse du CEAEQ et comparaison.....	104
4.2.1.8	Conclusions pour l'analyse qualitative.....	106
4.2.2	<i>Corrélation avec la pluviométrie</i>	107
4.2.3	<i>Corrélation avec les débits</i>	113
4.3	MODÉLISATION EN LABORATOIRE.....	116
4.3.1	<i>Caractéristiques de la calcite</i>	116

4.3.1.1	Perméabilité.....	116
4.3.1.2	Autres caractéristiques.....	117
4.3.2	<i>Essais en jar-test</i>	117
4.3.2.1	Cinétiques d'adsorption.....	117
4.3.2.2	Isothermes d'adsorption.....	120
4.3.3	<i>Essais en colonne</i>	121
4.3.3.1	Colonnes verticales.....	121
4.3.3.2	Colonnes horizontales.....	125
4.4	MATÉRIAUX POUR LE MASSIF CENTRAL	127
4.4.1	<i>Caractérisation avancée des matériaux</i>	127
4.4.1.1	Point isoélectrique (Zéro charge).....	127
4.4.1.2	Capacité d'échange cationique/anionique.....	129
4.4.1.3	Masse volumique.....	129
4.4.2	<i>Cinétiques d'adsorption</i>	129
4.4.3	<i>Rétention hydraulique</i>	134
5	CONCLUSION	143
	BIBLIOGRAPHIE	149
6	ANNEXE A : PLANS DU LFA (2010)	153
	ANNEXE B : SONDE YSI 6600 V2 CALIBRATION	157
	ANNEXE C : DÉTERMINATION DU PHOSPHORE RÉACTIF DANS LES EAUX SUPERFICIELLES ET INTERSTITIELLES. MÉTHODE : ACIDE ASCORBIQUE AVEC SPECTROPHOTOMÉTRIE	159
	ANNEXE D : DÉTERMINATION D'ANIONS INORGANIQUES: FLUORURE, CHLORURE, NITRATE, PHOSPHATE ET SULFATE EN EAUX SUPERFICIELLES ET INTERSTITIELLES. MÉTHODE : CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE	165
	ANNEXE E : DÉTERMINATION DU CHLORURE PAR DOSAGE AU NITRATE DE SODIUM	171
	ANNEXE F : DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES : CADMIUM, CALCIUM, CUIVRE, CHROME, FER, NICKEL, PLOMB, SODIUM DANS LES EAUX SUPERFICIELLES ET INTERSTITIELLES. MÉTHODE : SPECTROPHOTOMÉTRIE PAR ABSORPTION ATOMIQUE À FLAMME	175
	ANNEXE G : DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS EN TRACES MÉTALLIQUES : CADMIUM, CALCIUM, CUIVRE, CHROME, FER, NICKEL, PLOMB, SODIUM DANS LES EAUX SUPERFICIELLES ET INTERSTITIELLES. MÉTHODE : SPECTROPHOTOMÉTRIE PAR ABSORPTION ATOMIQUE À FOURNAISE GRAPHITE	183
	ANNEXE H : DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE MATIÈRE EN SUSPENSION (MES) : MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE	191
	ANNEXE I : CERTIFICAT D'ANALYSE DU CEAQ POUR L'ÉCHANTILLONNAGE DU 11/10/12	195

Liste des figures

Figure 1 - Localisation et limites du bassin versant et de la décharge du lac Saint-Augustin. Source : Sylvain Arsenault, Genivar, 2009.....	2
Figure 2 - Évolution de l'occupation du territoire entre 1937 et 2007 autour du lac Saint-Augustin. Sources : (a), (b) et (c) Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources ; (d) Google Earth.....	3
Figure 3 - Autoroute 40 (en rouge). Source : Google Earth 2014.....	4
Figure 4 - La grande corvée.....	6
Figure 5 - Situation géographique du système pilote et de la surface traitée. Source : Google Earth 2014.....	7
Figure 6 - Lit filtrant : coupe transversale. Source : Dessau, Annexe A : Plans du LFA (2010).....	8
Figure 7 - Lit filtrant : coupe longitudinale Source : Dessau, Annexe A : Plans du LFA (2010).....	8
Figure 8 - Entrée du lit filtrant (puisard) et son fossé de trop-plein.....	9
Figure 9 - Sortie du lit filtrant.....	9
Figure 10 - Système pilote avec ses trois entités (BR, MECA et LFA) ainsi que les sens d'écoulement.....	10
Figure 11 - Carte de la France avec le Massif Central et l'autoroute 89 (à gauche) et photo de l'A89 pendant un épisode neigeux en janvier 2013 (à droite). Source : http://limousin.france3.fr ; © PHOTOPQR/LA MONTAGNE/Quentin Reix.....	11
Figure 12 - Système pilote (à gauche) et laboratoire d'analyse environnemental de l'Université Laval (à droite).	13
Figure 13 - Différents types d'isothermes. Source : Myers, 1999.....	18
Figure 14 - Exemple de courbe de percée avec schématisation de l'état de saturation de la colonne.....	20
Figure 15 - Isothermes d'adsorption du phosphore pour les calcites de granulométries 2,5 - 5 mm (a) et 5 - 10 mm (b). Source : Morteau, 2011.....	26
Figure 16 - Pourcentage d'enlèvement du phosphore par la calcite (5 - 10 mm) pour une concentration initiale à 0,1 mg P/L, à 25°C, débit à 13,6 mL/min (a) et 4,5 mL/min (b). Source : Morteau, 2011.....	27
Figure 17 - Évolution du pH lors de l'adsorption du phosphore par la calcite. Source : Morteau, 2011.....	28
Figure 18 - Différentiation des ions orthophosphates (exprimés en fraction molaire du total de P) en fonction du pH. Source : Hinsinger, 2001.....	30
Figure 19 - Schéma de l'écoulement dans le lit filtrant et à ses abords.....	33
Figure 20 - Déversoir en V.....	34
Figure 21 - Comparaison des modèles Kindsvater-Shen & Gourley.....	35
Figure 22 - Bac avec déversoir en V.....	36
Figure 23 - Sortie du LFA avant et après la mise en place du bac.....	36
Figure 24 - Bac avec déversoir installé.....	37
Figure 25 - Schéma de l'écoulement hydraulique du lit filtrant.....	38

Figure 26 - Sortie du bassin de rétention vers lit filtrant actif avec baril et déversoir en V installé.....	38
Figure 27 - Digue avec déversoir en V installé dans le fossé de trop plein du lit filtrant.....	39
Figure 28 - Sortie du bassin de rétention vers lit filtrant actif avec baril et déversoir en V installé.....	43
Figure 29 - Réponses d'un réacteur de type piston, quelconque et mélangeur parfait.....	45
Figure 30 - Représentation des volumes stagnants dans un réacteur. Source : Villiermaux, 1993.....	47
Figure 31 - Représentation des court-circuits dans un réacteur. Source : Villiermaux, 1993.....	47
Figure 32 - Points d'échantillonnages dans le système de traitement.....	50
Figure 33 - Prélèvement d'une granulométrie de la calcite directement sur la carrière Union LTÉE.....	55
Figure 34 - Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de la perméabilité.....	56
Figure 35 - Banc de jar test utilisé en cours d'expérience.....	58
Figure 36 - Montages verticaux des petites colonnes (gauche), et des grandes colonnes (droite).....	59
Figure 37 - Schéma hydraulique du montage des colonnes.....	61
Figure 38 - Échantillonnage de neige usée au dépôt de la ville de Québec (Sainte-Foy) (février 2013).....	62
Figure 39 - Colonnes avec granulométrie 10 - 14 mm et 14 - 20 mm.....	62
Figure 40 - Matériaux testés pour ASF.....	63
Figure 41 - Matériaux broyés (de gauche à droite : dolomie, pouzzolane, urgonien et anthracite).....	65
Figure 42 - Montage des essais en colonne pour les matériaux d'ASF. De gauche à droite : anthracite, urgonien, pouzzolane et dolomie.....	70
Figure 43 - Système de filtration des échantillons.....	72
Figure 44 - Sonde YSI 6600 V2-4. Source : www.ysi.com (à gauche).....	73
Figure 45 - Schéma de la zone considérée du lit filtrant avec les équipements hydrauliques et les sens d'écoulement.....	79
Figure 46 - Corrélation entre la charge hydraulique appliquée au lit filtrant et le débit de sortie sur les années 2012 et 2013.....	82
Figure 47 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le troisième essai de traçage (13/11/2012).....	86
Figure 48 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le quatrième essai de traçage (11/06/2013).....	87
Figure 49 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le cinquième essai de traçage (05/07/2013).....	89
Figure 50 - Conductivité spécifique à 25°C aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	93
Figure 51 - pH aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	95
Figure 52 - MeS aux extrémités du bassin de rétention pour les années 2012 et 2013.....	97
Figure 53 - MeS aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	98

Figure 54 - Chlorure aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	99
Figure 55 - Sodium aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	101
Figure 56 - Calcium aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.....	102
Figure 57 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2012 (1/2).....	108
Figure 58 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2012 (2/2).....	109
Figure 59 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2013.....	110
Figure 60 - Cinétiques d'adsorption du phosphore par les calcites (10 - 14 et 14 - 20 mm) pour des concentrations de 50 ; 150 et 250 $\mu\text{g P / L}$	118
Figure 61 - Courbes d'élutions du sodium pour les essais en colonnes verticales pour les 3 granulométries de la calcite étudiées, 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm, pour les 3 conditions étudiées.....	123
Figure 62 - Courbes d'élutions du sodium et du chlorure pour les essais en colonnes horizontales avec les eaux de ruissellement routier pour les 2 granulométries de la calcite étudiées : 5 - 10 et 10 - 14 mm.....	125
Figure 63 - Courbes permettant de déterminer les points isoélectriques.....	128
Figure 64 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais de cinétiques à 150 ppm pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	132
Figure 65 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais de cinétiques à 5000 ppm pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	133
Figure 66 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à 5000 ppm sur 6 heures pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	135
Figure 67 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à 150 ppm sur 6 heures pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	136
Figure 68 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à 150 ppm sur 20 jours pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	137

Liste des tableaux

Tableau 1 - Qualité des eaux des fossés de l'A40 avant la construction du système pilote. Sources : (1) Galvez-Cloutier, 2010 ; (2) MDDEFP, 2014.....	15
Tableau 2 - Modèles employés pour déterminer les cinétiques d'adsorption. Source : Ho, Ng, et McKay, 2000.	17
Tableau 3 - Équation générale de Freundlich.....	18
Tableau 4 - Équation générale de Langmuir.....	19
Tableau 5 - Composition de la calcite du lit filtrant : diffractométrie de rayon X. Source : LVM inc., 2011.....	21
Tableau 6 - Analyse chimique de la roche calcaire. Source : Dominguez, 2005.....	21
Tableau 7 - Maximum de rétention pour les essais préliminaires sur la calcite. Source : Morteau, 2006.....	23
Tableau 8 - Granulométries déjà étudiées, masses volumiques mesurées, perméabilités mesurées, constantes des isothermes de Freundlich et Langmuir. Source : Morteau, 2011.....	24
Tableau 9 - Paramètres choisis pour comparer les modèles des déversoirs.....	34
Tableau 10 - Station de météo servant à la récolte des données météorologiques pour l'étude pluviométrique. Source : www.climat.meteo.gc.ca	40
Tableau 11 - Catégorisation de la pluviométrie.....	40
Tableau 12 - Nom des points d'échantillonnages.....	50
Tableau 13 - Lieu d'analyse des différents paramètres.....	52
Tableau 14 - Granulométries déjà étudiées en laboratoire, masses volumiques mesurées, perméabilités mesurées. Source : Morteau, 2011.....	54
Tableau 15 - Granulométries étudiées en laboratoire.....	54
Tableau 16 - Conditions expérimentales des essais en colonnes verticales appliquées sur les 3 granulométries étudiées : 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm.....	60
Tableau 17 - Définitions des paramètres associés au point isoélectrique.....	65
Tableau 18 - Récapitulatif de la préparation des échantillons pour la première mesure du pH.....	66
Tableau 19 - Concentrations en chlorure et en sodium utilisées pour les essais d'ASF.....	68
Tableau 20 - Concentrations des ETM pour les essais d'ASF.....	69
Tableau 21 - Liste des échantillons nécessitant ou non une filtration.....	71
Tableau 22 - Bilan hydraulique entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant. Classification par débit d'entrée croissant.....	81
Tableau 23 - Récapitulatif des différentes charges hydrauliques correspondant à un débit nul déterminées ou calculées à partir des données terrain.....	84
Tableau 24 - Récapitulatif de la présence de rhodamine aux extrémités du lit filtrant pour le troisième essai. Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.....	85

Tableau 25 - Récapitulatif du quatrième essai de traçage. Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.....	86
Tableau 26 - Récapitulatif du cinquième essai de traçage. Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.....	88
Tableau 27 - Récapitulatif des 5 essais de traçage.....	90
Tableau 28 - Conductivités spécifiques observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.....	94
Tableau 29 - pH observés aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.	96
Tableau 30 - Concentrations en chlorure observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.....	100
Tableau 31 - Concentrations en sodium observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.....	101
Tableau 32 - Concentrations en calcium observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.....	103
Tableau 33 - Concentrations maximales relevées en ETM aux extrémités du lit filtrant pour l'année 2012.	
Source : (1) prévention de la contamination (eau et organismes aquatiques) MDDEFP, 2014.....	104
Tableau 34 - Comparaison des analyses du CEAQ et du laboratoire de l'université pour l'échantillonnage du 11/10/12.....	105
Tableau 35 - Classification des jours d'échantillonnage par précipitations cumulées.....	111
Tableau 36 - Taux relatifs moyens entre l'entrée et la sortie du lit filtrant pour chaque paramètre considéré. Signe négatif : diminution du paramètre considéré. Signe positif : augmentation.....	112
Tableau 37 - Bilan de masse entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant pour les principaux contaminants. Sont surlignés en vert les abattements des contaminants.....	113
Tableau 38 - Taux relatifs massiques entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant pour les principaux contaminants. Classification par type de précipitation. Sont surlignés en vert les abattements des contaminants.....	114
Tableau 39 - Récapitulatif des différentes perméabilités de la calcite 5 - 10 mm estimées et mesurées en terrain ou laboratoire.....	116
Tableau 40 - Perméabilités déterminées en laboratoire des autres granulométries de la calcite.....	117
Tableau 41 - Porosités et masses volumiques réelles déterminées en laboratoire des différentes granulométries de la calcite.....	117
Tableau 42 - Coefficients de corrélation (R ²) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique	

d'adsorption du phosphore (P) pour les différentes granulométries de la calcite (10 - 14 et 14 - 20 mm). Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.....	119
Tableau 43 - Adsorptions à l'équilibre du phosphore données par le modèle du Pseudo-deuxième ordre pour les différents essais de cinétique réalisés.....	119
Tableau 44 - Paramètres des différents types d'isothermes d'adsorption pour le phosphore (P) et le sodium (Na) pour les granulométries de calcite étudiées.....	120
Tableau 45 - Abattement du phosphore et du sodium en fonction de la granulométrie de la calcite et de la concentration initiale du contaminant.....	121
Tableau 46 - Rappel des conditions expérimentales utilisées pour les essais en colonne verticales appliquées sur les 3 granulométries étudiées : 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm.....	122
Tableau 47 - Augmentations observées des concentrations en sodium en sortie des colonnes par rapport à la concentration initiale au début et à la fin de chaque expérience.....	122
Tableau 48 - Récapitulatif des points isoélectriques mesurés.....	127
Tableau 49 - CEC & CEA des matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite). SSD : sous le seuil de détection.....	129
Tableau 50 - CEC & CEA des matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite). SSD : sous le seuil de détection.....	129
Tableau 51 - Coefficients de corrélation (R2) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique d'adsorption du Chlorure (Cl) pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite). Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.....	130
Tableau 52 - Coefficients de corrélation (R2) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique d'adsorption du Sodium (Na) pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite). Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.....	130
Tableau 53 - Adsorption à l'équilibre des modélisations retenues.....	131
Tableau 54 - Taux relatifs de sels adsorbés pour chaque matériau (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite) à l'issue des essais de cinétique.....	131
Tableau 55 - Temps de rétention mesurés des colonnes pour les différents matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).....	139
Tableau 56 - Taux relatifs de sels adsorbés pour chaque matériau (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite) après stabilisation des colonnes en régime « permanent ».....	139
Tableau 57 - Masses de sel adsorbées pour chaque matériau après stabilisation des colonnes par heure de fonctionnement.....	140
Tableau 58 - Bilans de masse pour 1 heure de fonctionnement en régime « permanent ».....	140

À mes parents, mon frère, ma famille.
À ma grand-mère, sans qui ce mémoire n'aurait été possible ...

Remerciements

Directrice de maîtrise :	Rosa Galvez, ing. Ph.D.
Évaluateurs :	Serge Leroueil, ing. Ph.D. Caetano Dorea
Professionnelle de recherche :	Gaëlle Guesdon, M.Sc.
Techniciens :	Michel Bisping Denis Jobin Christian Juneau Dany Crépault
Étudiants :	Boris Constantin, (Candidat Ph.D.) Samuel Roy (Candidat M.Sc.)
Stagiaires :	Vincent Leclercq Andrea Sanchini Sara Navarro Marie-France Ndjobani Gaëlle Jaffrès
Organismes subventionnaires :	Ville de Québec MDDEFP MTQ CRSNG

1 Introduction

Ce mémoire traite de la problématique de la pollution des eaux de ruissellement routier et de leur traitement par éco-procédé par adsorption sur lit filtrant. Il inclut deux projets distincts qui sont celui du lac Saint-Augustin (Québec) et celui du Massif Central (France). Dans cette introduction, il sera d'abord présenté le projet du lac Saint-Augustin, fil directeur de ce mémoire, puis celui du Massif Central qui offre des possibilités d'alternatives aux seins des solutions à l'étude sur le site de Saint-Augustin.

1.1 Contexte

Partout au Canada et dans certaines zones du nord de l'Europe et zones montagneuses, le climat froid force les gouvernements et les organismes gestionnaires de routes et autoroutes à assurer des conditions de conduite sûre par l'utilisation de sels de déglacage sur l'ensemble du réseau routier. Au Canada, cinq millions de tonnes de sels de voirie sont utilisées annuellement en moyenne pour déglacer les routes (entre 1997 et 1998) (Charbonneaux, 2006) quand entre 100 et 300 kg de sel/km de route à 2voies sont répandus au Québec (Environnement Canada, 1999). En France, entre 800 000 et 1,5 millions de tonnes de sel par an sont épandus sur l'ensemble des réseaux routiers national, départemental et communal (Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie, 2012).

Les sels de déglacage incluent des complexes de chlorure de sodium, de calcium, de magnésium, et de potassium, et parfois du ferrocyanure (agent anti-floculant). Des matières abrasives sont aussi employées lors des tempêtes de neige ou des événements de pluie verglaçante.

Les impacts négatifs sur l'environnement sont importants et le caractère à long terme des pratiques hivernales participe à l'accumulation des sels dans les sols et les écosystèmes aquatiques (Galvez-Cloutier, 2010). Les impacts directs sur l'environnement sont :

- L'augmentation des concentrations en sel des eaux souterraines ;
- L'augmentation de la concentration en matières en suspension ;
- La mobilisation des éléments métalliques (Pb, Ni, Cd) à partir des sols et des sédiments.

1.1.1 Contexte géographique

Le lac Saint-Augustin est un lac urbain se situant dans l'arrondissement 8 de la ville de Québec (anciennement Saint-Augustin-de-Desmaures). Il se situe plus précisément à la latitude 46° 42' N et à la

longitude 71° 22' O (Roberge, Pienitz, et Arsenault, 2002). La figure suivante présente la localisation du lac ainsi que les limites de décharge et du bassin versant (Figure 1).

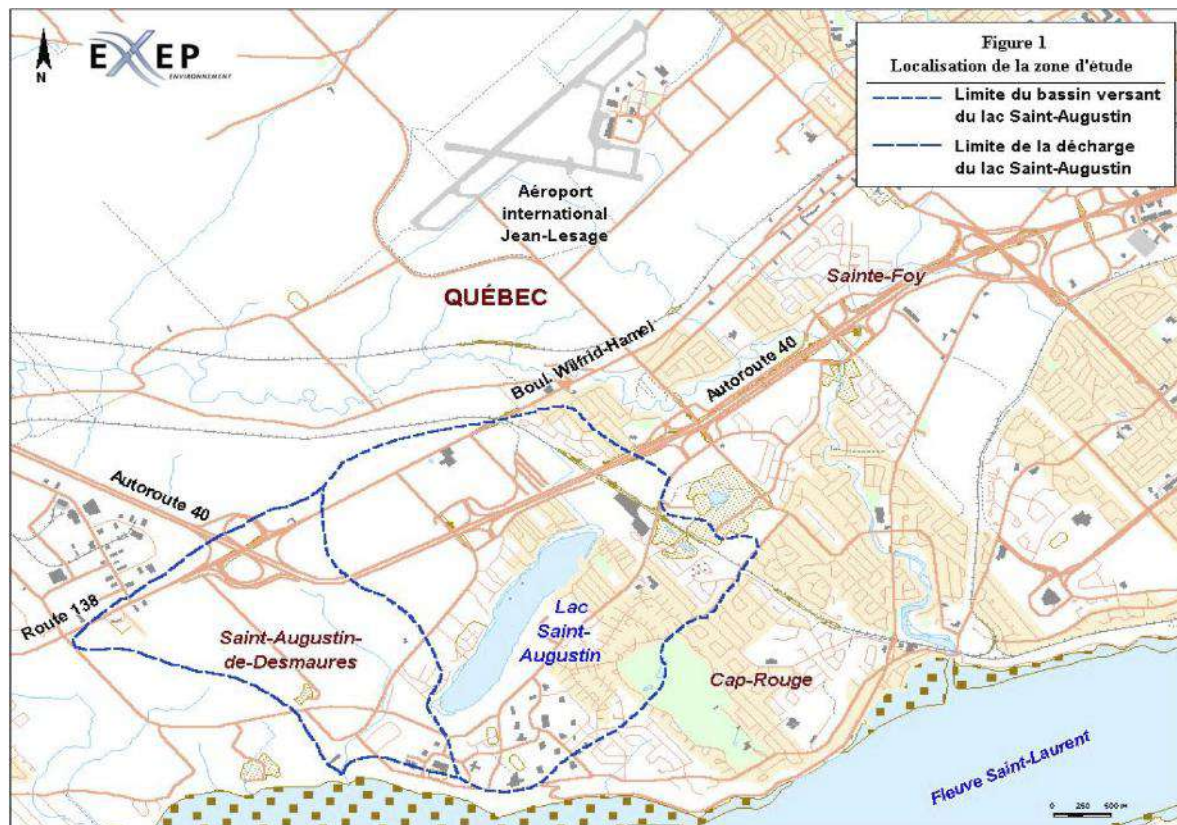


Figure 1 - Localisation et limites du bassin versant et de la décharge du lac Saint-Augustin.

Source : Sylvain Arsenault, Genivar, 2009.

Le lac Saint-Augustin a pour dimensions maximales 2,1 km en longueur et 300 m en largeur. Le bassin versant du lac couvre une superficie d'environ 7,6 km², dont 8,8 % (0,7 km²) est occupé par le lac (Roberge, Pienitz, et Arsenault, 2002). Il est considéré comme un lac peu profond (moyenne de 3,5 m). Bien qu'il ait deux tributaires, il est principalement alimenté par les eaux souterraines et le taux de renouvellement est estimé à 2 fois par année (Galvez-Cloutier *et al.*, 2003 ; Galvez-Cloutier, 2010).

1.1.2 Contexte historique

L'arrivée des colons sur le nouveau continent a permis à de nombreuses activités anthropiques de se développer dans le bassin versant du lac. C'est principalement au cours du XX^{ème} siècle que le bassin versant a subi le plus de changement et que le lac en a été le plus affecté (Figure 2). On observe qu'une déforestation massive aux abords du lac s'est opérée entre 1937 et 1953 pour laisser place à des habitations. Entre 1953 et 1987 cette urbanisation s'est accentuée (Figure 2).

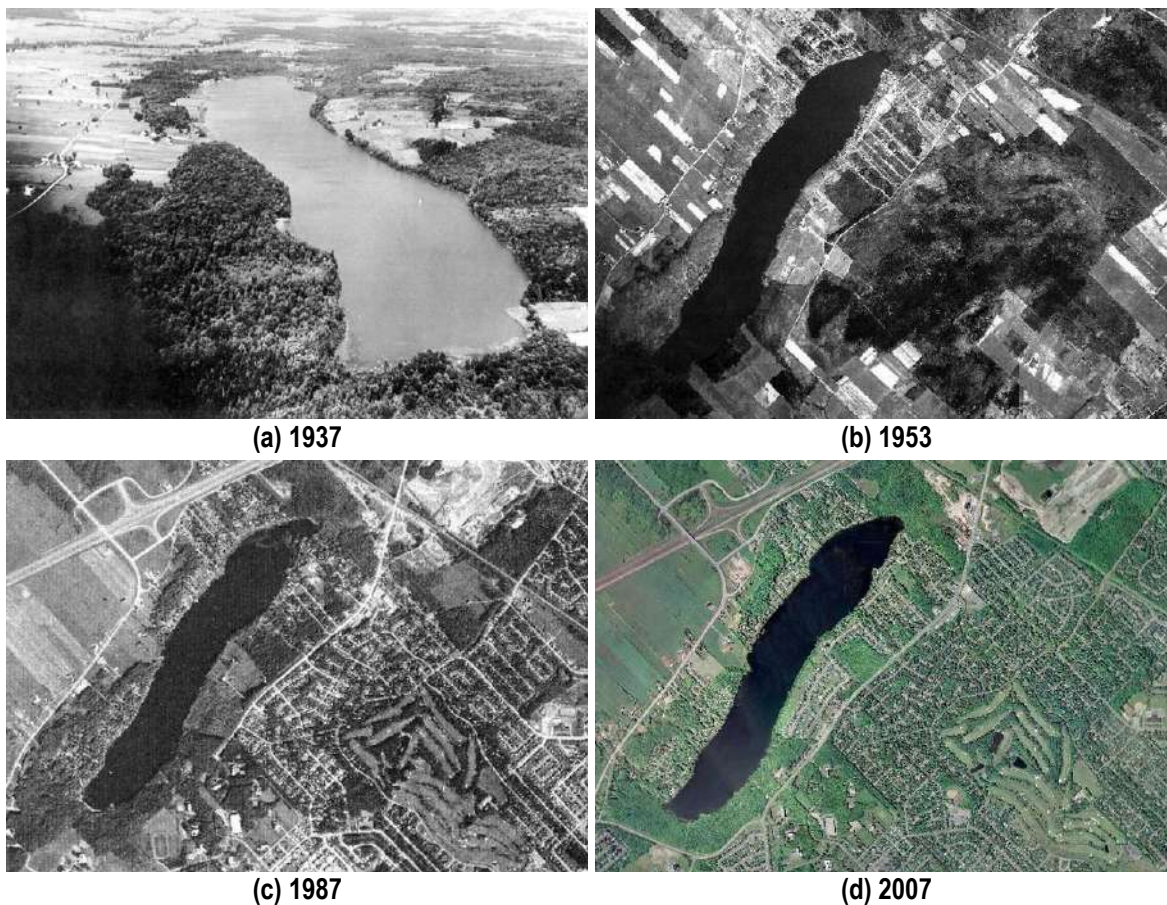


Figure 2 - Évolution de l'occupation du territoire entre 1937 et 2007 autour du lac Saint-Augustin.
Sources : (a), (b) et (c) Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources ; (d) Google Earth.

Dès le début du XX^{ème} siècle, le développement agricole a entamé la dégradation de l'état de santé du lac, en raison de l'utilisation d'engrais riches en phosphore. Puis, l'urbanisation, avec des installations septiques individuelles mal entretenues d'habitations et de chalets non reliés au réseau d'égouts, avec des mauvais raccordements et avec des engrais à usage résidentiel, a apporté davantage de nutriments (Constantin, 2013). La construction en 1974 de l'autoroute 40 (appelée Félix-Leclerc) crée d'autres sources de pollution qui, liées aux véhicules et aux sels de déglacage, viennent s'ajouter à celles déjà existantes (Figure 3). Les pollutions se multiplient avec l'apport d'hydrocarbures, de métaux lourds, d'huiles, de graisses et de sels de voirie. On note également que cette pollution du lac par des sources externes a généré une contamination des sédiments au fond du lac, de sorte qu'aujourd'hui, à ces apports externes s'ajoute une source de pollution interne (Constantin, 2013).



Figure 3 - Autoroute 40 (en rouge).

Source : Google Earth 2014.

1.1.3 Qualité des eaux du lac

Le malheureux constat qui a été fait sur l'état du lac au début du XXI^{ème} siècle est une hyper-eutrophisation due à ce développement anthropique ainsi qu'à une quasi absence de mesures pour pallier à ces conséquences néfastes.

En effet, le lac progresse vers un état d'eutrophisation extrême (Roberge, Pienitz, et Arsenault, 2002). De plus, de fortes conductivités électriques (entre 700 et 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) pour les eaux de surface ont été enregistrées (Galvez-Cloutier, 2010), générées par les fortes concentrations en sels en provenance de l'A40. Des espèces d'algues d'eau salée sont même maintenant présentes dans ce lac (Pienitz, Roberge, et Vincent, 2006). Les métaux lourds, principalement le cadmium, le nickel et le plomb, ont également été retrouvés dans les sédiments du lac Saint-Augustin (Brin, 2007). Cette mauvaise qualité de l'eau a eu pour conséquence de limiter grandement les activités récréatives des riverains (Pienitz, Roberge, et Vincent, 2006).

1.2 Problématique

Même si aujourd'hui il existe des mesures de prévention mises en place pour limiter la pollution par l'agriculture et la villégiature, les eaux de ruissellement de l'A40 restent toujours une source de pollution majeure pour le lac.

1.2.1 Projet du lac Saint-Augustin

1.2.1.1 Vers une réhabilitation

Des études de réhabilitation, notamment en ce qui a trait aux sédiments, ont été apportées dans le but de redonner aux riverains une qualité d'eau acceptable pour retrouver leurs activités (Soumis-Dugas *et al.*, 2009). Le conseil municipal de Saint-Augustin-de-Desmaures s'est ainsi engagé dans la restauration du lac par le biais d'un programme nommé « La grande corvée » (Pilote, Corbeil, et Arsenault, 2002). Ce programme de restauration visait initialement la gestion du phosphore (Figure 4). Le contrôle de toutes autres sources de pollution notamment celle de l'autoroute 40 et des terrains agricoles ont complété ce programme ultérieurement (Galvez-Cloutier, Leroueil, et Pérez-Arzola, 2006).

La population intervenant dans le bassin versant de ce lac a pris conscience du phénomène et a déjà permis de réduire la pollution à la source. Une mise aux normes des fosses septiques a eu lieu, réduisant l'apport de coliformes fécaux. Le phosphore a été réduit de façon importante dans la partie urbaine du bassin mais il reste malheureusement un apport conséquent d'intrants dans la partie agricole (Galvez-Cloutier, 2010). Des expériences in situ ont été menées afin de remédier au problème du phosphore déjà présent dans les sédiments. Le dragage mécanique et le recouvrement de calcite et d'alun ont été envisagés pour le lac et ont fait l'objet de précédentes études (Bourget, 2011 ; Laliberté, 2012 ; Constantin, 2013).

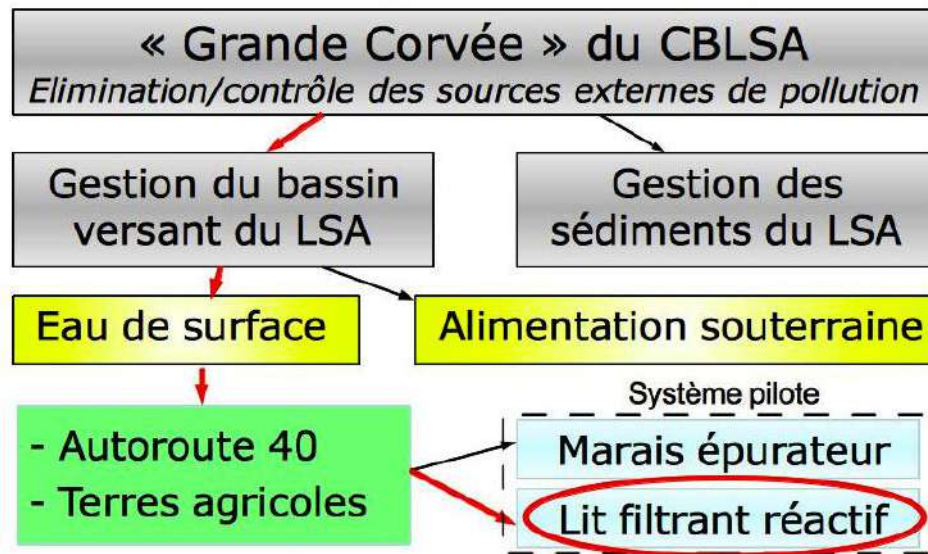


Figure 4 - La grande corvée.

Concernant les sels, c'est le système de viabilité hivernale qui est directement mis en cause. Cependant, il est difficile à l'heure actuelle d'arrêter, voire même de réduire, l'épandage de sel de voirie. L'A40 est la principale source de pollution en sels. Les eaux de ses fossés montrent une concentration en chlorure de plus de 10 000 mg/L et de sodium d'environ 500 mg/L (Galvez-Cloutier, 2010). Étant donné qu'on ne peut pas limiter la pollution à la source, il a donc été choisi une solution corrective à ce problème permettant de traiter les eaux de ruissellement en provenance de l'autoroute.

C'est dans ce cadre là qu'un modèle de gestion du ruissellement routier a été construit et a été soumis à l'étude. La solution développée pour limiter en amont du lac les impacts liés aux sels de déglacages et à l'apport de phosphore (toujours issu de l'agriculture intensive) est l'implantation d'un projet pilote de recherche composé de trois éléments : un bassin de rétention (BR), un lit filtrant actif (LFA) et un marais épurateur construit et adapté (MECA).

1.2.1.2 Système pilote de terrain

Le système pilote est un dispositif comprenant les 3 unités citées précédemment (BR, LFA et MECA). Ce système a pour but d'étudier l'efficacité de ces 3 unités pour permettre de tirer des conclusions permettant son éventuelle amélioration et aussi la construction d'autres systèmes de traitement (cette maîtrise traite uniquement de l'étude du BR et du LFA, l'étude du MECA faisant l'objet d'une autre maîtrise).

L'unité pilote construite en 2011 traite une partie de la surface du bassin versant du lac Saint-Augustin où se trouve une portion de l'A40 (Figure 5). Les eaux de ruissellements correspondent à une surface de 340 000 m² pour une longueur de portion d'autoroute de 330 m.

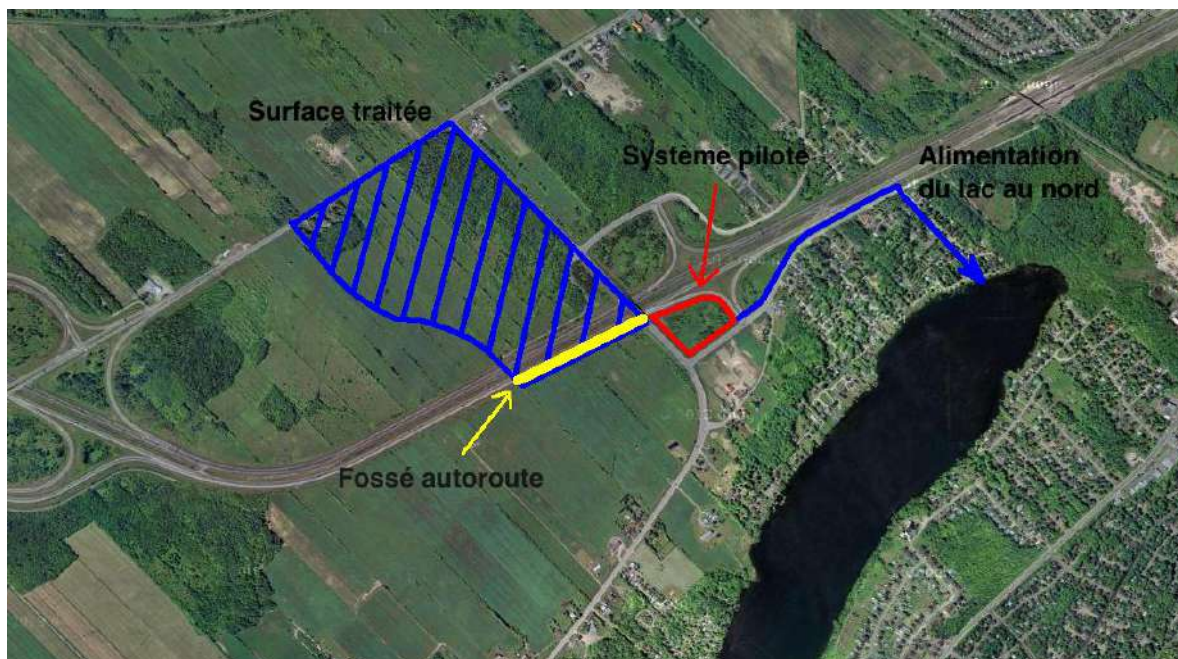


Figure 5 - Situation géographique du système pilote et de la surface traitée.

Source : Google Earth 2014.

Bassin de rétention

Le bassin de rétention (ou bassin de décantation, bassin de sédimentation, bassin d'homogénéisation) a une surface de 340 m² et un volume de 880 m³. Il peut accumuler l'eau la pluie de récurrence de 2 mois, soit 80 % du volume des pluies des mois printaniers (eaux riches en sels) (Galvez-Cloutier, 2010). Ce bassin sert par définition à l'homogénéisation et à la décantation des particules.

Marais épurateur construit adapté

Le marais épurateur construit adapté (MECA) est peu profond. Il peut contenir 850 m³ et a un rapport longueur/largeur de 5/1. Le temps de rétention se situe entre 12 et 24 h. De plus, il est constitué essentiellement de plantes halophytes adaptées aux milieux salés.

Enfin, la troisième unité composant le système pilote, qui fait le principal objet d'étude de cette maîtrise, est le lit filtrant actif.

1.2.1.3 Lit filtrant actif

Le principe de fonctionnement du lit filtrant est de faire circuler de l'eau de ruissellement décantée à travers un lit granulaire qui possède certaines propriétés chimiques de rétention des contaminants.

Le lit filtrant actif est rempli de roche calcaire (80 % calcite et 20 % dolomite) qui joue le rôle de garniture. La pierre nette de ce mélange est fournie par la Carrière Union LTÉE, dans la ville de Québec. Ce choix de

substrat est avantageux par rapport à son faible coût et surtout à sa disponibilité. C'est également un choix intéressant d'un point de vue limitation des émissions de carbone dues au transport. Le type de granulométrie est la 1/4 pouce, ce qui correspond à des graviers compris entre 5 mm et 10 mm. Cette granulométrie devrait assurer une perméabilité de 10 cm/s pour une porosité de 0,47 (Dessau, 2010).

Du point de vue de la géométrie, le lit filtrant a la forme d'un polyèdre avec deux bases rectangulaires parallèles, dont les deux coupes transversales donnent des trapèzes (Figure 6 et Figure 7). La base inférieure (la plus petite) mesure 27 m de long sur 3 m de large, et la base supérieure mesure 30,6 m de long sur 6,6 m de large. La hauteur entre les deux bases est de 0,6 m. Ceci fait un volume de pierre de 83,6 m³ et un volume des vides de 39,3 m³. La section d'écoulement dans la partie centrale du lit filtrant est de 2,88 m². L'eau s'écoule à travers le lit de calcaire grâce à une différence de hauteur de 0,72 m entre l'entrée (bas de la grille du puisard) et la sortie (bas de la partie enterrée du tuyau de sortie du lit filtrant) (voir Annexe A : Plans du LFA (2010)). La base est parfaitement horizontale ainsi que le haut.

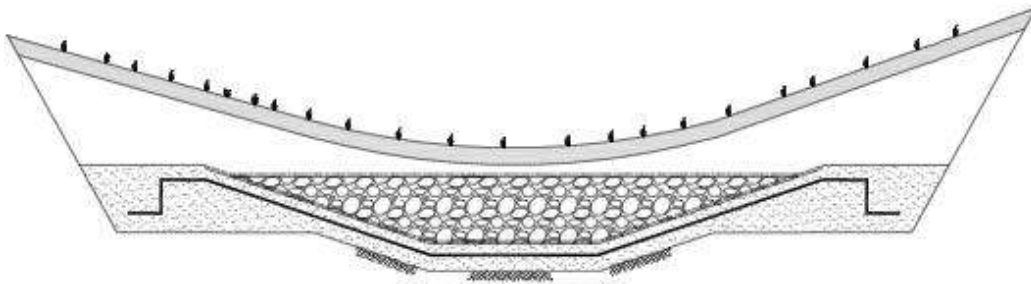


Figure 6 - Lit filtrant : coupe transversale.

Source : Dessau, Annexe A : Plans du LFA (2010)

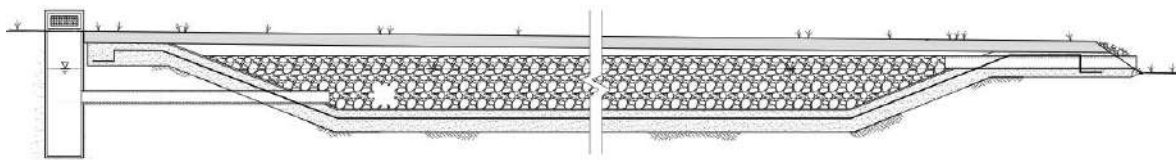


Figure 7 - Lit filtrant : coupe longitudinale

Source : Dessau, Annexe A : Plans du LFA (2010)

Sur les plans, outre la géométrie, il est important de remarquer que le substrat du lit filtrant est totalement isolé de la surface et du reste du sol par un géotextile imperméable (géomembrane de type géotextile texel 7612).



Figure 8 - Entrée du lit filtrant (puisard) et son fossé de trop-plein.



Figure 9 - Sortie du lit filtrant.

1.2.1.4 Fonctionnement du système

Les eaux de ruissellement en provenance de l'A40 sont récoltées dans le fossé pour être ensuite accumulées dans le bassin de sédimentation. Ces eaux sont par la suite acheminées pour une part dans le marais épurateur et pour une autre part dans le lit filtrant avant d'être redirigées vers le lac. Le système possède aussi des vannes qui contrôlent l'ouverture entre le bassin de rétention et le marais, et le bassin de rétention et le lit filtrant. Ceci donne la possibilité de modifier le fonctionnement hydraulique du système pour les tests. D'ailleurs, pendant la période de mi-octobre à mi-avril, le marais n'est pas fonctionnel (pas encore de plantes pour accumuler les polluants), donc la vanne entre le bassin de rétention et le marais est supposée être fermée pour rediriger toutes les eaux vers le lit filtrant. Il existe aussi des passages de trop plein entre le bassin de rétention et le lit filtrant ainsi qu'entre le bassin et le marais en cas de fortes pluies (Figure 10).

L'entrée du lit filtrant est formée par un puisard en béton. Quand celui-ci est plein, l'eau s'écoule par un fossé situé au nord le long du lit filtrant (Figure 8). Les eaux passant par ce fossé se mélangent ensuite avec l'eau filtrée en sortie (Figure 9). Le lit filtrant, ainsi que les autres unités, ont été construits par l'entreprise Martin Labreque inc. selon les plans de Dessau.

Pour le moment le lit filtrant et le marais fonctionnent en parallèle mais il est possible dans les prochaines années qu'ils soient installés en série.

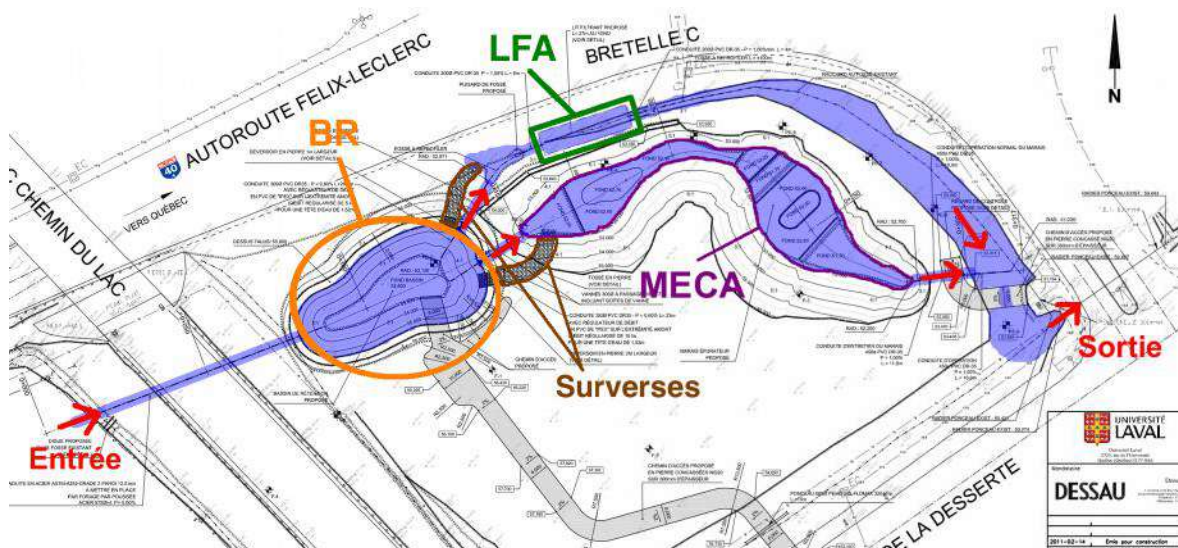


Figure 10 - Système pilote avec ses trois entités (BR, MECA et LFA) ainsi que les sens d'écoulement.

1.2.2 Projet du Massif Central

Dans une volonté de Développement Durable et pour répondre à la politique environnementale de VINCI Autoroutes, Autoroute du Sud de la France (ASF) a fait appel aux services du Professeur Rosa Galvez de

l'Université Laval à Québec afin de transposer un système pilote de traitement des eaux de ruissellement routières chargées en sels de déglacage mis en place au Québec à des conditions françaises.

Ainsi, ASF a mandaté l'Université Laval afin de réaliser un projet d'étude préalable, sur le choix des plantes et des matériaux qui seraient adaptés pour la conception d'un marais épurateur et d'un lit filtrant réactif à un site sur l'A89 en France dans le Massif Central afin de traiter les eaux de ruissellement autoroutières chargées en sels de déglacage.

En vue de la conception du lit filtrant, ASF et l'université Laval ont dans un premier temps réalisé des recherches auprès de carrières et fournisseurs et sélectionné quatre matériaux parmi les plus prometteurs pour faire l'objet de tests approfondis. Ces matériaux sont de la dolomie, de la pouzzolane, de l'urgonien et de l'anthracite. Il a été prévu de faire des essais sur ces quatre matériaux pour déterminer quel substrat a le meilleur potentiel de rétention des sels de déglacage.



Figure 11 - Carte de la France avec le Massif Central et l'autoroute 89 (à gauche) et photo de l'A89 pendant un épisode neigeux en janvier 2013 (à droite). Source : <http://limousin.france3.fr> ; © PHOTOPQR/LA

MONTAGNE/Quentin Reix.

1.3 But et objectifs de la maîtrise

1.3.1 But

Pour le projet de Saint-Augustin, on a vu les origines de la pollution du lac ainsi que les impacts générés par ces sources de pollution : augmentation de la concentration en phosphore, augmentation des concentrations en sels, augmentation de la concentration en matières en suspension, mobilisation des éléments métalliques.

Le but de cette maîtrise est donc d'étudier l'enlèvement par le lit filtrant d'une partie de cette pollution. Pour cela, un suivi des contaminants et d'autres paramètres chimiques caractéristiques est réalisé : phosphore, conductivité, sels composés de sodium et calcium (Na et Ca) et chlorure (Cl). Les paramètres secondaires intéressants sont les métaux traces provenant de la combustion des carburants (Pb, Ni, Cd), les matières en suspension et le pH.

Le projet du Massif Central vise à étudier l'implantation d'une unité filtrante, similaire à celle de Saint-Augustin, pour l'A89 en évaluant la capacité de traitement du chlorure (Cl) et sodium (Na) pour quatre matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien et anthracite).

Ces deux projets s'inscrivent dans un but global qui est de développer un système qui traite les eaux de ruissellement routier et leurs contaminants associés. L'approche utilisée est de 1) se servir d'un site pilote (lac Saint-Augustin) pour évaluer le fonctionnement hydraulique, chimique d'une unité filtrante à échelle nature et 2) d'étudier d'autres matériaux (Massif Central) alternatifs à calcite déjà en utilisation comme garniture qui suggéreraient une meilleure efficacité.

1.3.2 Objectifs

Cette maîtrise est composée autour de quatre axes, les trois premiers concernant le projet Saint-Augustin, et le quatrième celui du Massif Central. Le premier axe est la caractérisation du comportement hydraulique du lit filtrant. Cette caractérisation va de pair avec le deuxième axe qui est la compréhension du procédé chimique ayant lieu dans le lit filtrant, l'objectif étant de comprendre comment le lit filtrant fonctionne à l'échelle nature et quelles conclusions peuvent être tirées concernant son efficacité. Le troisième axe est la modélisation du lit filtrant qui servira à compléter les études sur le terrain, ainsi que des essais sur la capacité d'adsorption de la calcite qui joue le rôle de garniture du lit filtrant. Enfin le quatrième axe est l'étude des capacités d'adsorption des quatre matériaux retenus pour le Massif Central : une dolomie, une pouzzolane, un urgonien et une anthracite). Pour réaliser à bien ces quatre axes, le travail s'est réparti entre des travaux de terrain et essais en laboratoire (Figure 12).



Figure 12 - Système pilote (à gauche) et laboratoire d'analyse environnemental de l'Université Laval (à droite).

1.4 Organisation du mémoire

Ce mémoire comporte cinq chapitres décrits exhaustivement ci-après :

Chapitre I : Ce chapitre donne le contexte de la recherche, l'origine du projet, la problématique de l'étude du lit filtrant ainsi que les objectifs visés pour mener à bien cette maîtrise.

Chapitre II : Le second chapitre présente les connaissances nécessaires à la réalisation de cette maîtrise ainsi que les précédentes études réalisées pour la construction de ce projet.

Chapitre III : La méthodologie concernant le suivi et l'échantillonnage, les méthodes d'analyses et le matériel utilisé sur le terrain ainsi que dans le laboratoire sont présentés dans cette partie.

Chapitre IV : Les résultats sont présentés et interprétés dans cette partie. Ces résultats portent sur le suivi sur le terrain reliant la qualité de l'eau et les mesures hydrauliques, les résultats de la modélisation du lit filtrant et les différentes études réalisées sur les matériaux en laboratoire.

Chapitre V : Cette dernière section présente les conclusions et les recommandations issues de ce projet.

2 État des connaissances

2.1 Pollution routière au Québec et partout au Canada

L'épandage des sels de déglacage sur le réseau routier contribue à la pollution des bassins versants avec le chlorure, le sodium et le calcium. D'autres contaminants apportés en faible concentration sont aussi amenés par cette voie là, tel que le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium, provenant des automobiles. Au lac Saint-Augustin, on retrouve aussi des terrains agricoles qui sont responsables d'une partie de la pollution en phosphore. Les fortes concentrations en sels de déglacage favorisent la mise en solution de ces contaminants, et ceux-ci se retrouvent donc à l'état de traces dans les eaux (métaux et phosphore) (Environnement Canada, 1999 ; Galvez-Cloutier, Leroueil, et Pérez-Arzola, 2006 ; Morteau, 2011). Ceci amène un niveau de contamination des eaux des fossés des routes bien supérieur aux seuils admissibles pour la prévention de la contamination (eau et organismes aquatiques) (MDDEFP, 2014) (Tableau 1).

*Tableau 1 - Qualité des eaux des fossés de l'A40 avant la construction du système pilote.
Sources : (1) Galvez-Cloutier, 2010 ; (2) MDDEFP, 2014.*

Paramètre	Unité	Eau des fossés ¹	Seuil admissible ²
Phosphore total	µg/L	100 - 400	-
Phosphore soluble	µg/L		20
Chlorure	mg/L	10 - 10 000	250
Sodium	mg/L	10 - 500	200
Calcium	mg/L		-
Conductivité spécifique	MS/cm	4380	<i>non mentionné</i>
ETM	µg/L	Quelques mg/L de Pb, Cu, Zn	10 (Pb) 1000 (Cu) 5000 (Zn) 70 (Ni) ; 5 (Cd)
pH	-	7 - 8	6,5 – 8,5

Les teneurs plus faibles en chlorure dans les eaux souterraines indiquent que le ruissellement superficiel est la principale voie de transport de sels vers le lac (Galvez-Cloutier, Leroueil, et Pérez-Arzola, 2006). Ceci renforce l'importance de traiter de manière efficace les eaux de surface alimentant le lac Saint-Augustin à la source.

2.2 Principes et théories

2.2.1 Définition et principe général de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un processus par lequel les molécules d'un effluent liquide ou gazeux viennent se fixer à la surface d'un solide. L'adsorbat est défini comme l'ensemble des espèces chimiques susceptibles d'être adsorbées. L'adsorbant est défini comme la matière solide offrant des sites d'adsorption. Le phénomène dépend de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Il provient à la fois des forces qui peuvent être chimiques ou physiques conduisant respectivement à deux types d'adsorptions :

- Chimisorption ou adsorption chimique, qui résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques covalents ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible modifiant les molécules adsorbées qui peuvent être accumulées sur une seule couche.
- Physisorption ou adsorption physique, au cours de laquelle la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par des forces électrostatiques type dipôles, des liaisons hydrogène ou forces de Van der Waals. Elle est rapide, réversible et se produit à des températures basses, sans modification de la structure des molécules adsorbées.

2.2.2 Cinétique d'adsorption

Le type de liaison entre les molécules et leurs sites d'adsorption, la vitesse de la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, voici les facteurs qui déterminent la cinétique du procédé global d'adsorption (Hendricks, 2011). L'étude de la cinétique permet d'évaluer le temps au bout duquel la réaction d'adsorption atteint l'équilibre (saturation de l'ensemble des sites).

Le déplacement de l'adsorbat vers l'adsorbant est sujet à deux phénomènes physico-chimiques : l'advection et la diffusion. Ce type d'expérience se fait dans des conditions de mélange continu dans des béchers. L'adsorbant situé dans le bécher est baigné dans un soluté contenant l'adsorbat maintenu en mouvement permanent. Ceci donne une importance prépondérante au transport par diffusion.

Des modèles ont été développés pour traduire la cinétique globale du procédé d'adsorption qui résulte de l'ensemble des facteurs limitants (transport de l'adsorbat vers l'adsorbant et cinétique de la réaction d'adsorption). Les modèles cinétiques de réaction d'adsorption permettent de connaître l'adsorption en fonction du temps. Il existe de nombreux modèles cinétiques d'adsorption. Compte tenu du cadre des expériences, le choix s'est porté sur trois modèles cinétiques (Tableau 2) qui font partie des plus employés (Ho, Ng, et McKay, 2000).

Tableau 2 - Modèles employés pour déterminer les cinétiques d'adsorption. Source : Ho, Ng, et McKay, 2000.

	Équation	Solution
Premier ordre	$\frac{dq}{dt} = k_1 q_t$ (1)	$\ln(q_t) = \ln(q_0) - k_1 t$ (2)
Langmuir-Hinshelwood	$\frac{-dC}{dt} = \frac{k_{LH} C}{1 - k_{LH} C}$ (3)	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_{LH} t$ (4)
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$ (5)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ (6)
Avec : q_e : l'adsorption à l'équilibre (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) ; q_t : l'adsorption au temps t (mg d'adsorbat/g d'adsorbant) ; k_1 : constante de sorption (min^{-1}) ; k_2 : constante de sorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; k_{LH} : constante de sorption ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; C : la concentration à l'instant t (mg/L) ; C_0 : la concentration au temps t = 0 (mg/L).		

Le choix de l'équation cinétique doit être fait à partir des données d'adsorption obtenues dans différentes conditions de température et de pH (Ho, Ng, et McKay, 2000).

2.2.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les isothermes d'adsorption correspondent à l'équilibre entre les concentrations adsorbées et celles restées en solution après un temps de contact supposé infini et à température constante. Elles permettent de déterminer le comportement de la réaction d'adsorption sous différentes conditions chimiques et physiques.

En pratique, les essais d'isothermes consistent à mettre en présence une masse d'adsorbant fixe avec une concentration d'adsorbat variable, dans un volume fixe, et d'étudier l'évolution de l'adsorption. Après un temps qui correspond à l'équilibre de la concentration adsorbée, la solution dans chaque bécher est échantillonnée pour mesurer la concentration en adsorbat restante. Les isothermes permettent de déterminer :

- Le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant par le soluté ;
- Le type d'adsorption pouvant se produire ;
- Et de choisir l'adsorbant adapté à la rétention d'un adsorbat donné.

On distingue quatre classes principales d'isothermes qui sont : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) (Giles, Smith, et Huitson, 1974) (Figure 13).

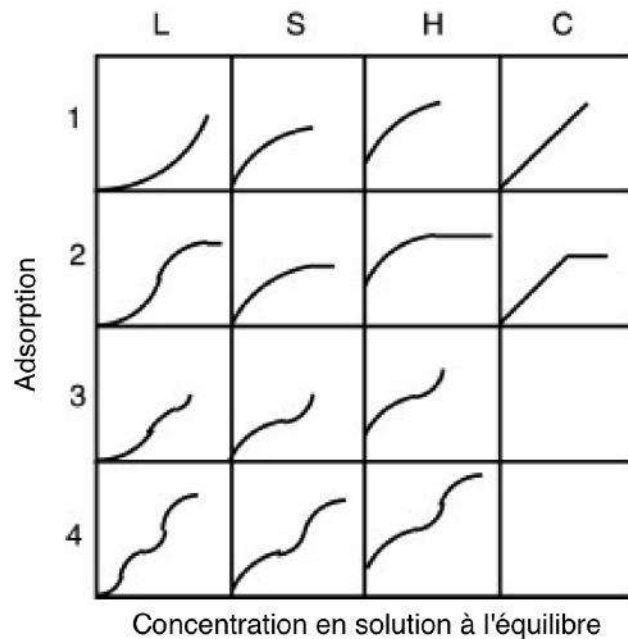


Figure 13 - Différents types d'isothermes. Source : Myers, 1999.

Il existe plusieurs lois proposées pour modéliser les isothermes d'adsorption. Les deux modèles qui sont les plus utilisés sont présentés dans les sections suivantes.

2.2.3.1 Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, le contaminant se répartit linéairement entre la solution et la surface d'adsorption. Il se caractérise par une adsorption en sites localisés (Freundlich, 1926). L'énergie de liaison décroît avec la saturation de surface. Il est représenté par une équation à deux paramètres (n et K_f) (Tableau 3).

Tableau 3 - Équation générale de Freundlich.

Équation de l'adsorption	Équation linéarisée
$q_e = \frac{X}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$ (7)	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$ (8)
Avec : q_e : l'adsorption à l'équilibre (g d'adsorbat/g d'adsorbant) ; X : masse du soluté adsorbé dans la phase solide (g) ; m : masse de l'adsorbant (g) ; C_e : concentration du soluté resté en solution à l'équilibre (g/L) ; K_f : coefficient d'adsorption de Freundlich (Lⁿ/gⁿ) ; n : coefficient empirique.	

2.2.3.2 Modèle de Langmuir

Langmuir développa un modèle en 1918 pour modéliser l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène (Langmuir, 1918). Il repose sur plusieurs hypothèses quand celui-ci est employé pour modéliser l'adsorption d'un soluté sur un solide :

- Le nombre de sites d'adsorption est saturé ;
- L'adsorption a lieu sur une seule couche ;
- La chaleur dégagée par l'adsorption est indépendante de la quantité adsorbée ;
- Une molécule adsorbée occupe un seul site d'adsorption.

Ce modèle décrit la plupart des réactions d'adsorption et permet de calculer la quantité de soluté maximale (q_m) adsorbée ainsi que la constante d'adsorption (K). La constante d'adsorption ou d'affinité traduit l'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant (Tableau 4).

Tableau 4 - Équation générale de Langmuir.

Équation de l'adsorption	Équation linéarisée
$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (9)$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$
Avec : q_e : l'adsorption à l'équilibre (g d'adsorbat/g d'adsorbant) ; X : masse du soluté adsorbé dans la phase solide (g) ; m : masse de l'adsorbant (g) ; C_e : concentration du soluté resté en solution à l'équilibre (g/L) ; K : coefficient de saturation de Langmuir (L/g) ; q_m : capacité maximale d'adsorption (g d'adsorbat/g d'adsorbant).	

2.2.4 Essais en colonne

L'adsorbant est placé dans une colonne d'ordinaire verticale, et est utilisé comme lit fixe. La colonne est traversée par un flux ascendant ou descendant d'un liquide (ou d'un gaz) chargé en soluté à traiter. La concentration du soluté en sortie de colonne diminue selon les propriétés d'adsorption déterminées grâce aux essais de cinétique et d'isothermes. Au fur et à mesure que le fluide s'écoule à travers la colonne, il s'opère une saturation successive des sites d'adsorption de l'adsorbant. L'adsorbant situé plus en avant dans la

colonne est sollicitée. La limite entre la zone saturée et celle non saturée est appelée front d'adsorption. Plus le front d'adsorption avance, plus la concentration en sortie revient progressivement jusqu'à la concentration en entrée, marquant dans ce cas la saturation totale de la colonne. La courbe de perçage correspond à l'évolution de la concentration en sortie du lit fixe (Figure 14).

L'analyse à différents intervalles de temps de l'eau traitée qui ressort de la colonne donne ainsi l'évolution des contaminants en fonction du temps et permet de caractériser ainsi le comportement dynamique de l'adsorbat.

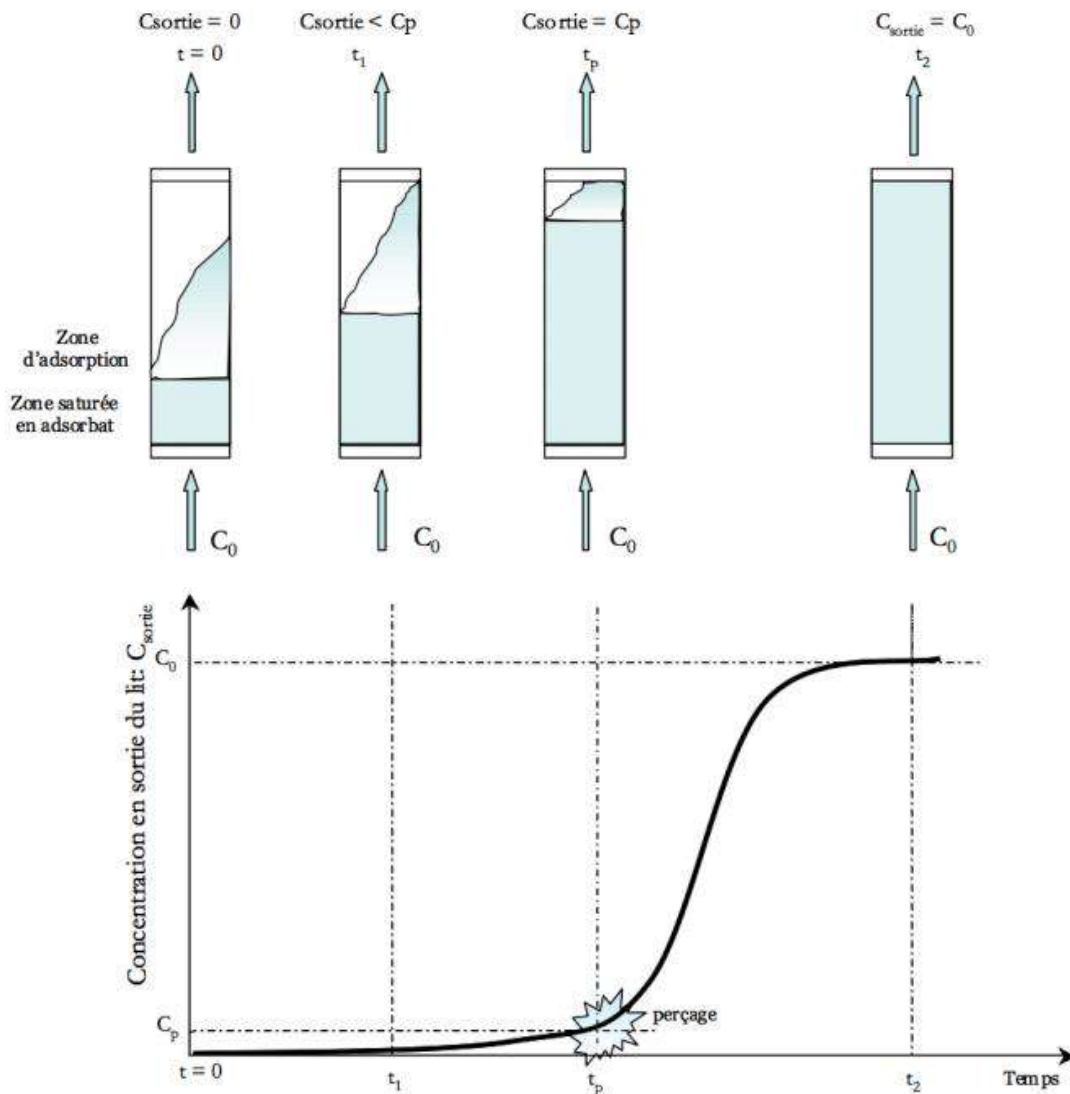


Figure 14 - Exemple de courbe de percée avec schématisation de l'état de saturation de la colonne.

2.3 Études précédentes

2.3.1 Composition de la calcite

L'analyse minéralogique de la composition de la calcite qui a été utilisée pour la conception du lit filtrant a été effectuée et les résultats sont présentés dans le Tableau 5 (LVM inc., 2011).

Tableau 5 - Composition de la calcite du lit filtrant : diffractométrie de rayon X. Source : LVM inc., 2011.

	Phase minérale (%)
CaCO ₃ -calcite	76,68
Ca,Mg(CO ₃) ₂ -dolomite	2,96
SiO ₂ -quartz	14,82
feldspath	1,38
minéraux gonflants (altérations)	2,96
Fe ₂ O ₃ -hématite	1,19

Le matériau utilisé pour la construction du lit filtrant contient environ 77 % de calcite, et près de 3 % de dolomite et 15 % de quartz. Ceci montre que c'est un matériau carbonaté bien adapté à l'adsorption des contaminants. Une analyse chimique approfondie des matériaux résiduels a été faite (Tableau 6) (Dominguez, 2005).

Tableau 6 - Analyse chimique de la roche calcaire. Source : Dominguez, 2005.

Concentration mg contaminant/kg matériau				
P (extractible au NaHCO ₃)	Cd	Cu	Pb	Zn
6,1	2,0	7,5	40,5	11,5

Les concentrations en métaux étant significatives, une deuxième analyse sur le relargage potentiel des métaux soumis à des lavages acides a été effectuée (Dominguez, 2005). Les résultats trouvés ont montré que les métaux lourds attachés à la roche calcaire sont peu solubles aux conditions acides.

2.3.2 Etudes sur la calcite

2.3.2.1 Utilisation de la calcite comme couche de recouvrement pour l'isolement des sédiments contaminés du lac Saint-Augustin (Dominguez, 2005)

Pour évaluer le potentiel d'adsorption du phosphore et des métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) de la calcite de la carrière Union LTÉE en vue d'une utilisation pour un recouvrement des sédiments du lac Saint-Augustin, des

essais en colonnes ont été réalisés. Une couche de sédiment du lac Saint-Augustin a été placée dans une colonne, par dessus un géotextile puis une couche de 1 cm de calcite granulaire (0,1 - 10 mm). Cette calcite granulaire a une taille moyenne de 2,5 mm et seulement 5 % des granulats ont une taille supérieure à 5 mm. De l'eau du lac a circulé dans cette colonne (écoulement vertical de bas en haut) et les concentrations en phosphore et métaux lourds dans l'eau ont été analysées en entrée et en sortie ainsi que dans les sédiments et dans la calcite après expérience (la composition de ces deux derniers matériaux ayant été déterminée précédemment). Après analyse, il semble difficile de conclure sur la capacité de la calcite à adsorber les métaux lourds car l'eau utilisée pour l'expérience n'en contenait qu'une faible quantité. Par contre, il est noté que la calcite retient du phosphore, car les concentrations finales relevées sont comprises entre 20 et 60 mg P / kg calcite (concentration initiale dans la roche de 6,1 mg P / kg calcite (Tableau 6)). La calcite a donc bien un pouvoir de rétention du phosphore et la roche calcaire peut être employée comme barrière chimique de rétention des polluants (Dominguez, 2005).

2.3.2.2 Évaluation de la performance en essais en colonnes d'un recouvrement actif pour contrer l'eutrophisation du lac Saint-Augustin (Parant, 2007)

L'étude du potentiel de la méthode de recouvrement actif par de la calcite a été poursuivie dans des essais en colonnes de grandes tailles (3 m). Ces colonnes contenaient une couche de sédiment suivi d'une couche de 15 cm de calcite granulaire (0,1 - 10 mm, la même que celle utilisée par Dominguez) et 15 cm de sable (pour protéger et maintenir la calcite en place) (Parant, 2007). De la même manière que dans les essais de Dominguez, de l'eau a circulé de bas en haut dans les colonnes avec une certaine charge hydraulique appliquée pour voir le potentiel d'adsorption des différentes couches. Les expériences ont montré que la calcite possède un bon potentiel d'adsorption du phosphore, avec un maximum mesuré de 317 mg P / kg calcite (pour une vitesse du passage du flux de $2,2 \cdot 10^{-7}$ m/s). La valeur d'adsorption dépend du débit appliqué dans la colonne, aussi il est possible d'atteindre des valeurs plus importantes avec des vitesses de passage plus faibles (Parant, 2007). Concernant l'adsorption des ETM, seule l'adsorption du zinc (Zn) a pu être démontrée (5,75 mg Zn / kg), les autres métaux étant en concentrations trop faibles pour conclure.

Le pouvoir alcalin de la calcite a également été démontré, en particulier sur la calcite fine (> 2 mm). Il a aussi été noté que la calcite favorise la précipitation des floccs en jouant un rôle de flocculant (Parant, 2007).

2.3.2.3 Recherche d'un matériau pour la construction du lit filtrant (Morteau, 2006)

La calcite a été également étudiée en vue de la recherche d'un matériau pour la construction du lit filtrant (Morteau, 2006). L'objectif de ces recherches était d'évaluer ce matériau sous différentes formes : calcite granulaire (0,1 - 10 mm) et calcite broyée (0,1 μ m). Des essais pour caractériser la surface spécifique et la capacité d'échange cationique ont été entrepris pour évaluer les propriétés d'adsorption et de rétention du sodium, du chlorure et du phosphore. Il a également été réalisé des essais d'isothermes avec les modèles

d'adsorption de Freundlich et de Langmuir (Morteau, 2006). Il a pu être tiré les conclusions suivantes :

Les résultats ont montré que les matériaux testés adsorbent les contaminants dans une plus ou moins grande mesure (Tableau 7). Aucune grande différence significative n'a été constatée entre la calcite broyée et la calcite granulaire. Les données d'adsorption maximales donnent de bonnes efficacités pour le chlorure et le sodium, et moins importantes pour le phosphore.

Tableau 7 - Maximum de rétention pour les essais préliminaires sur la calcite. Source : Morteau, 2006.

	P (mg/g)	Cl (mg/g)	Na (mg/g)
Calcite granulaire (0,1 - 10 mm)	1,91	5,60	4,36
Calcite broyée (0,1 µm)	2,28	4,11	3,42

La conclusion qui a été tirée est que la calcite propose de bonnes caractéristiques d'adsorption des contaminants, quel que soit son état. Cela en fait un matériau avantageux qui la prédispose en tant qu'utilisation du corps granulaire du futur lit filtrant (pour la calcite granulaire). Il a donc été décidé de poursuivre l'étude de ce matériau et notamment de plusieurs granulométries différentes (Morteau, 2011).

2.3.3 Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par marais épurateur construit adapté et lit filtrant réactif (Morteau, 2011)

Des travaux dans la lignée de l'étude sur la calcite ont été poursuivis sous forme d'une thèse sur la conception du lit filtrant (ré)actif (Morteau, 2011). Dans cette étude, l'objectif phare du lit filtrant était d'adsorber le phosphore en priorité. Suite aux conclusions portées dans son essai de maîtrise (Morteau, 2006), le choix a été fait de s'orienter vers la calcite comme corps granulaire étant donné ses bonnes propriétés d'adsorption pour le phosphore. Les essais réalisés dans ses travaux de thèse ont été faits avec des concentrations en phosphore plus faibles que dans ses travaux de maîtrise (de 3 ordres de grandeur) pour étudier l'adsorption du phosphore soluble avec des concentrations souhaitées dans le système pilote (concentration maximale de 25 µg P / L).

Dans sa thèse, Morteau fait l'analyse des différents aspects qui tournent autour de la modélisation du lit filtrant (essai en colonne) et de la calcite. Ainsi, le traitement s'effectuerait aussi bien au niveau particulaire qu'au niveau des contaminants dissous. Les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu sont la sédimentation, la précipitation, l'adsorption, et des réactions de complexation (Fuerhacker *et al.*, 2011). Le matériau permettrait de filtrer également les particules supérieures à 0,45 µm. Il est possible dans certains cas que des biofilms peuvent s'installer sur le matériau diminuant ainsi sa capacité d'adsorption de manière importante,

surtout dans le cas du traitement d'eaux usées (Berg *et al.*, 2005) et d'eaux présentant des teneurs en DBO élevées (qui stimule la croissance du biofilm). Toutefois, les eaux de ruissellement ne contiennent pas beaucoup de bactéries et ceci ne s'appliquerait pas à notre étude.

Pour la conception du lit filtrant, la granulométrie du milieu poreux et la charge hydraulique sont des caractéristiques importantes dans la conception du lit filtrant (Metcalf & Eddy, 2003). Le lit filtrant nécessite également un traitement préliminaire pour retenir les sédiments grossiers. À noter que ce dernier peut également se boucher avec l'accumulation de matière biologique ou de sédiment.

L'étude de Morteau de l'adsorption par la calcite du phosphore fut divisée en deux étapes :

- Étude de l'adsorption de la calcite avec des essais de cinétiques et d'isothermes ;
- Étude de l'adsorption de la calcite avec des essais en colonnes.

Deux granulométries de calcite ont été étudiées : la 2,5 - 5 mm et la 5 - 10 mm. Les résultats tirés de ces expériences, cinétique, isothermes et colonnes, ont montré que la calcite de plus faible granulométrie (2,5 - 5 mm) permet une adsorption plus importante (Figure 15). En ce qui concerne l'adsorption, le rapport entre les deux calcites (en mg P/g de calcite) serait de 3 ordres de grandeur en faveur de la granulométrie 2,5 - 5 mm (Morteau, 2011) (Tableau 8). On constate donc qu'au delà d'une certaine granulométrie (située entre 0,1 et 5 mm) les capacités d'adsorption de la calcite n'augmentent plus, car, comme on l'a vu précédemment, il ne semble pas y avoir de différence entre la calcite non broyée (0,1 - 10 mm) et la calcite broyée (0,1 μ m) (Morteau, 2006), et qu'on obtient une différence significative entre la calcite de faible granulométrie (2,5 - 5 mm) et celle de granulométrie supérieure (5 - 10 mm) (Morteau, 2011). La granulométrie aurait une influence sur deux phénomènes qui sont la solubilisation de la calcite et la surface de contact entre la surface de la calcite et le phosphore. Les essais en colonne démontrent également une augmentation du pourcentage d'enlèvement (64 % contre 40 %) pour un débit plus faible (13,6 et 4,5 mL/min). Ceci permet un temps de contact plus long (3 fois plus long), et donc entraîne un enlèvement maximum plus important (Figure 16).

Tableau 8 - Granulométries déjà étudiées, masses volumiques mesurées, perméabilités mesurées, constantes des isothermes de Freundlich et Langmuir. Source : Morteau, 2011.

Granulométrie de la calcite		Masse volumique	Perméabilité	Freundlich (K_f)	Langmuir (q_m)
Type (po)	(mm)	(g/cm ³)	(m/s)	L/mg	mg P/g calcite
1/8	2,5 - 5	1,41	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,43	1,44
1/4	5 - 10	2,56	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,00045	0,00042

Les isothermes d'adsorption du NaCl par la calcite n'ont pas été déterminées, cependant, une expérience préliminaire avec des concentrations de 1000 et 5000 mg NaCl/L avec de la calcite pour des temps de contact compris entre 1 heure et 3 jours a permis d'obtenir une adsorption statistiquement significative de sodium par la calcite (Morteau, 2011). Les diminutions de concentration iraient de 0 à 28 %. Les résultats concernant le chlorure ne présenteraient cependant pas d'adsorption statistiquement significative (Morteau, 2011).

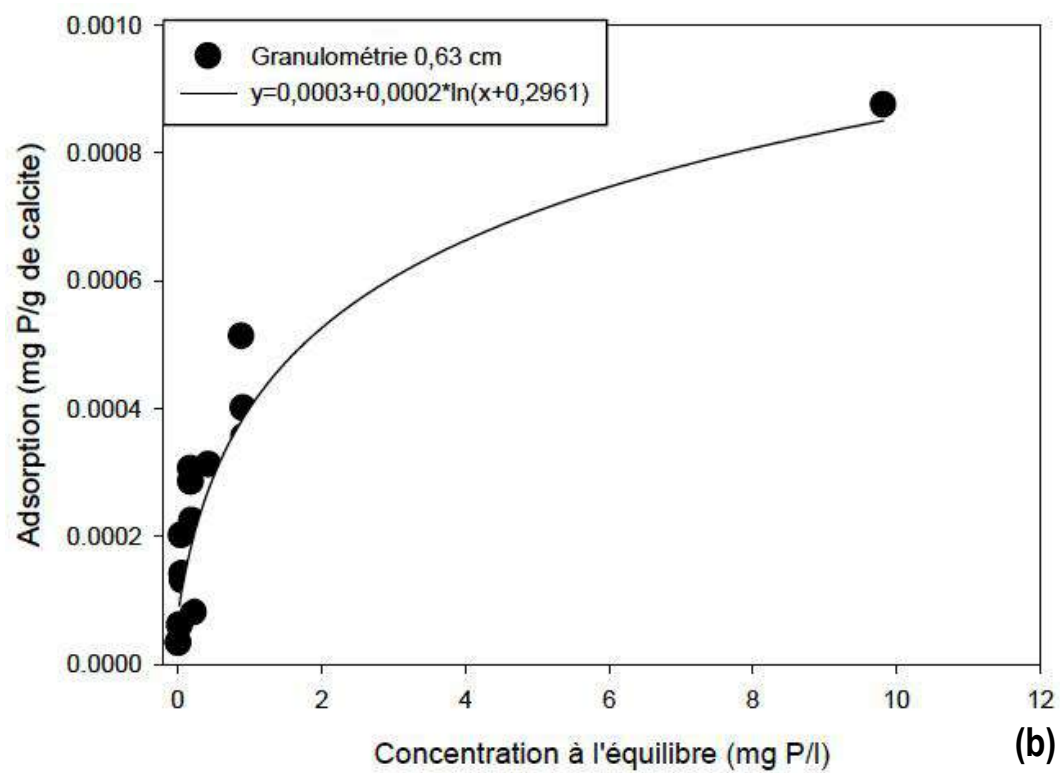
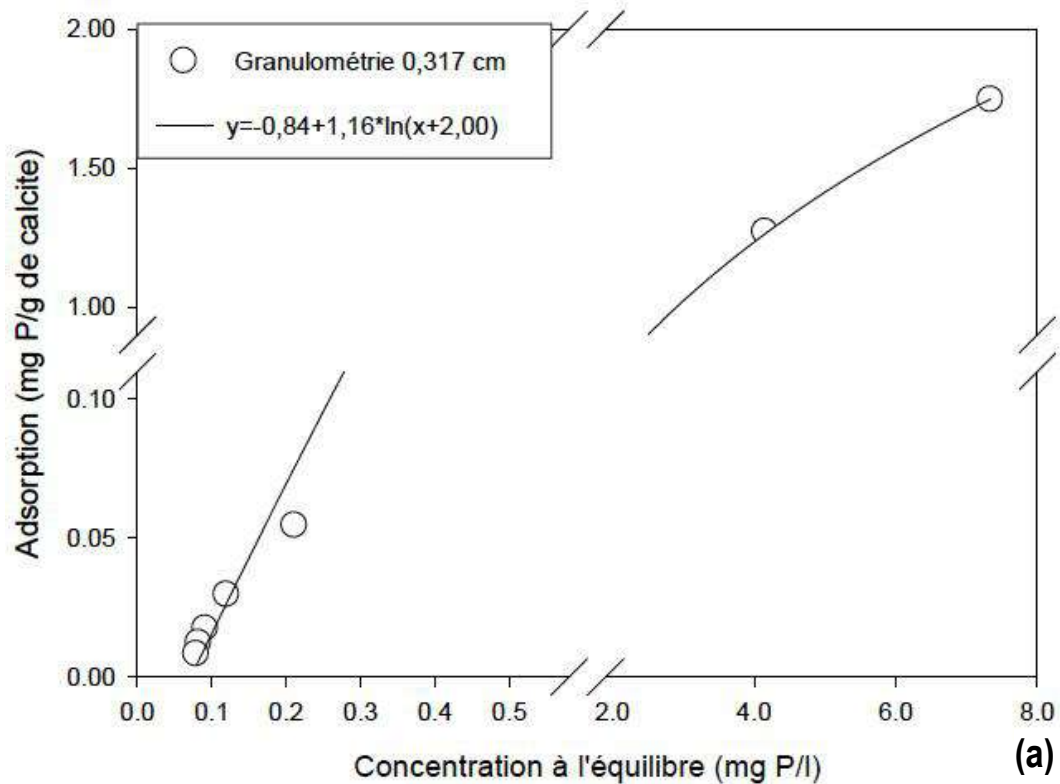


Figure 15 - Isothermes d'adsorption du phosphore pour les calcites de granulométries 2,5 - 5 mm (a) et 5 - 10 mm (b). Source : Morteau, 2011.

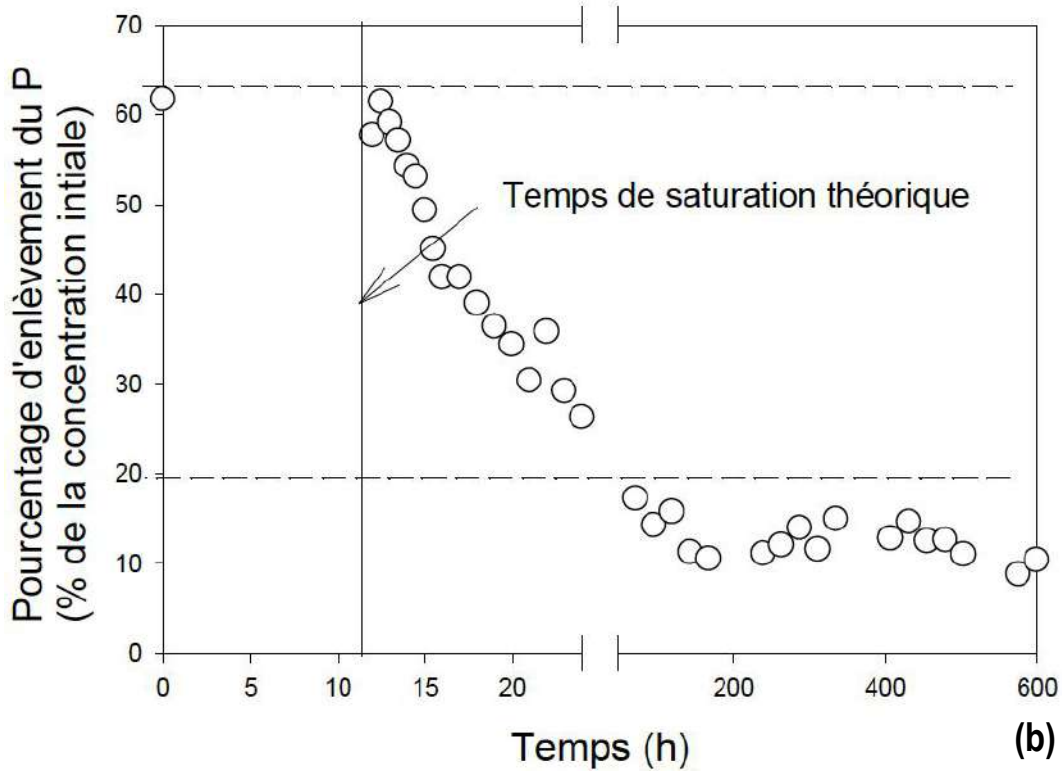
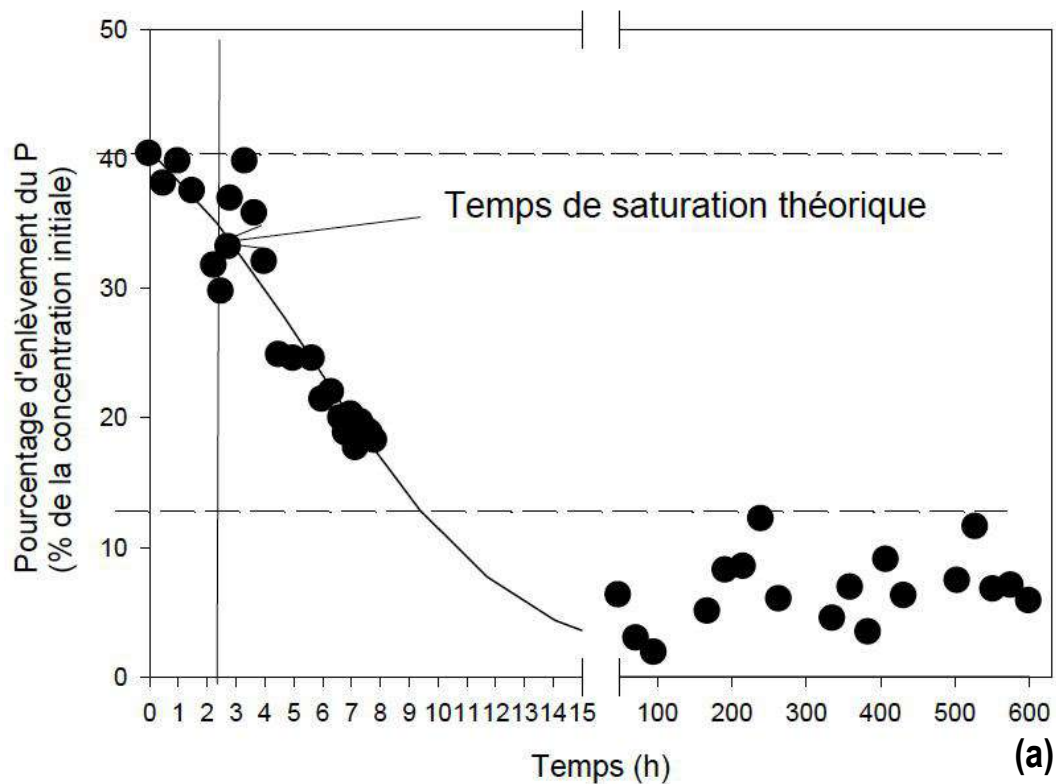


Figure 16 - Pourcentage d'enlèvement du phosphore par la calcite (5 - 10 mm) pour une concentration initiale à 0,1 mg P/L, à 25°C, débit à 13,6 mL/min (a) et 4,5 mL/min (b). Source : Morteau, 2011.

La granulométrie plus faible présente des capacités d'adsorption plus intéressantes pour le phosphore. Néanmoins, pour la conception du lit filtrant il faut également tenir compte de son comportement hydraulique. C'est pour cette raison que le choix de la calcite de granulométrie 5 - 10 mm a été retenu (Morteau, 2011).

Concernant le comportement chimique, la variation du pH a aussi été étudiée. Il s'avère que celui-ci augmente fortement dans les premières minutes de l'expérience. Il redescendrait lentement et de manière continue par la suite (Figure 17).

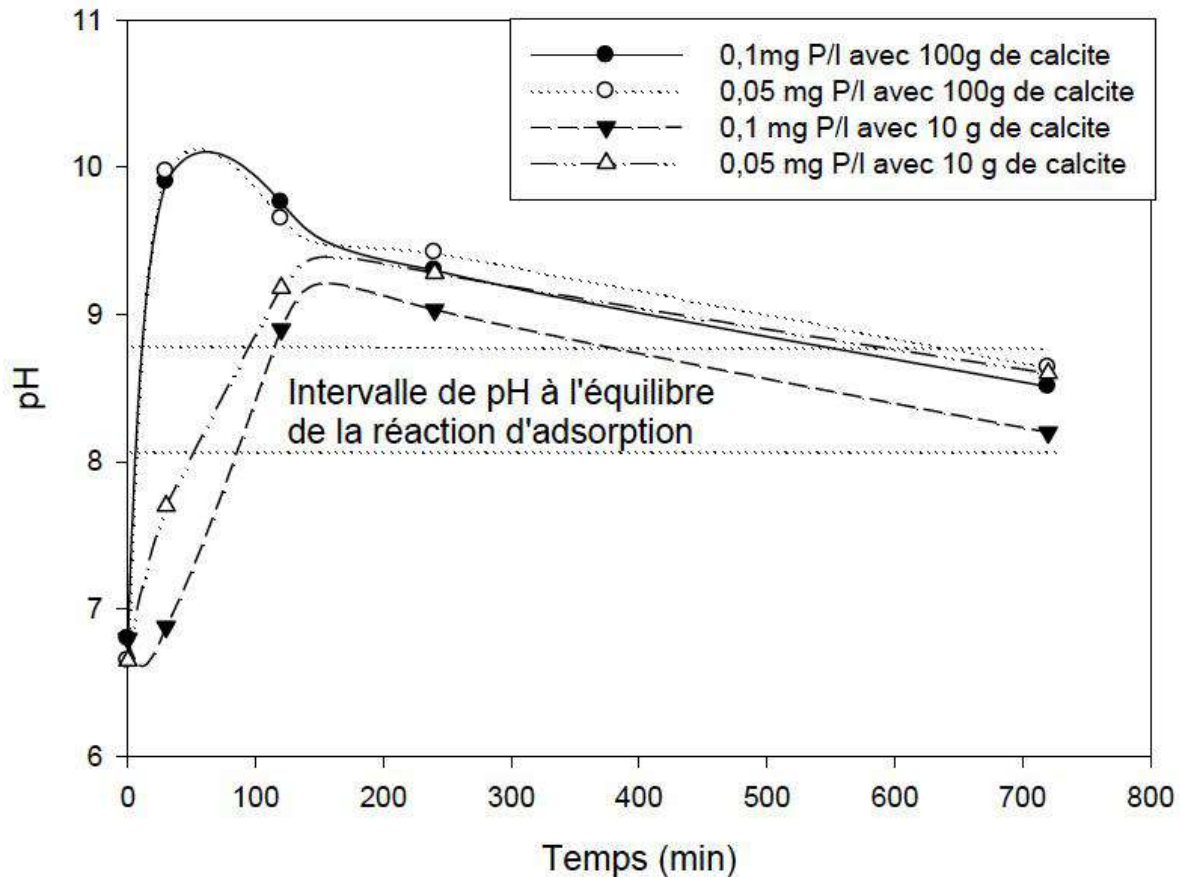


Figure 17 - Évolution du pH lors de l'adsorption du phosphore par la calcite. Source : Morteau, 2011.

Cette augmentation du pH témoigne d'une augmentation dans la solution de carbonate par réaction de la calcite :



Les phosphates sont présents sous différentes formes d'orthophosphates :

- H_3PO_4 : ion trihydrogénophosphate ou acide phosphorique ;
- H_2PO_4^- : ion dihydrogénophosphate ;
- HPO_4^{2-} : ion hydrogénophosphate ;
- PO_4^{3-} : ion phosphate.

Leurs présences par rapport à leurs complexes associés dépendent du pH (Figure 18). Au début de l'expérience, le pH étant compris entre 6,6 et 6,8, on trouve une majorité de H_2PO_4^- et plus faiblement du HPO_4^{2-} (Hinsinger, 2001). La forme la plus acide du phosphate (H_2PO_4^-) va réagir avec les produits formés par la dissolution de la calcite :



La réaction d'adsorption serait donc en partie contrôlée par la formation de Ca-Phosphates solides dans la solution (Berg *et al.*, 2005 ; Karageorgiou, Paschalis, et Anastassakis, 2007). Le Ca s'associe avec le P pour former des molécules Ca-Phosphates, ce qui constitue un procédé de cristallisation et non d'adsorption (Morteau, 2011). Cependant, la calcite dans ce cas sert de « substrat » sur lequel peut se dérouler la cristallisation (Morteau, 2011). L'augmentation de pH au début de l'expérience correspond à la période d'adsorption maximale.

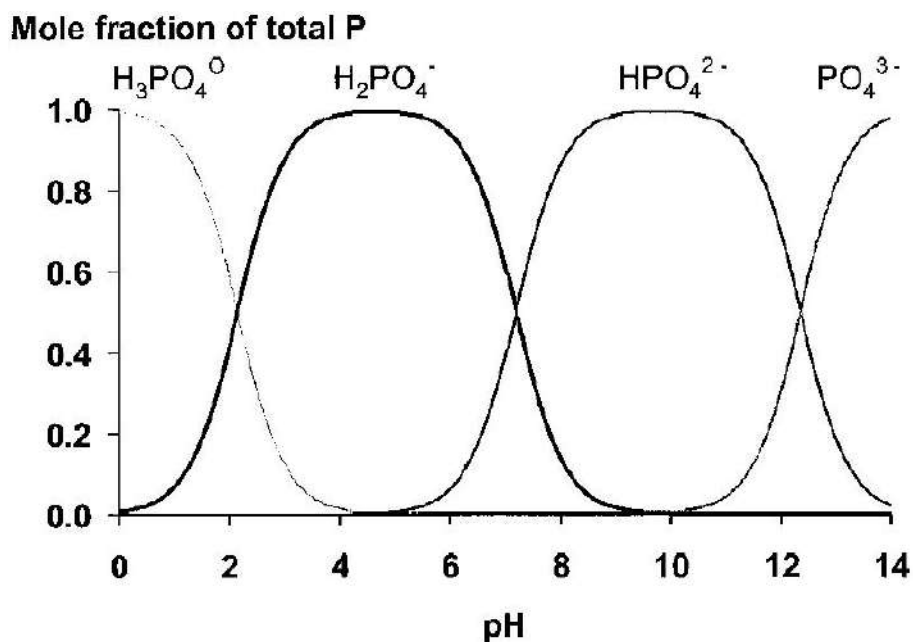


Figure 18 - Différentiation des ions orthophosphates (exprimés en fraction molaire du total de P) en fonction du pH. Source : Hinsinger, 2001.

Concernant l'influence des métaux, il semblerait que dans leur ensemble, l'adsorption de phosphore est plus importante en leur présence. Les métaux présents dans les eaux de ruissellement routier augmenteraient et favoriseraient donc l'adsorption de phosphore (Morteau, 2011). Enfin, les sites potentiels disponibles pour l'adsorption diminueraient avec l'augmentation de la température. La calcite fonctionnerait mieux à basse température, ce qui est idéal par rapport au climat du Québec.

3 Matériels et méthodes

Le travail réalisé se divise en quatre axes : Hydraulique du système, Suivi de la qualité de l'eau, Modélisation en laboratoire pour le projet Saint-Augustin et Matériaux pour le Massif Central pour le projet de ce dernier. Les travaux réalisés dans ces quatre axes se sont répartis entre les travaux de terrain et ceux en laboratoire.

3.1 Hydraulique du système

La caractérisation du comportement hydraulique s'effectue par la mise en place d'instruments et l'utilisation de méthodes pour faire le suivi des débits. Le temps de rétention du lit filtrant ainsi que la charge hydraulique réelle sont également à déterminer.

3.1.1 Débits

Si l'on veut pouvoir effectuer un suivi de l'évolution des contaminants il faut connaître les concentrations mais aussi les débits pour pouvoir faire un bilan de masse :

$$M = C Q \quad (15)$$

Avec :

- M : débit massique (g/s) ;
- C : concentration du contaminant (g/m³) ;
- Q : débit volumique (m³/s).

La première méthode utilisée pour mesurer le débit a été la méthode volumétrique

3.1.1.1 Méthode volumétrique

Cette méthode consiste à recueillir dans un contenant l'eau qui passe par une section du système et à relever le temps de remplissage de ce contenant. Il suffit ensuite de mesurer le volume qui a été prélevé et de faire le ratio volume/temps pour obtenir le débit :

$$Q = \frac{V}{t} \quad (16)$$

Avec :

- Q : débit volumique (mL/s) ;
- V : volume mesuré (mL) ;
- t : temps de remplissage (s).

Cette méthode est très simple par son concept et a l'avantage d'être peu coûteuse et de nécessiter peu de moyens matériels. Lors du début du suivi du système pour l'année 2012, la méthode volumétrique s'est donc

imposée pour faire les premières mesures du débit à la sortie du lit filtrant.

Cependant, cette méthode présente plusieurs désavantages. La principale c'est qu'il n'est possible d'appliquer cette méthode qu'à des endroits où l'on peut récupérer totalement l'eau de la section étudiée. Par exemple, on ne peut pas appliquer cette méthode dans un canal car il est impossible de prélever le volume de toute la section du canal. Les endroits où cette méthode est applicable sont les tuyaux non-immergés dans l'eau car il est possible de placer un récipient en-dessous du tuyau pour récupérer l'eau qui se déverse de celui-ci.

Malheureusement, ce type de cas ne se présente pas souvent dans les écoulements étudiés. Cette méthode n'est seulement applicable qu'à l'entrée du bassin de rétention, à la condition que son niveau d'eau soit faible, et à la sortie du lit filtrant, de manière difficile car le tuyau de sortie de ce dernier est situé à ras de terre, ce qui rend la mesure inconfortable. De plus, avec les eaux qui arrivent du fossé de trop plein, il est d'autant plus difficile de mesurer les eaux qui sortent uniquement du lit filtrant. Le débordement des eaux dépend évidemment des débits mis en jeu dans le système pilote.

De manière générale, il est aussi difficile de réaliser des mesures précises avec cette méthode pour des grands débits car le récipient utilisé se remplit trop rapidement pour un temps trop court. De plus, ce type de méthode ne permet pas de mesurer le débit à l'entrée d'un tuyau. Réaliser un bilan de masse pour le lit filtrant en utilisant uniquement cette méthode est impossible en l'état actuel des choses. Il a donc été décidé d'utiliser des bacs de récupération des eaux ainsi que des déversoirs.

3.1.1.2 Déversoirs

À la fin du mois d'octobre 2012, il a été installé un bac de récupération des eaux en sortie du lit filtrant (Figure 19). L'intérêt de ce bac est de pouvoir récupérer en totalité les eaux qui sortent du lit filtrant, sans inclure les eaux du fossé de trop-plein qui se mélangent directement aux eaux de sortie du lit filtrant. De plus, ce bac permet de pouvoir réaliser plus facilement les échantillonnages ainsi que les mesures régulières (voir section 3.2.1 Échantillonnage) mais également pour les essais de traçage (voir section 3.1.2.4 Essais de traçage). Enfin, ce bac est muni d'un déversoir en V qui permet de mesurer le débit en sortie du lit filtrant.

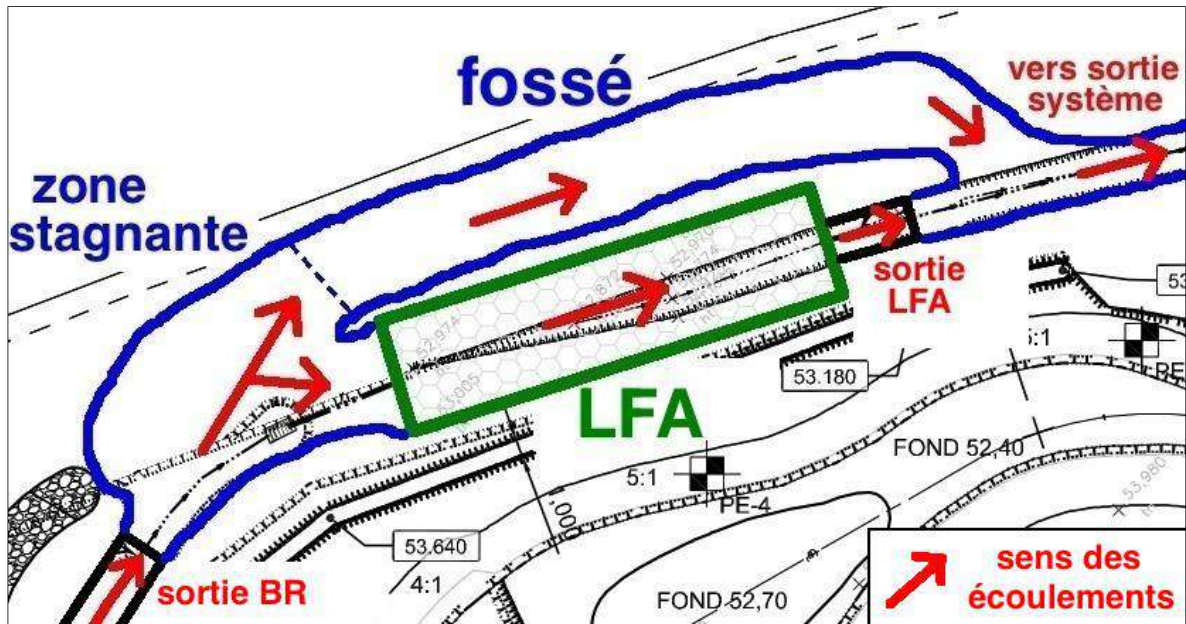


Figure 19 - Schéma de l'écoulement dans le lit filtrant et à ses abords.

Connaissant les dimensions du déversoir, il est possible de déterminer le débit qui passe par l'exutoire avec une relation empirique. Il existe pour cela deux formules : la formule de Kindsvater-Shen et la formule de Gourley (Laveuf, 1990).

Formule de Kindsvater – Shen

La formule de Kindsvater – Shen est la suivante :

$$Q = C_e \frac{8}{15} \sqrt{2} g \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) h^{5/2} \quad (17)$$

Avec :

- Q : débit volumique (m³/s) ;
- C_e : coefficient de débit (nombre sans dimension) : 0,58 < C_e < 0,61 ;
- α : angle formé par les parois de l'échancrure ;
- g : accélération de la pesanteur (m/s²) ;
- h : hauteur mesurée (m).

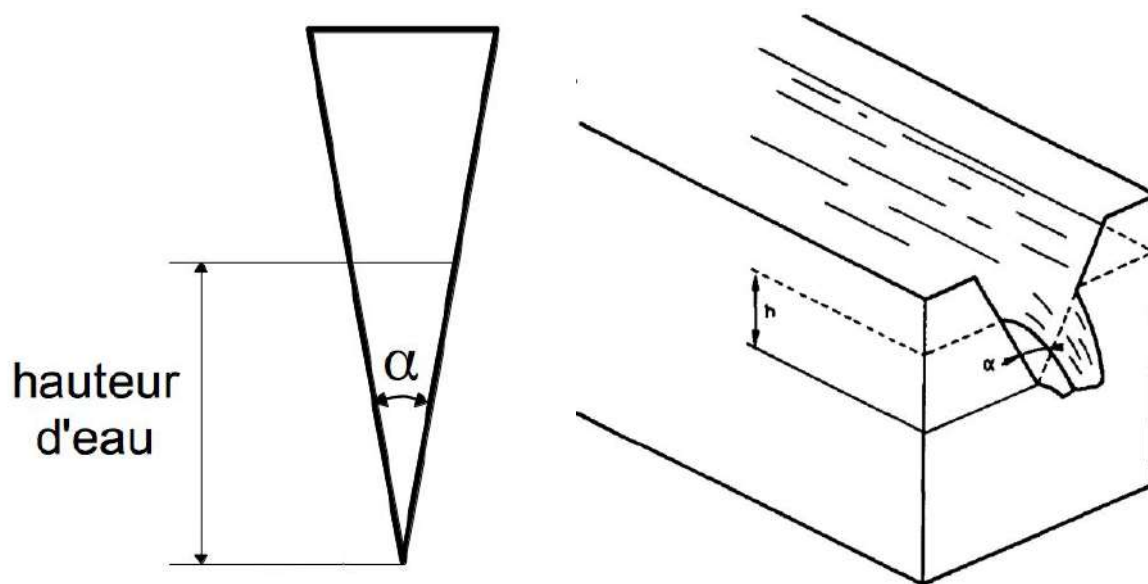


Figure 20 - Déversoir en V.

Formule de Gourley

La formule de Gourley est la suivante :

$$Q = 1,32 \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) h^{2,47} \quad (18)$$

Avec :

- Q : débit volumique (m³/s) ;
- α : angle formé par les parois de l'échancrure ;
- h : hauteur mesurée (m).

Comparaison des deux modèles

Les deux modèles ont été utilisés et comparés pour voir s'il y avait une différence significative entre les deux (Tableau 9).

Tableau 9 - Paramètres choisis pour comparer les modèles des déversoirs.

Kindsvater – Shen	Gourley
$\alpha = 20^\circ$	$\alpha = 20^\circ$
$C_e = 0,6$	

En traçant les courbes de débit en fonction de la hauteur d'eau qui peut être lue sur la règle de mesure (voir Figure 22 pour la position de la règle), on obtient deux courbes qui sont très similaires (Figure 21). Les valeurs calculées à partir des deux modèles commencent à diverger faiblement au delà de 1 L/s (1 % pour 1,5 L/s et 2 % pour 4 L/s). Mais ici, au vu des premières mesures de débit réalisées à la sortie du lit filtrant, les valeurs

sont inférieures. Selon les valeurs du constructeur, le lit filtrant a été dimensionné pour traiter un débit maximal de 7100 mL/s (Dessau, 2010). Or, les premières mesures du débit réalisées à la sortie du lit filtrant donnent une capacité de traitement bien moindre à ce qui est attendu, et les débits maximums mesurés dans le cas de conditions hydrauliques favorables ne dépassent pas 400 mL/s, ce qui correspond à une hauteur sur la règle d'environ 77 mm. Étant donné que la règle permet de lire jusqu'à une graduation de 200 mm, il est possible de réaliser des mesures du débit jusqu'à 4200 mL/s, ce qui laisse une marge en cas de débit élevé imprévu.

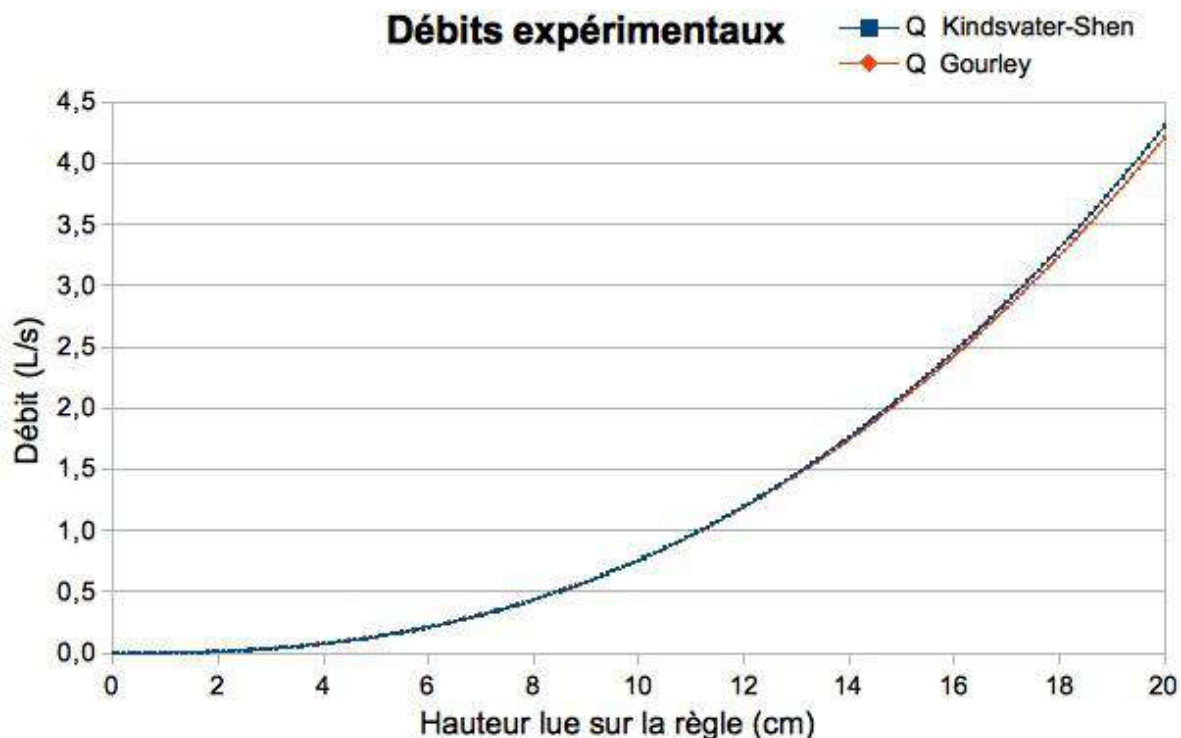


Figure 21 - Comparaison des modèles Kindsvater-Shen & Gourley.

La différence entre les deux modèles étant minime et surtout peu significative comparée aux imprécisions de la mesure, on utilise le modèle le plus simple pour calculer le débit, c'est à dire celui de Gourley.

Le déversoir en V a été conçu et installé sur le bac de récupération à l'université. On a fixé une plaque en bois à l'intérieur de la paroi du déversoir pour le rigidifier, ainsi que deux règles de chaque côté pour faciliter la mesure de la hauteur d'eau. Pour ajuster au mieux les jeux et assurer ainsi l'étanchéité de la liaison tuyau/bac, la découpe correspondant à la section du tuyau de la sortie du lit filtrant a du être réalisée sur le terrain. On a ensuite placé le tuyau dans le déversoir, positionné ce dernier à plat, et réalisé une étanchéité avec de la colle en silicone (Figure 23).



Figure 22 - Bac avec déversoir en V

Grâce au déversoir, il suffit maintenant de lire le niveau d'eau sur la règle et d'utiliser la formule de Gourley (formule 18) pour obtenir le débit. Un autre avantage du bac est qu'il est plus facile d'appliquer la méthode volumétrique, car il est plus aisé de recueillir uniquement l'eau qui sort du lit filtrant par le déversoir. Il a donc été fait une vérification en mesurant le débit avec la méthode volumétrique et la méthode par déversoir. Les mesures ont montré qu'il y a un écart entre les deux méthodes de 2 % pour un débit de 77 mL/s. Ceci rejoint ce que l'on peut trouver dans la littérature, à savoir une précision de la mesure à 2 % (Lencastre, 1996).



Figure 23 - Sortie du LFA avant et après la mise en place du bac.



Figure 24 - Bac avec déversoir installé.

3.1.1.3 Bilan hydraulique du lit filtrant

L'utilisation des bacs avec déversoirs en V ayant montré son efficacité à l'extrémité du LFA, il a été décidé d'installer d'autres déversoirs en V dans le système pour compléter les mesures de débits et réaliser un bilan hydraulique. En effet, le bac installé en octobre 2012 permet la mesure ponctuelle du débit à la sortie du lit filtrant, mais le débit à son entrée reste inconnu. Malheureusement, ce type de dispositif ne convient pas à l'entrée du LFA. De plus, le fossé de trop-plein laisse circuler une partie des eaux en provenance de la sortie du lit filtrant.

Il a donc été pensé une nouvelle conception de l'aménagement de l'entrée du lit filtrant pour pouvoir mettre en place un appareillage pour mesurer le débit. C'est la partie entre la sortie du bassin de rétention (celle vers le lit filtrant) et l'entrée du lit filtrant qui a été réaménagée. L'installation réalisée au printemps 2013 avait pour objectif de mesurer le débit de l'eau acheminée vers le lit filtrant (Figure 25).

On sait que les dimensions du lit filtrant ainsi que sa perméabilité ne permettent pas de traiter toutes les eaux en provenance du bassin de rétention. Quand l'entrée est trop pleine, l'eau s'écoule naturellement par le fossé qui longe le lit filtrant pour se mélanger aux eaux de sortie. Dans l'état actuel, si l'on veut que la totalité du débit de ces eaux soient traitées par le lit filtrant, il faudrait augmenter la charge hydraulique. Hors, ceci est impossible compte tenu de la topographie du terrain. Bloquer le fossé pour augmenter la charge hydraulique est possible, mais seulement sur quelques dizaines de centimètres. Il y aura donc toujours du débordement.

La seule solution qui s'offre pour évaluer le débit à l'entrée du lit filtrant est de mesurer le débit qui n'est pas traité par celui-ci, c'est à dire le débit qui s'écoule par le fossé de trop-plein. Pour parvenir à ceci, il fallait installer deux déversoirs en V : un à la sortie de la conduite du bassin de rétention et un autre dans le fossé longeant le lit filtrant par lequel vont s'écouler les eaux de trop-plein (Figure 25).

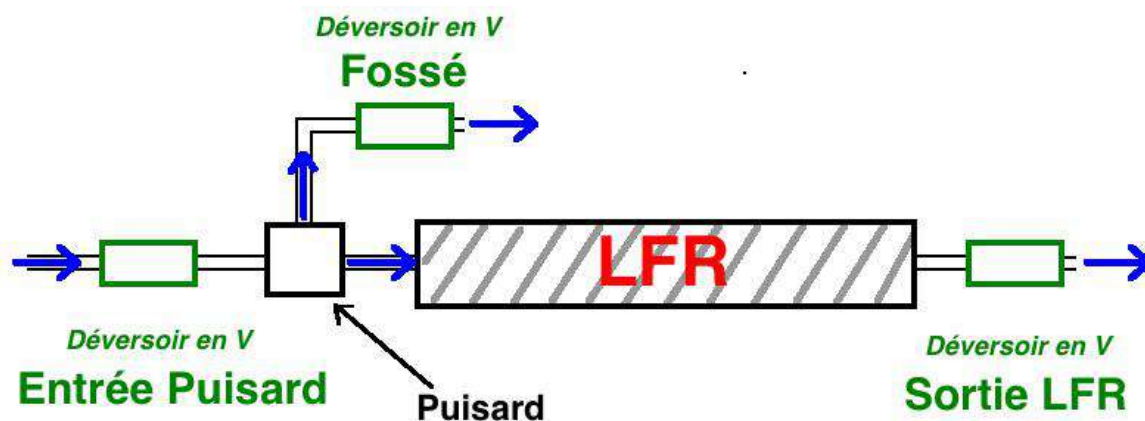


Figure 25 - Schéma de l'écoulement hydraulique du lit filtrant.

L'installation fut assez délicate du fait des faibles pentes du terrain. Les ouvrages installés peuvent avoir une répercussion sur les écoulements en amont. Pour installer le déversoir à la sortie de la conduite du bassin de rétention, il a fallu utiliser un baril pour relever la hauteur du déversoir de manière à ce que celui-ci ne soit pas immergé (Figure 26).



Figure 26 - Sortie du bassin de rétention vers lit filtrant actif avec baril et déversoir en V installé.

Du côté du fossé, la digue qui a été installée avait un objectif double. Il doit relever la hauteur d'eau dans la zone stagnante à l'entrée du lit filtrant pour augmenter la quantité d'eau traitée, notamment pendant des fortes précipitations. Son autre fonction est, comme il a été dit précédemment, de posséder un déversoir en V pour pouvoir mesurer le débit qui s'écoule dans le fossé (Figure 27).



Figure 27 - Digue avec déversoir en V installé dans le fossé de trop plein du lit filtrant.

Par manque de données fournies par le constructeur, on ignore malheureusement s'il peut y avoir de l'infiltration d'eau dans ce fossé (géomembrane par exemple). On a donc négligé l'infiltration d'eau qu'il peut y avoir. On a également négligé les apports directs dus aux précipitations et à l'évaporation directe de l'eau. On s'est penché plus particulièrement sur la mesure des débits.

Les débits mesurés dans les fossés pendant l'été avant la construction du système sont de l'ordre de 1 L/s (Morteau, 2006). Un déversoir en V ayant les mêmes dimensions que celui installé à la sortie du lit filtrant peut mesurer des débits allant jusqu'à 4 L/s, ce qui devrait couvrir la gamme de mesure en cas de fortes précipitations. De plus, ce type de déversoir est assez précis pour la mesure de faible débit, donc en période estivale.

Grâce à cette installation, il a été possible à partir du 8 mai 2013 de faire un bilan hydraulique complet du lit filtrant.

3.1.1.4 Pluviométrie

La pluviométrie, c'est à dire la hauteur de précipitation qu'il y a sur le site est une composante importante du suivi hydraulique. En effet, étant donné la difficulté de faire un suivi continu des débits mis en jeu sur le site d'étude, il a été pensé de rattacher les quantités de précipitation sur le site étudié aux débits mis en jeu dans le système.

Ici, étant donné que les moyens pour mesurer directement le débit sont limités, les données pluviométriques de la région sont utilisées pour pouvoir traiter les résultats quant au suivi du système global, notamment pour l'année 2012, année où le dispositif avec les déversoirs en V n'était pas encore opérationnel. Les données sont celles fournies par Environnement Canada. On choisit la station météorologique la plus proche du site qui est celle de l'aéroport Jean-Lesage (Tableau 10).

Tableau 10 - Station de météo servant à la récolte des données météorologiques pour l'étude pluviométrique.
Source : www.climat.meteo.gc.ca.

QUEBEC/JEAN LESAGE INTL QUEBEC					
Latitude :	46°48'13,000" N	Longitude :	71°22'54,000" O	Altitude :	60,00 m
Identification Climat :	701S001	Identification OMM :	71714	Identification TC :	WQB

L'objectif est de réaliser un suivi des précipitations totales mesurées sur l'ensemble de l'année ainsi que des températures. Connaissant les dates auxquelles les échantillonnages ont été réalisés, il a été regardé les quantités de précipitations qu'il y a eu le jour même ainsi que les trois derniers jours précédant l'échantillonnage. Cette durée de quatre jours a été choisie a posteriori car elle permettait une meilleure corrélation des résultats. Avec ces informations, il est possible de caractériser de manière quantitative la pluviométrie mise en jeu pour chaque échantillonnage réalisé. A partir de cela, il a été réalisé une hiérarchisation des dates d'échantillonnage par importance de quantité de précipitation. Pour avoir une idée qualitative des débits mis en jeu à partir de ces données quantitatives de pluviométrie, il a été décidé de les répartir en quatre catégories : les précipitations nulles, les faibles précipitations, les précipitations moyennes et les fortes précipitations (Tableau 11).

Tableau 11 - Catégorisation de la pluviométrie.

Type de précipitation	Quantité pluviométrique (mm)
Précipitations nulles	< 3
Faibles précipitations	3 - 10
Précipitations moyennes	10 - 25
Fortes précipitations	> 25

La catégorisation de ces précipitations sert à défaut de moyen de tirer des tendances dans le fonctionnement des entités de traitement présentes dans le système.

3.1.2 Fonctionnement du LFA

3.1.2.1 Arpentage

Un autre objectif lié à la mesure de la hauteur en entrée du lit filtrant est de trouver la hauteur d'eau correspondant à une charge hydraulique nulle, c'est à dire la profondeur d'eau dans le puisard par rapport au bas de la grille pour laquelle le débit du lit filtrant est nul. Selon Dessau, cette dernière serait de 85 cm pour les calculs servant au dimensionnement du lit filtrant (Dessau, 2010), et de 72 cm selon les plans du système

pilote (voir Annexe A : Plans du LFA (2010)). Mais il est possible que lors de la construction ou qu'avec le tassement du terrain, celle-ci ne soit pas tout à fait exacte. Étant donné l'importance de ce paramètre, il serait intéressant de mesurer cette hauteur pour validation.

Cette information peut être obtenue en réalisant l'arpentage du terrain avec un tachéomètre qui est un cas particulier de théodolite. Le théodolite est un instrument utilisé depuis le XVIII^e siècle pour effectuer des mesures d'angles verticaux et horizontaux. Il est toujours utilisé de nos jours dans de nombreux domaines, allant de l'astronomie à la cartographie. Les hauteurs et autres distances sont ensuite calculées par triangulation. Les tachéomètres disposent de fonctionnalités supplémentaires, et ont remplacé peu à peu les théodolites. On peut, avec cet appareil, mesurer les distances en utilisant un prisme réflecteur, qui renvoie l'onde infrarouge à la station. Les tachéomètres sont des stations dites totales, car elles enregistrent toutes les données sur une carte mémoire. Celles-ci peuvent ensuite être exploitées par un logiciel. Certains appareils disposent même d'une connexion satellitaire et permettent de connaître les coordonnées GPS des points mesurés.

L'arpentage fût réalisé à l'aide d'un tachéomètre modèle TPS1200+ de Leica Geosystems. L'appareil utilisé est bien une station totale mais ne possède pas l'équipement nécessaire pour acquérir les coordonnées GPS. L'appareil fût donc utilisé en station virtuelle, c'est à dire que toutes les données acquises sont relatives à la station. Cela étant, pour cette expérience, ce sont les hauteurs relatives qui sont importantes pour pouvoir caractériser les écoulements dans le système et dans le lit filtrant.

Étant enterré, peu d'éléments du lit filtrant peuvent être mesurés. La hauteur existante entre l'entrée du puisard (bas de la grille) et le tuyau de sortie a été mesurée pour évaluer la charge hydraulique appliquée. L'appareil a donc été pointé à l'entrée puis à la sortie.

3.1.2.2 Niveau d'eau du puisard

Il était également primordial de faire un suivi de la hauteur d'eau à l'entrée du lit filtrant. La hauteur d'eau dans le puisard est un bon élément représentatif du débit. En effet, le lit filtrant peut être modélisé comme une matrice poreuse traversée par un écoulement. Ceci permet de relier de manière proportionnelle le débit qui y circule à la charge hydraulique appliquée à son entrée avec la loi de Darcy :

$$Q = v A = k i A = k \frac{\Delta h}{L} A \quad (19)$$

Avec :

- Q : débit volumique (m³/s) ;
- v : vitesse fictive d'écoulement de l'eau (m/s) ;
- A : aire de la surface transversale de l'écoulement (m²) ;

k : perméabilité du corps granulaire (m/s) ;
 i : gradient hydraulique (*sans unité*) ;
 Δh : charge hydraulique ou différence des hauteurs piézométriques (m) ;
 L : longueur de l'écoulement (m).

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Corps granulaire uniforme, homogène et isotrope ;
- Milieu continu ;
- Écoulement laminaire.

C'est notamment en utilisant la loi de Darcy que le lit filtrant a été dimensionné (Dessau, 2010). Les mesures de la hauteur d'eau à l'entrée du lit filtrant peuvent donc être rattachées aux mesures du débit en sortie de ce dernier. Ceci permettrait de déterminer la perméabilité réelle du lit filtrant, et à défaut de mieux comprendre son fonctionnement hydraulique.

Il a donc été installé courant septembre 2012 deux règles en aluminium à l'entrée du lit filtrant : une règle pour mesurer la hauteur d'eau en négatif (lorsque le niveau d'eau est plus bas que l'entrée du puisard), et une autre règle pour mesurer la hauteur d'eau en positif (lorsque le niveau d'eau est plus haut que l'entrée du puisard) (Figure 28).



Figure 28 - Sortie du bassin de rétention vers lit filtrant actif avec baril et déversoir en V installé.

3.1.2.3 Perméabilité du lit filtrant

Un des problèmes rencontrés pour le fonctionnement du lit filtrant est que celui-ci ne semble pas traiter autant de débit qu'il le devrait. En effet, les valeurs de débit mesurées à sa sortie sont assez faibles par rapport aux valeurs qui ont permis de faire son dimensionnement (Dessau, 2010). De plus, il apparaît que le fossé longeant le lit filtrant, qui devait faire office de fossé de trop plein en cas de fortes pluies exceptionnelles, occupe une fonction permanente de court-circuit (Figure 19). Une des hypothèses avancées quant à ce mauvais fonctionnement est que la perméabilité du lit filtrant servant à son dimensionnement a été quelque peu surévaluée. Celle-ci est de 10^{-1} m/s (Dessau, 2010). Dans la littérature, pour ce type de granulométrie, on trouve une perméabilité comprise entre 10^0 et 10^{-1} m/s pour les graviers (Brantley, Kubicki, et White, 2008). Par contre, dans les essais en laboratoire réalisés dans les précédentes études (Morteau, 2011), on a vu que pour la granulométrie utilisée dans le lit filtrant la perméabilité était de $1,5 \cdot 10^{-4}$ m/s.

La mesure du niveau d'eau dans le puisard permet également de mesurer la perméabilité du lit filtrant. En effet, comme on l'a vu avec la loi de Darcy (formule 19), il est possible de relier le débit qui circule à travers le lit filtrant à la charge hydraulique appliquée à son entrée. En mesurant différents niveaux d'eau ainsi que les débits en sortie correspondants, il est possible de faire une régression linéaire de ces données. Ainsi, on peut déterminer la perméabilité, qui correspond à la pente de la droite de régression, et la hauteur d'eau dans le

puisard pour une charge hydraulique nulle, qui correspond à l'ordonnée à l'origine. De cette manière il est également possible d'obtenir différemment la hauteur piézométrique entre l'entrée et la sortie du lit filtrant qu'avec la méthode de l'arpentage.

3.1.2.4 Essais de traçage

La caractérisation du temps de rétention, autrement dit le temps moyen que met une goutte d'eau pour traverser la matrice poreuse du lit filtrant est un paramètre important pour sa caractérisation. Celui-ci peut se déterminer à l'aide d'essais de traçage.

Théorie des traceurs

Du fait de son imperméabilité par une géo membrane (Dessau, 2011), le lit filtrant peut s'apparenter à un réacteur. Les théories utilisées pour la caractérisation des réacteurs sont donc adaptables à l'étude du lit filtrant. Celle-ci est tirée de l'approche systémique de Danckwerts (Crittenden *et al.*, 2005). Il est possible de connaître le temps de séjour moyen (temps de rétention) de l'eau dans le lit filtrant en analysant sa distribution. Cette distribution quantifie la part de traceur passée à un certain temps :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (20)$$

Avec :

$E(t)$: distribution des temps de séjour ;

$C(t)$: concentration à l'instant t ;

t : temps après l'injection (s).

Le temps de séjour moyen peut se calculer en intégrant cette distribution comme suit :

$$t_s = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (21)$$

Avec :

t_s : temps de séjour hydraulique moyen (s).

On distingue en général deux types de réacteurs dits idéaux, le réacteur de type piston et le mélangeur parfait :

- Le réacteur de type piston se comporte comme un retard pur (Villermux, 1993). En d'autres termes, on retrouvera une impulsion du traceur à la sortie si l'on a réalisé une impulsion à l'entrée. Le temps de séjour correspond au temps où apparaît le pic de concentration.
- Un réacteur qui est un mélangeur parfait donnera toujours le même signal à la sortie, indépendamment de l'injection du traceur en entrée (Villermux, 1993). Le temps de séjour y est infini.

La concentration en fonction du temps suivra une exponentielle décroissante. Les réacteurs réels se situent toujours entre les deux types (Figure 29).

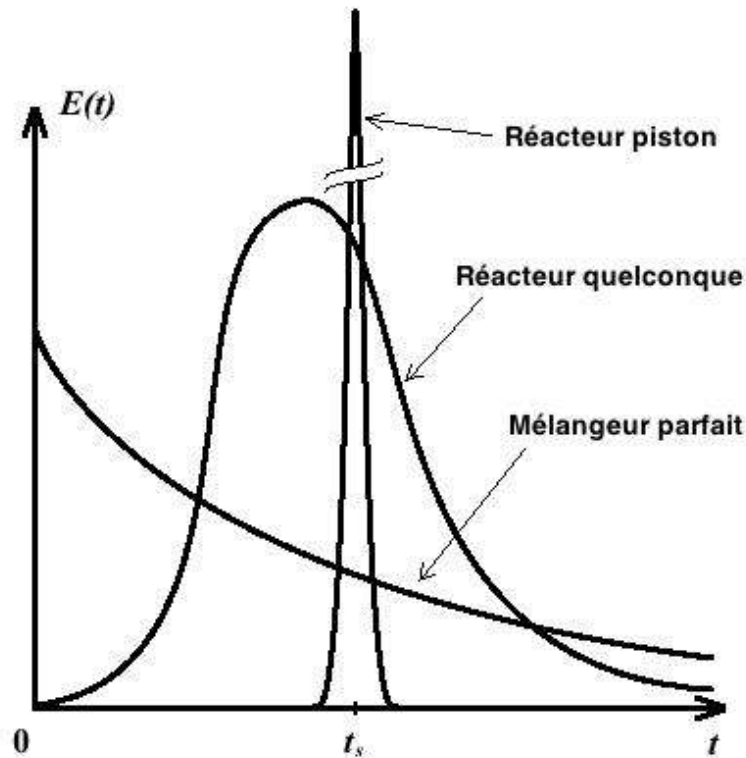


Figure 29 - Réponses d'un réacteur de type piston, quelconque et mélangeur parfait.

Il est donc possible de caractériser le comportement hydraulique du lit filtrant en tant que réacteur selon ces schémas conceptuels. On peut également aller plus loin au niveau de cette caractérisation. En connaissant la masse du traceur injectée, il est possible de calculer le débit volumique moyen durant l'essai :

$$M = Q \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (22)$$

Avec :

M : masse du traceur injecté (g) ;

Q : débit volumique (m³/s).

L'utilisation d'une telle formule nécessite l'hypothèse d'un débit constant. Ceci n'est en pratique pas forcément vérifié compte tenu que le débit peut grandement varier sur la durée de l'essai.

Détermination de la quantité à injecter

La masse à injecter peut être estimée selon plusieurs formules empiriques. Il est possible d'estimer cette masse en connaissant le débit, la distance de l'unité filtrante, la concentration souhaitée à la sortie ainsi que la distribution des temps de séjour du traceur (Hoblea, 1994). Hors ce dernier paramètre est la plupart du temps

celui recherché, obligeant donc à utiliser d'autres formules. Une estimation peut être donc faite avec la formule d'estimation pour les traceurs colorants (Ravier, Hours, et Schneebeli, 1955) qui est plus applicable au vu des données disponibles dans cette étude :

$$M = \varepsilon \frac{QL}{v} + 0,02 V \quad (23)$$

Avec :

- M : masse du traceur estimée à injecter (g) ;
- ε : coefficient valant 0,5 dans le cas des milieux fissurés et 3 dans le cas des sols ;
- Q : débit volumique (L/s) ;
- L : distance entre points d'injection et de restitution (m) ;
- v : vitesse du courant souterrain estimée (m/jour) ;
- V : volume des eaux souterraines (en milliers de m³).

Il est considéré, pour l'application de cette formule au lit filtrant, que le milieu de la matrice poreuse constitue un milieu fissuré.

Diagnostics de mauvais fonctionnements

Il existe certains diagnostics qui permettent de mettre en évidence un mauvais fonctionnement ou une mauvaise conception du réacteur (Delmas et Wilhelm, 2004) :

- Volume mort : si le temps de séjour mesuré est inférieur au temps de séjour théorique cela peut signifier que le volume utile du réacteur est inférieur à celui théorique. Il est alors possible qu'une partie de ce volume ne soit pas utile à la circulation du fluide, générant donc un volume mort.
- Volumes stagnants : ceci se traduit par une traînée de la courbe de traçage. Une certaine diffusion du traceur s'opère vers les zones stagnantes du réacteur (Figure 30). La troncature du signal entraîne nécessairement une légère sous-estimation du temps de séjour réel. On peut calculer le volume accessible au fluide grâce au débit. Néanmoins ce calcul nécessite l'hypothèse d'un débit constant, ce qui restreint son utilisation :

$$V_a = Q t_s \quad (24)$$

Avec :

- V_a : volume accessible du lit filtrant (m³).

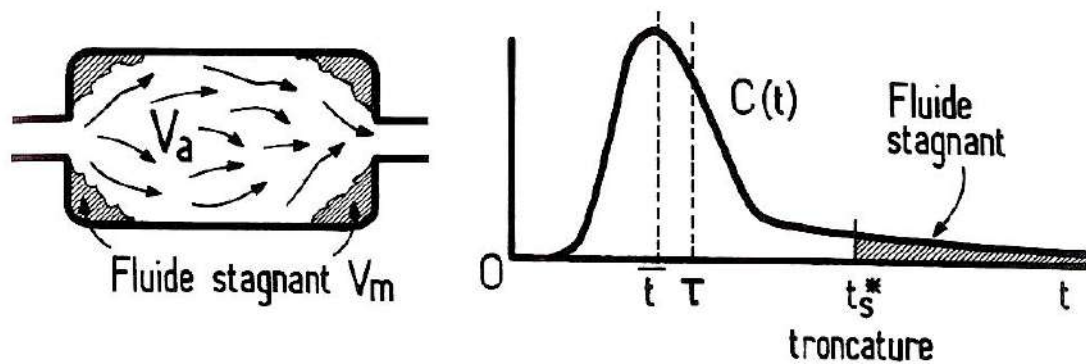


Figure 30 - Représentation des volumes stagnants dans un réacteur. Source : Villiermaux, 1993.

- Court-circuit : caractérisé par un premier pic généralement assez franc. Vient ensuite un pic plus étalé correspondant à la sortie du court-circuit (Figure 31). Une fréquence d'échantillonnage trop faible peut entraîner une mauvaise voire absence de mesure du pic de court-circuit, entraînant une surestimation du temps de séjour mesuré.

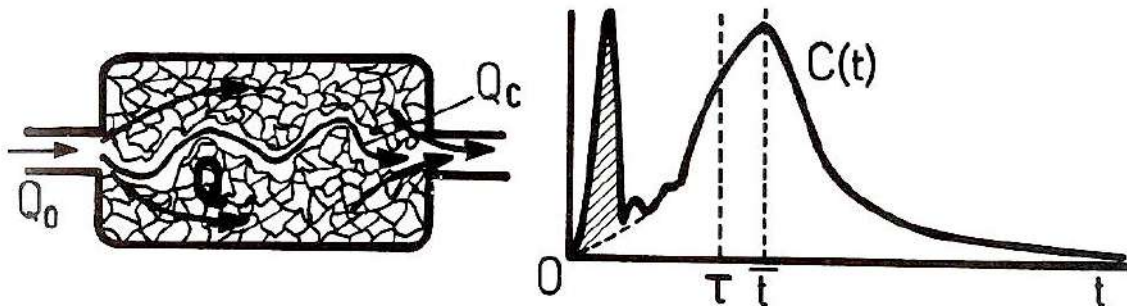


Figure 31 - Représentation des court-circuits dans un réacteur. Source : Villiermaux, 1993.

Choix du traceur

Il existe de nombreux traceurs, que l'on peut regrouper selon différentes familles qui sont : les sels, les colorants et les isotopes. Le choix des traceurs utilisés dans cette étude a été fait selon les critères suivants :

- avoir une bonne solubilité dans l'eau (on recherche le temps de résidence de l'eau) ;
- être non-polluant pour l'environnement ;
- doit être conservatif, ce qui signifie qu'il ne doit pas réagir avec la calcite, ni avec les polluants ;
- pouvoir être facilement analysable par des équipements à la disposition de l'équipe de recherche.

Ceci a amené à retenir deux traceurs colorants couramment utilisés pour ce type d'essai : la fluorescéine (ou uranine) et la rhodamine WT. Les premiers essais de traçage ont surtout été réalisés dans le but d'évaluer la méthode de traçage. Il a été utilisé la fluorescéine. Ce choix de traceur a été fait car la fluorescéine est très peu persistante dans l'eau. Son utilisation requiert d'ailleurs certaines précautions, car celle-ci se dégrade avec le rayonnement UV, et donc à la lumière (Lecomte, 2012).

Par la suite, l'équipe ayant décidé de se doter d'un capteur permettant des mesures en continu, le choix a été de s'orienter vers la rhodamine WT. C'est un traceur courant dans les traçages en milieu ouvert, et celui-ci est recommandé par Environnement Canada car il présente de multiples avantages (MDDEFP, 2013). Il est relativement persistant dans l'eau et peut être détecté à des faibles concentrations, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ avec le capteur dont l'équipe s'est disposée. Il est de plus inoffensif pour la santé humaine aux concentrations utilisées (Carré, Joyeux, et Montiel, 2007). Il s'adsorbe néanmoins sur les matières en suspension (GRAIE, 2011).

Essais réalisés

Plusieurs essais, cinq au total, ont été réalisés dans le but de caractériser le comportement hydraulique du lit filtrant. Le premier essai a été réalisé avec de la fluorescéine comme traceur et a fait l'objet uniquement d'un suivi à l'oeil nu. Cet essai a été fait pour tester le comportement du lit filtrant et la méthode de traçage. Le deuxième essai reprend les mêmes conditions que le premier, mais cette fois-ci avec un suivi ponctuel de la concentration. Enfin, pour les trois essais suivants la rhodamine WT a été utilisée et un suivi continu de la concentration du traceur à la sortie du lit filtrant a été réalisé. Ces trois essais ont tous été réalisés dans des conditions hydrauliques différentes pour permettre de tester le plus de cas possibles.

Matériel des essais

La mesure de la concentration en fluorescéine nécessite un fluorimètre. Cet appareil (fluorimètre Agilent/Cary Eclipse) n'est disponible qu'en laboratoire pour cette étude. De plus, étant donné que la fluorescéine est sensible à la lumière, son échantillonnage nécessite des tubes opaques.

La mesure de la concentration en rhodamine se fait à l'aide de la sonde YSI 6600 V2-4 et du capteur de rhodamine WT YSI 6130. Le capteur de mesure de Rhodamine se branche sur la sonde YSI de terrain. Celui-ci se calibre à l'aide de solutions standards préparées en laboratoire.

Méthodologie d'un essai de traçage

On a vu que l'injection doit se faire par impulsion. Le temps de séjour recherché est le temps de contact entre l'eau et la roche. Il faut par conséquent que le traceur se retrouve le plus rapidement dans le lit filtrant. Afin d'éviter une stagnation du traceur dans le puisard, il est nécessaire de l'injecter directement à l'entrée du lit

filtrant. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer d'une seringue, d'un tube plastique et d'une tige métallique. Le tube étant attaché à la tige métallique, celle-ci est plongée dans le fond du puisard jusqu'à l'entrée du lit filtrant. L'injection se fait dans le tube à l'aide de la seringue, ce qui provoque une injection la plus directe possible.

Analyse des résultats

Lorsque les essais réalisés le permettent, le temps de rétention théorique de l'essai est calculé. Ce dernier est déterminé grâce aux mesures du débit réalisées dans la période utile de l'essai, c'est à dire entre le moment de l'injection et le moment où l'on considère que tout le traceur est sorti.

$$t_{th} = \frac{V_{vide}}{Q_{mesuré}} \quad (25)$$

Avec :

- t_{th} : temps de rétention théorique du lit filtrant (s) ;
- V_{vide} : volume des vides du lit filtrant (m³) ;
- $Q_{mesuré}$: débit mesuré pendant l'essai de traçage (m³/s).

Le calcul de ce temps de rétention théorique nécessite l'hypothèse que le débit mesuré ne varie pas au cours de la période utile. Il exprime donc un temps théorique rattaché à une valeur constante de ce débit. Cependant, en pratique, le débit est rarement constant. Selon les expériences réalisées, une plage de temps de rétention théorique correspondant aux extrémum des débits mesurés est préférablement calculée.

3.2 Suivi de la qualité de l'eau

Le suivi de la qualité de l'eau a commencé à la fonte des neiges au printemps, s'est poursuivi pendant l'été, et s'est terminé en automne lorsque l'échantillonnage n'était plus possible avec l'arrivée de l'hiver.

3.2.1 Échantillonnage

Pour pouvoir caractériser l'évolution des caractéristiques chimiques de l'eau sur le terrain, on réalise régulièrement des échantillonnages à des points précis. Les différents points de prélèvement sont visibles sur la figure suivante (Figure 32).

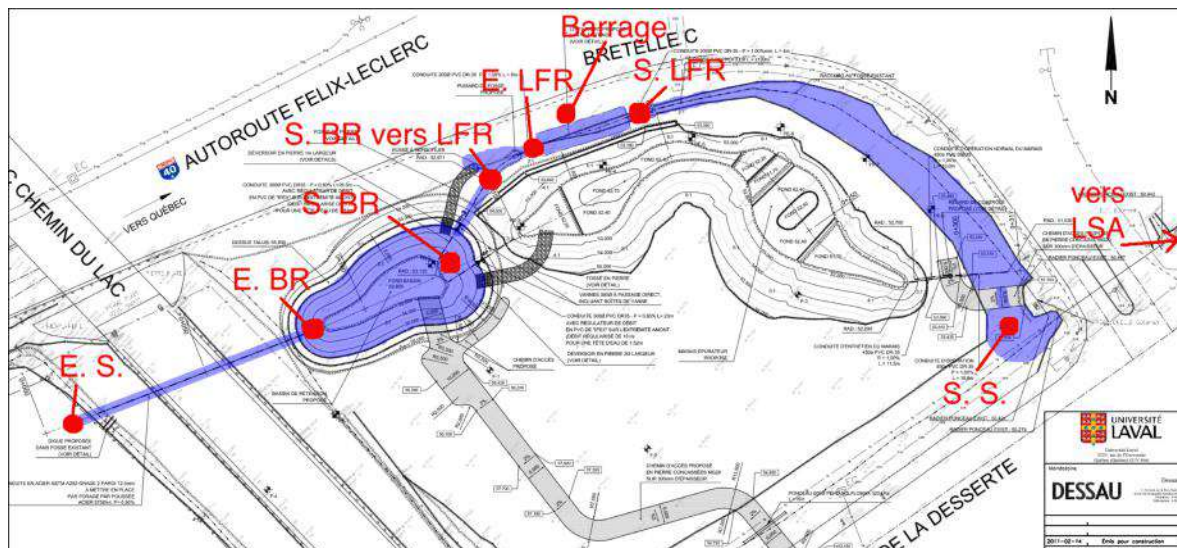


Figure 32 - Points d'échantillonnages dans le système de traitement.

Les abréviations des 9 points d'échantillonnages sont données dans le tableau suivant (Tableau 12) :

Tableau 12 - Nom des points d'échantillonnages.

Abréviation	Nom
E. S.	Entrée Système
S. S.	Sortie Système
E. BR	Entrée Bassin de Rétention
S. BR	Sortie Bassin de Rétention
S. BR vers LFR	Sortie Bassin de Rétention vers Lit Filtrant (Ré)actif
E. LFR	Entrée Lit Filtrant (Ré)actif
S. LFR	Sortie Lit Filtrant (Ré)actif
Barrage	Barrage ou digue du fossé
vers LSA	vers Lac Saint Augustin

Les points d'échantillonnages ont été choisis à des endroits stratégiques :

- **Entrée/Sortie du Système :**

L'objectif principal du système mis en place est de traiter les eaux de ruissellement de l'autoroute. Le suivi comparatif de la qualité de l'eau en sortie du système par rapport à son entrée est donc important. On notera que le point de d'échantillonnage situé à la sortie du système se fait dans des eaux venants des deux unités de traitement, qui sont le lit filtrant et le marais épurateur.

- **Entrée/Sortie du Lit Filtrant (Ré)actif :**

Le point le plus important de la maîtrise est le lit filtrant actif, et principalement le traitement de l'eau qui y circule. Un échantillonnage est donc réalisé à son entrée ainsi qu'à sa sortie pour caractériser ce traitement.

- **Sortie Bassin de rétention vers lit filtrant/Barrage fossé :**

Ces deux points sont également importants pour mettre en œuvre un bilan de masse autour du fonctionnement du lit filtrant. En effet, comme il a été dit précédemment (voir section 3.1.1.3 Bilan hydraulique du lit filtrant), ce sont les mesures hydrauliques couplées à celles de la qualité de l'eau à la sortie du bassin de rétention et dans le fossé de trop plein du lit filtrant qui permettront de faire un bilan complet de ce dernier.

- **Entrée/Sortie du Bassin de Rétention :**

Bien qu'il ne constitue qu'un dispositif secondaire de traitement, le traitement apporté par le bassin de rétention est également important, notamment pour les matières en suspension. L'évolution de la qualité de l'eau entre son entrée et sa sortie pourra permettre d'émettre un jugement et des conclusions quant à ses caractéristiques (notamment ses dimensions).

3.2.1.1 Matériel

Les échantillonnages se sont faits en réalisant des prélèvements d'eau car certains paramètres nécessitent d'être analysés en laboratoire. D'autres paramètres nécessaires au suivi de la qualité de l'eau sont réalisés directement sur le terrain aux points d'échantillonnage concernés (Tableau 13).

Tableau 13 - Lieu d'analyse des différents paramètres.

Paramètre analysé	Lieu d'analyse
Conductivité spécifique	Terrain
pH	
Température	
Phosphore soluble (P)	Laboratoire
Chlorure (Cl)	
Sodium (Na)	
Calcium (Ca)	
Matières en suspension	
Métaux lourds (Pb, Cd, Ni)	

Pour réaliser l'échantillonnage, 1 litre d'eau est récupéré à chaque point d'échantillonnage. On place ensuite chaque bouteille de prélèvement dans la glacière pour le transport jusqu'à la chambre froide du laboratoire. Ces bouteilles serviront à faire les analyses en laboratoire des phosphores, du chlorure, des métaux et métaux lourds ainsi que des matières en suspension. Il est aussi nécessaire de prendre la sonde de terrain YSI 6600 V2-4 pour réaliser les mesures directes de la qualité de l'eau de certains paramètres comme le pH, la conductivité et la température (voir section 3.5.3.1 Analyses sur le terrain).

3.2.1.2 Méthode

Pour une question de rigueur, il faut normalement effectuer l'échantillonnage et les mesures exactement aux mêmes points d'échantillonnages d'une semaine à l'autre. Ceci dépend malheureusement en pratique du niveau de l'eau aux points en question. En effet, selon la saison et les conditions météorologiques précédant le jour de l'échantillonnage, les niveaux d'eau peuvent grandement varier ce qui oblige parfois à changer légèrement l'emplacement d'un point d'échantillonnage.

Il est préférable aussi d'échantillonner de l'aval vers l'amont du système pour éviter une contamination des échantillons en aval lors des prélèvements. Par exemple, si l'on échantillonne l'eau à la sortie du bassin de rétention, et que l'on provoque une mise en suspension de MeS, celle-ci va peut être affecter la qualité de l'eau au point d'échantillonnage suivant (dans le sens d'écoulement) qui est dans cet exemple celui de la sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant.

Les bouteilles servant à faire l'échantillonnage sont lavées à l'Extran ainsi qu'à l'eau potable suivie d'eau déionisée. Sur le terrain, celles-ci sont conditionnées deux fois avec de l'eau du point d'échantillonnage pour éliminer l'eau résiduelle restée dans les bouteilles. Ceci doit être fait en faisant attention à ne pas contaminer

le lieu de la prise d'eau. La bouteille est ensuite remplie au complet pour assurer assez d'eau pour les analyses en laboratoire. Il faut également faire attention lors du prélèvement de ne pas mettre de boues ou de sédiments en suspension en tapant le fond lorsque l'on plonge la bouteille dans l'eau.

3.2.2 Volet observation

Le volet observation est également un aspect important du travail sur le terrain qui n'est pas à négliger. En effet, l'observation sur le terrain, qu'elle soit globale ou portée sur quelque chose de précis peut, avec du bon sens et un peu d'expérience, permettre de tirer certaines conclusions et d'orienter les réflexions et les travaux. Celle-ci passe par plusieurs points :

- Les niveaux d'eau observés un peu partout dans le système, que ce soit dans le bassin de rétention, autour du lit filtrant, à l'entrée et à la sortie du système étudié ;
- Les chemins d'écoulement, qu'ils soient normaux ou anormaux. Repérer ce qui peut être un comportement qui n'est pas prévu dans le fonctionnement du système ;
- La turbidité de l'eau, avec notamment la présence d'algues (de surface ou non), de plantes flottantes, de déchets quelconques.

3.2.3 Analyse des résultats

Pour pouvoir étudier de manière qualitative l'évolution de la concentration d'un paramètre entre deux points d'échantillonnage, aval et amont en fonction de l'écoulement dans le système, on calcule le taux relatif de la concentration mesurée de ce paramètre. Ce taux relatif représente l'abattement (si le taux est négatif) ou l'augmentation de la concentration du paramètre (si le taux est positif). Il peut se calculer pour une date spécifique ou sur période plus grande :

$$taux_{relatif} = \frac{(C_{aval} - C_{amont})}{C_{amont}} \quad (26)$$

Avec :

- $taux_{relatif}$: taux relatif de la concentration du paramètre étudié (sans unité) ;
- C_{amont} : concentration du paramètre en amont de l'écoulement (unité du paramètre) ;
- C_{aval} : concentration du paramètre en aval de l'écoulement (unité du paramètre).

Cette formule peut s'appliquer pour tous les paramètres où l'on mesure la concentration (MeS, phosphore soluble, chlorure, sodium, calcium, métaux lourds) et aussi pour la conductivité électrique et la température.

3.3 Modélisation en laboratoire

La caractérisation du lit filtrant passe principalement par l'étude du comportement du corps granulaire. Or, certains aspects de celui-ci ne sont pas encore totalement connus. Les recherches et les travaux en laboratoire ont permis de compléter ce manque d'informations et de poursuivre les travaux qui ont été réalisés dans les études préliminaires (Morteau, 2011).

3.3.1 Caractéristiques de la calcite

Certaines caractéristiques importantes de la calcite ont été déterminées en laboratoire (Morteau, 2011) (Tableau 14).

Tableau 14 - Granulométries déjà étudiées en laboratoire, masses volumiques mesurées, perméabilités mesurées. Source : Morteau, 2011.

Granulométrie de la calcite		Masse volumique	Perméabilité
Type (po)	(mm)	(g/cm ³)	(m/s)
1/8	2,5 - 5	1,41	$1,5 \cdot 10^{-4}$
1/4	5 - 10	2,56	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Il est important pour cette étude de poursuivre la caractérisation de la calcite, notamment sur d'autres granulométries. Il a été choisi 3 granulométries : celle utilisée dans le lit filtrant et deux autres granulométries plus importantes (Tableau 15).

Tableau 15 - Granulométries étudiées en laboratoire.

Granulométrie de la calcite	
(po)	(mm)
1/4	5 - 10
1/2	10 - 14
3/4	14 - 20

L'échantillonnage de ces calcites se fait directement sur la carrière qui les fournit ([Carrière Union LTÉE](#)). Elle est échantillonnée à l'aide d'une pelle pour être stockée dans des sacs (Figure 33). Environ 120 kg de chacune des trois granulométries sont prélevés pour s'assurer d'en avoir assez pour les besoins des expériences.



Figure 33 - Prélèvement d'une granulométrie de la calcite directement sur la carrière Union LTÉE.

3.3.1.1 Prétraitement de la calcite

Avant la réalisation des essais, la calcite est lavée avec de l'eau potable pour éliminer les poussières qui peuvent être source de variation d'un échantillon à un autre. Elle a été lavée sur un tamis assez fin de manière à la retenir et à laisser circuler l'eau.

Après séchage rapide à l'aide d'un pistolet à air comprimé, on laisse sécher le matériau à l'air libre en mettant du papier absorbant Kimwipes (KimTech Science) par dessus pour éviter la contamination. On préfère le faire sécher de cette manière plutôt que dans un four à 110 °C car ce procédé se rapproche plus de ce qui se passe sur le terrain lors de l'installation d'un lit filtrant. En effet, en pratique la pierre est rincée au tuyau d'arrosage avant son installation sur le terrain, ou même une fois qu'elle est installée.

3.3.1.2 Perméabilité

Compte tenu des écarts évoqués précédemment entre les premières valeurs mesurées et les valeurs théoriques de la perméabilité de la calcite (voir section 2.3.3 Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par marais épurateur construit adapté et lit filtrant réactif (Morteau, 2011)), de nouvelles mesures en laboratoire doivent permettre de compléter les connaissances à ce sujet. De plus, on a vu qu'il était possible de mettre en place des outils sur le terrain pour mesurer la perméabilité du lit filtrant. La mesure de la perméabilité en laboratoire de la calcite utilisée sur le terrain est un autre moyen de le faire.

La perméabilité d'un matériau est une caractéristique physique qui représente la facilité qu'a ce dernier à

permettre le transfert de fluide au travers d'un réseau connecté. La loi de Darcy (formule 19) qui permet de relier un débit à un gradient hydraulique appliqué au fluide, permet là aussi de déterminer la perméabilité en laboratoire :

$$k = \frac{QL}{A \Delta h} \quad (27)$$

Avec :

k : perméabilité de la matrice poreuse (m/s) ;

Q : débit volumique (m³/s) ;

L : longueur de l'écoulement (m) ;

A : aire de la surface transversale de l'écoulement (m²) ;

Δh : charge hydraulique ou différence des hauteurs piézométriques (m).

La perméabilité de la calcite a été déterminée en réalisant un essai à charge constante. Un échantillon de calcite de 18,5 cm de hauteur, dans une colonne en plexiglas de 12 cm de diamètre interne a été préparé. Il a été appliqué un gradient hydraulique constant à travers la calcite en utilisant une burette de Mariotte (Figure 34). Cette charge est égale à la différence de hauteur entre l'extrémité inférieure de la paille de la burette et le tube de sortie de la colonne par lequel l'eau s'écoule. L'eau est récupérée dans une burette graduée. Le débit de percolation est déterminé à l'aide du volume obtenu et d'un chronomètre. Ces essais ont été réalisés selon la norme ASTM D 2434.

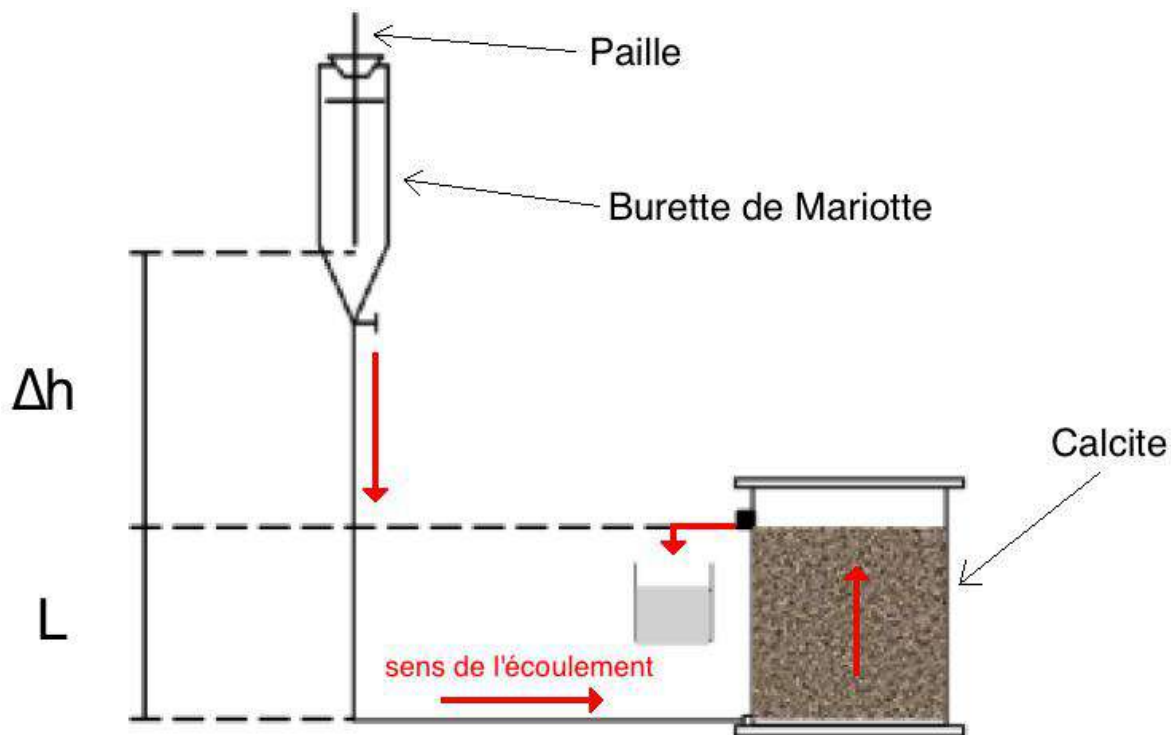


Figure 34 - Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de la perméabilité.

3.3.1.3 Porosité

La porosité est la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores, c'est-à-dire des vides interstitiels interconnectés ou non. C'est le rapport du volume des vides contenus entre les interstices au volume total apparent de l'échantillon. Elle est exprimée en % ou sans dimension :

$$n = \frac{V_{mat}}{V_{tot}} \quad (28)$$

Avec :

n : porosité (sans unité) ;

V_{mat} : volume du matériau (m^3) ;

V_{tot} : volume total apparent (m^3).

Une masse sèche de calcite a été placée dans une colonne sur une couche avec une hauteur donnée. Une quantité d'eau a été versée dans le cylindre jusqu'à la hauteur de la calcite. La masse de l'eau a été déterminée par différence. Ceci permet de déterminer le volume versé, qui correspond au volume des interstices.

3.3.1.4 Masse volumique

On distingue deux masses volumiques différentes : la masse volumique apparente (ou masse volumique du sol) et la masse volumique réelle (ou masse volumique du solide). La masse volumique apparente exprime la masse de matériau par rapport à son volume apparent, c'est à dire incluant le volume des vides entre les granulats du matériau. La masse volumique réelle exprime la masse de matériau par rapport à son volume réel. Elle intervient notamment dans certains calculs concernant les modèles cinétiques.

L'expérience suivante a pu permettre de déterminer ces deux masses volumiques. Une certaine quantité de matériau a été mise de manière à remplir un récipient dont le volume est connu. La masse du matériau a été relevée (en tenant compte de la masse du récipient à vide). On a rajouté ensuite de l'eau jusqu'à remplir le récipient. La masse du matériau plus la masse d'eau ajoutée a été pesée. Les différentes masses volumiques du matériau ont ensuite été calculées de la manière suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_m}{V_r} \quad (29)$$

$$\rho_{réel} = \frac{m_m}{V_m} = \frac{m_m}{V_r - \frac{m_{m+e} - m_m}{\rho_e}} \quad (30)$$

Avec :

ρ_{app} : la masse volumique apparente du matériau ($kg.m^{-3}$) ;

$\rho_{réel}$: la masse volumique réelle du matériau (kg.m^{-3}) ;
 ρ_e : la masse volumique de l'eau (kg.m^{-3}) ;
 m_m : la masse du matériau (kg) ;
 m_{m+e} : la masse du matériau plus celle de l'eau (kg) ;
 V_m : le volume du matériau (m^3) ;
 V_r : le volume du récipient (m^3) ;

3.3.2 Essais en jar-test

Des essais d'adsorption du phosphore et du NaCl en jar-test ont été réalisés. Ces essais ont concerné la cinétique d'adsorption d'une part et les isothermes d'adsorption d'autre part.

3.3.2.1 Cinétiques d'adsorption

Les essais de cinétiques ont été réalisés en mélangeant des volumes de 500 mL de solution de phosphore à des concentrations de 0,05 mg P/L, 0,15 mg P/L, et 0,25 mg P/L avec des masses de calcite de 100 g pour les deux granulométries de calcite encore non étudiées (10 - 14 mm et 14 - 20 mm). Les essais ont été conduits dans des béchers de 1 litre et l'agitation a été assurée à l'aide d'un mélangeur tournant à 60 tr/min (Figure 35). Les solutions de phosphore ont été préparées à partir du phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4). Des prélèvements des surnageants ont été effectués à différents intervalles de temps (de 0 à 235 minutes).



Figure 35 - Banc de jar test utilisé en cours d'expérience.

3.3.2.2 Isothermes d'adsorption

Les essais d'adsorption en jar test ont été réalisés afin d'établir les isothermes d'adsorption. Ces isothermes

ont été établies en mettant en contact 100 g de calcite avec 500 mL de solution de phosphore à des concentrations différentes (0,01 à 0,2 mg P/L) et de solutions de NaCl à des concentrations en sodium de 50 à 500 mg Na/L. Après un temps d'agitation suffisant déterminé par la cinétique d'adsorption, les échantillons ont été prélevés. Ces expériences ont été effectuées en duplicata.

3.3.3 Essais en colonne

Deux types d'essais en colonne ont été réalisés : essais en colonnes verticales et essais en colonnes horizontales.

3.3.3.1 Essais verticaux

Deux types de colonnes ont été utilisés pour les essais verticaux. Des petites colonnes d'une hauteur de 18,5 cm et d'un diamètre de 12 cm, et des grandes colonnes d'une hauteur de 40 cm et d'un diamètre de 15,2 cm (Figure 36). Les deux types de colonnes étaient en plexiglas transparent. Ces colonnes ont été fixées sur des supports en bois qui les ont maintenues verticales et ont permis une bonne mise en place du tube d'alimentation qui était raccordé en-dessous de la colonne. L'échantillonnage s'est fait par des tubes placés aux hauteurs radiales correspondantes.

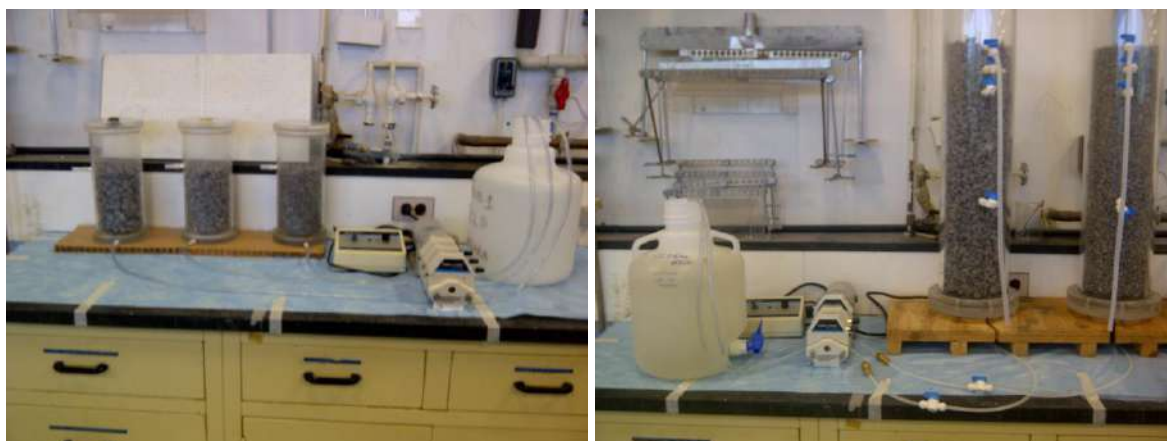


Figure 36 - Montages verticaux des petites colonnes (gauche), et des grandes colonnes (droite).

Il a été utilisé une pompe péristaltique (modèle 7553-80, 2001, Cole Parmer Instrument Company, IL, É.U.) qui alimente les colonnes en parallèle. De cette manière, toutes les colonnes sont alimentées par le même débit. Un récipient de 10 litres a été utilisé comme réservoir pour l'affluent et a permis d'alimenter l'ensemble des colonnes. L'eau qui a servi d'alimentation des colonnes a été prélevée directement sur le site d'étude dans le bassin de rétention. L'échantillonnage s'est fait à des intervalles de temps réguliers pendant 6 heures.

Trois conditions expérimentales différentes ont été testées lors de l'étude d'essais en colonnes (Tableau 18). Les essais ont été réalisés pour évaluer l'influence des différentes granulométries de la calcite, des

dimensions de la colonne et du débit d'alimentation qui lui est appliqué sur la rétention du phosphore et des sels. Les trois types d'expériences sont toutes réalisées sur les trois granulométries différentes testées (5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm).

Tableau 16 - Conditions expérimentales des essais en colonnes verticales appliquées sur les 3 granulométries étudiées : 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm.

	Colonnes utilisées	Débit appliqué (mL/min)
Expérience 1	Petite colonne	8
Expérience 2	Petite colonne	4
Expérience 3	Grande colonne	8

Les expériences 1 et 2 permettent à conditions identiques de comparer l'adsorption des contaminants pour un débit variant du simple au double. Les expériences 1 et 3 permettent à conditions identiques, de comparer l'adsorption des contaminants pour un volume de calcite traversé 3,5 fois plus important. En effet, le volume d'une petite colonne est de 2,09 L, et celui d'une grande colonne de 7,26 L. Ces différentes expériences reviennent en fait à comparer les différentes calcites pour des temps de séjour différents.

Les paramètres qui ont fait l'objet d'un suivi sont le phosphore soluble et le sodium.

3.3.3.2 Essais horizontaux

D'autres essais en colonne ont été réalisés de manière à reproduire plus fidèlement la géométrie du lit filtrant. C'est pourquoi des essais ont été entrepris avec des colonnes positionnées à l'horizontale pour représenter au mieux la réalité du terrain. Néanmoins, la colonne reçoit un flux allant de bas en haut. En effet, le tuyau d'entrée rentre à l'extrémité inférieure de la colonne, et le tuyau de sortie sort par l'extrémité supérieure (Figure 37).

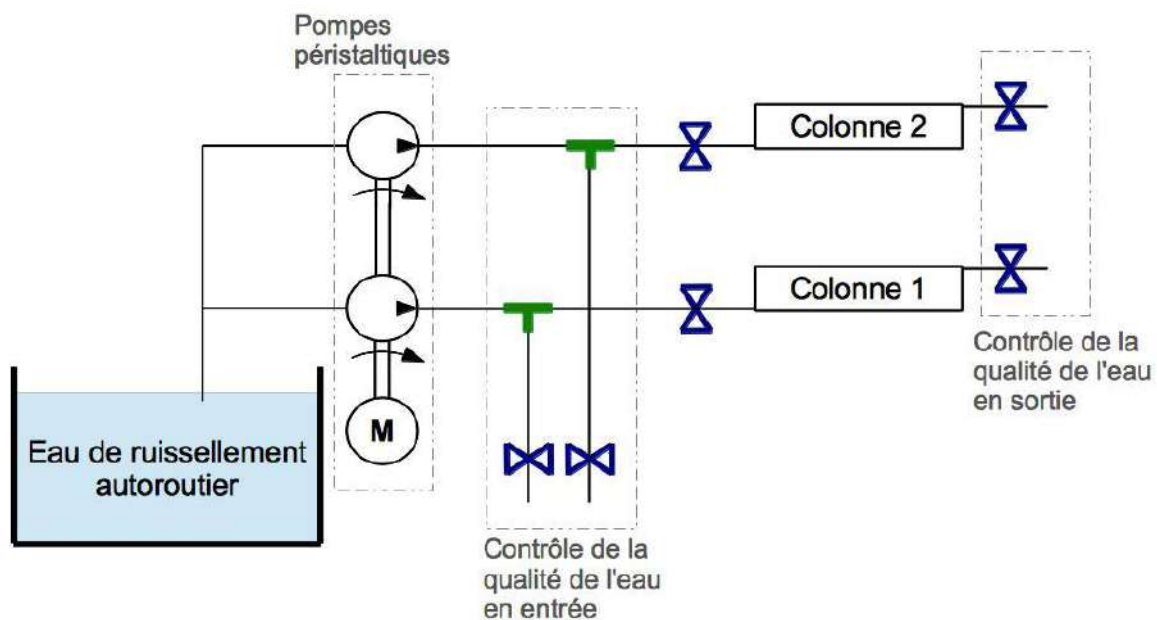


Figure 37 - Schéma hydraulique du montage des colonnes.

L'eau servant d'affluent a également été préparée de manière à reproduire l'eau retrouvée sur le système pilote du lit filtrant. Pour cela, de la neige usée a été récoltée dans un centre de dépôt de neige routier 24 h après une opération de déneigement (Figure 38). En effet, cette neige était extrêmement chargée en sel de déglacage. Une fois fondue, cette eau a été conservée à 4°C dans le noir jusqu'à la mise en place de l'expérience. Etant donné que les premières mesures ont montré que cette eau possède une forte conductivité, il a été décidé de la diluer avec de l'eau déminéralisée pour obtenir des concentrations moins importantes et plus proches de la réalité du terrain. Il a été choisi de faire une dilution par 10.



Figure 38 - Échantillonnage de neige usée au dépôt de la ville de Québec (Sainte-Foy) (février 2013).

Le volume de matériau utilisé dans chaque colonne est de 17,4 L : chaque colonne a un diamètre de 15,2 cm et une longueur de 96,0 cm. Une des colonnes a été remplie avec de la calcite de granulométrie 10 - 14 mm et l'autre avec une granulométrie 14 - 20 mm (Figure 39). Le débit de l'affluent est contrôlé par une pompe péristaltique (modèle 7553-80, 2001, Cole Parmer Instrument Company, IL, É.U.) qui alimente les colonnes en parallèle. Ce débit est fixé à 4 mL/min. L'expérience a été réalisée sur 20 jours après élution des colonnes. Ces essais ont pour but de mesurer l'évolution de la concentration en chlorure et en sodium sur le long terme.

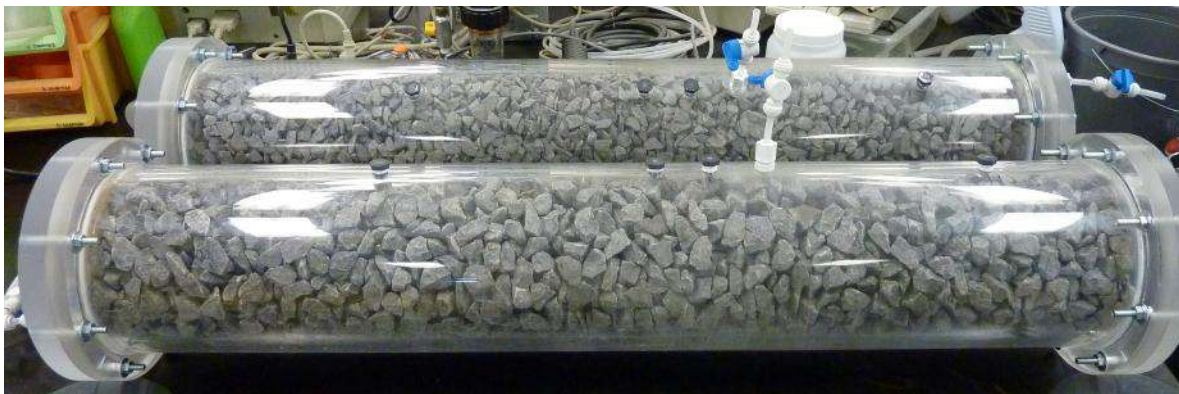


Figure 39 - Colonnes avec granulométrie 10 - 14 mm et 14 - 20 mm.

3.4 Matériaux pour le Massif Central

Les essais réalisés sur les matériaux du Massif Central sont semblables à ceux réalisés sur la calcite du lit filtrant (Saint-Augustin). La différence réside notamment dans les matériaux utilisés et les paramètres des expériences.

3.4.1 Caractérisation avancée des matériaux

Les matériaux étudiés sont ceux d'ASF et ont été utilisés tels que procurés (Figure 40). La granulométrie est semblable, quel que soit le matériau étudié. Elle est de 16-30 mm et a été triée par les soins d'ASF.



Dolomie SRC Calcaire 20/50



Pouzzolane 25/50



Calcaire Urgonien d'Orgon



Anthracite

Figure 40 - Matériaux testés pour ASF.

Les essais de caractérisation avancée des matériaux sont ceux permettant de déterminer la capacité d'échange cationique et anionique (CEC et CEA), le point isoélectrique (Zéro charge) ainsi que la masse volumique.

3.4.1.1 Prétraitement des matériaux

Lavage

Avant la réalisation des essais, chaque matériau a été lavé avec de l'eau potable pour éliminer les poussières qui peuvent être source de variation d'un échantillon à un autre. Ceci a été fait de la même manière que pour la calcite (voir section 3.3.1.1 Prétraitement de la calcite).

Quartage

Une fois séchés, les matériaux ont été triés à l'aide d'une machine de quartage. Cet appareil sert à séparer de manière aléatoire un échantillon en deux quantités à peu près égales. Un quartage est donc réalisé pour ajouter un caractère aléatoire à la composition des échantillons pour les tests.

Avant de réaliser le quartage de chaque matériau, la machine a été nettoyée à l'aide d'un pistolet à air comprimé pour enlever les poussières résiduelles, puis lavée à l'éthanol 95 % avant d'être à nouveau séchée avec de l'air comprimé.

En répétant plusieurs fois cette opération, on obtient seize portions d'échantillons comprises entre 500 g et 800 g chacune générée de manière aléatoire à partir de la quantité qui a été fournie (environ 10 kg). Ces échantillons ont servi pour toutes les expériences qui ont suivi. C'est à partir de ces portions que l'on a pesé les quantités nécessaires aux essais.

Broyage

Une partie de la caractérisation avancée des matériaux nécessite que la pierre soit broyée finement (Figure 41). Environ 200 g de chaque matériau ont dans un premier temps été passés dans un concasseur à mâchoire assurant une granulométrie en sortie inférieure à 5 mm. Puis, dans un second temps, la poudre ainsi obtenue a été placée dans un broyeur planétaire (marque Fritsch Pulverisette) permettant d'avoir un concassage plus fin.

Le principe du broyeur planétaire est le suivant : l'échantillon est introduit avec des billes de broyage dans un bol en agate. Les billes de broyage sont entraînées dans le sens de rotation du plateau principal et vont frotter contre la paroi du concasseur en raison des forces centrifuges appliquées. D'importantes forces de frictions agissent alors sur l'échantillon. Les billes sont ensuite catapultées à grande vitesse par le mouvement planétaire des bols avec des forces d'impact élevées contre la paroi opposée. Dans cette succession rapide de mouvements, les échantillons se trouvent affinés et broyés sous l'effet combiné des forces d'impacts et de frictions. L'échantillon a ensuite été passé au travers d'un tamis 400 μm pour pouvoir être utilisé pour les essais (CEC/CEA et point isoélectrique).



Figure 41 - Matériaux broyés (de gauche à droite : dolomie, pouzzolane, urgonien et anthracite).

3.4.1.2 Point isoélectrique (Zéro charge)

Le point isoélectrique (IEP : Isoelectric Point en Anglais) est un paramètre qui permet une approche des phénomènes de charge des sols. Celui-ci définit la basicité ou l'acidité d'une surface d'un sol. Si sa valeur est acide, la surface du sol a un caractère basique. Inversement, si le point isoélectrique est basique, la surface du sol a un caractère acide. C'est aussi le point auquel le potentiel Zeta est nul (Pansu et Gautheyrou, 2006b).

Voici quelques définitions des paramètres associés à l'IEP et aux propriétés des charges des sols (Tableau 17).

Tableau 17 - Définitions des paramètres associés au point isoélectrique

Abréviation	Définition
PZC	<i>Point of Zero Charge</i> : valeur du pH pour laquelle les charges totales entre le solvant et le sol sont nulles. A cette valeur les particules ne bougent pas sous l'application d'un champ électrique. En augmentant le pH du sol au-dessus du PZC, les charges entre le sol et le solvant deviennent négatives ce qui augmente la capacité d'échange cationique. Inversement, en amenant le pH en-dessous du PZC une charge positive apparaît créant une possibilité d'échange anionique.
PZSE	<i>Point of Zero Salt Effect</i> : valeur de pH mesurée par titrage d'électrolyte à différentes forces ioniques. Le pH auquel les courbes se croisent est le PZSE. A ce point, la concentration en sel n'a aucun effet sur le pH. Ce point est égal au PZC si la densité des charges σ_a et σ_b ne varie pas avec la force ionique de l'électrolyte. σ_a : charges dues à des complexes capables de former des liaisons covalentes ou ioniques très stables (autres que H^+ et HO^-) dont l'origine n'est pas électrostatique et sans molécule d'eau entre la surface des groupes fonctionnels et les complexes ioniques. σ_b : charges d'origine électrostatique provenant d'ions complexes d'une couche extérieure (autres que H^+ et HO^-) qui sont considérés comme non spécifiques.
pH_0	Détermine le signe de la charge de la surface nette. pH qui ne varie pas par l'ajout d'électrolyte. Au pH_0 , l'adsorption des ions H^+ et HO^- est égale. Le pH_0 est le pH d'une surface hydroxylée présentant une charge de surface nette nulle. Ce point peut se référer au PZC ou à l'IEP.

La méthode utilisée ici est la méthode à temps d'équilibre long (Pansu et Gautheyrou, 2006b). Elle permet de mesurer le pH_0 (PZSE). On a vu dans le paragraphe précédent qu'il était possible selon certaines hypothèses

d'approximer l'IEP par le PZSE.

Cette méthode nécessite 15 tubes (Tableau 18) et a été réalisée en triplicate pour chaque matériau étudié. Quatre grammes de sol tamisé à 400 μm ont été pesés et ont été placés dans chaque tube. Les tubes ont été numérotés de 1 à 15, et 10 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés dans chaque tube, puis 0,5 mL d'électrolyte (NaCl concentré à 0,1 M). Les tubes 1 à 7 ont été acidifiés en rajoutant une quantité décroissante de HCl concentré à 0,1 M (3 ; 2,5 ; 2 ; 1,5 ; 1 ; 0,5 et 0,25 mL). Dans les tubes 9 à 15, on a rajouté des quantités croissantes de NaOH concentré à 0,1 M (0,25 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 et 3 mL). Le tube 8 est resté tel quel. Chaque tube a été complété avec de l'eau déminéralisée pour avoir un volume de 20 mL (ratio sol/solvant de 1 pour 5). Les tubes ont été bien agités manuellement de manière à être certain que le sol soit en solution. Ils ont ensuite été laissés 4 jours à température ambiante et agités occasionnellement.

A l'issue de ces 4 jours, le pH a été mesuré. Le pH des tubes contenant 0,1 M d'électrolyte est noté pH 0,002 M. On a ajouté 0,5 mL de NaCl concentré à 2 M dans chaque tube, puis on a agité les échantillons pendant 3 heures. Le pH a de nouveau été mesuré après agitation. Ce pH est noté cette fois-ci pH 0,05 M.

L'électrolyte choisi ici est du NaCl car il permet de tester plus particulièrement la capacité d'échange des ions monovalents. C'est ce qui est le plus intéressant pour cette étude, car il est recherché in fine à étudier les capacités de rétention en NaCl des matériaux.

Tableau 18 - Récapitulatif de la préparation des échantillons pour la première mesure du pH.

4 g de sol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Eau déminéralisée (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NaCl (0,1 M)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HCl ou NaOH (0,1 M)	HCl (0,1 M)							-	NaOH (0,1 M)						
	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0,25	-	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Eau déminéralisée (mL)	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,25	9,5	9,25	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5
Volume total (mL)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mesure du pH 0,002 M	Mesure du 1 ^{er} pH à 0,1 M d'électrolyte NaCl														
NaCl (2 M)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Mesure du pH 0,05 M	Mesure du 2 ^e pH à 2 M d'électrolyte NaCl														

Pour chaque tube les valeurs $\Delta\text{pH} = [\text{pH } 0,05 \text{ M} - \text{pH } 0,002 \text{ M}]$ ont été calculées. Celles-ci ont été portées sur un graphique en fonction du pH 0,002 M afin de déterminer le point où $\Delta\text{pH} = 0$, ce qui correspond à pH_0 , c'est à dire la valeur du pH qui est indépendante de la concentration en électrolyte. Le pH a été mesuré avec la sonde AccuTupH cat. 13-620-183.

3.4.1.3 Capacité d'échange cationique/anionique

La CEC renseigne sur la capacité qu'a un matériau à échanger des cations (Ca, Mg, K, Na, Al, Fe et Mn). Elle a été déterminée selon la méthode décrite ci-dessous (Pansu et Gautheyrou, 2006a). Sa valeur est intéressante particulièrement ici car elle permet d'avoir une idée du potentiel d'adsorption du sodium pour chaque matériau.

Les essais ont été réalisés en triplicata pour chaque matériau étudié. Trois grammes de chaque matériau tamisé à 400 μm ont été pesés et placés dans des tubes d'une contenance de 50 ml. Les poids des tubes avec le matériau seulement ont été relevés. Trente millilitres de solution de NH_4NO_3 à 0,5 mol/L ont ensuite été ajoutés. Les tubes ont été agités pendant 2 heures puis centrifugés à 2000 g. Le surnageant a été récupéré : il est appelé solution A. Trente millilitres de solution de NH_4NO_3 à 0,0215 mol/L ont été ajoutés de manière à remettre le matériau en suspension. Les tubes ont de nouveau été agités pendant 1 heure puis centrifugés à 2000 g. Le surnageant a été jeté, et cette opération a été répétée encore 2 fois. On a ensuite pesé le tube pour déterminer la quantité de solution NH_4NO_3 à 0,0215 mol/L retenue dans le matériau. On note rA l'ammonium (ou nitrate) retenu exprimé en $\text{cmol/kg}(\text{matériau})$.

Ensuite, 30 mL de solution de KCl à 0,02 mol/L ont été ajoutés de manière à remettre le matériau en solution. Cette solution a un potentiel osmotique identique à la solution de NH_4NO_3 concentré à 0,0215 mol/L, et est considérée comme une solution de remplacement. La solution a été agitée pendant 60 minutes puis centrifugée à 2000 g. Le surnageant a été récupéré, et cette opération a été répétée encore deux fois. On a complété les 3 extraits jusqu'à 100 mL avec la solution de KCl à 0,02 mol/L. Cette solution est notée solution B.

Pour déterminer la CEC, on a mesuré l'ammonium total contenu dans la solution B avec une sonde à ammonium. La valeur relevée comprend l'ammonium échangeable et l'ammonium résultant de la solution de NH_4NO_3 à 0,0215 mol/L. Le résultat est noté tA . La CEC est calculée par les ammoniums échangés et on exprime le résultat en $\text{cmol}(+)/\text{kg}(\text{matériau})$:

$$CEC = tA - rA \quad (31)$$

On a mesuré les nitrates totaux incluant les nitrates échangeables et les nitrates résultant de la solution de NH_4NO_3 à 0,0215 mol/L. Les nitrates totaux ont été mesurés avec des tubes de test pour les nitrates (Hach TNT 835). Le résultat obtenu est noté tN . La CEA, exprimée en $\text{cmol}(-)/\text{kg}(\text{matériau})$, est calculée selon la relation suivante :

$$CEA = tN - rA \quad (32)$$

3.4.1.4 Autre : masse volumique des matériaux

Les masses volumiques, apparentes et réelles, de chaque matériau ont été mesurées de la même manière que pour les différentes granulométries de la calcite de la carrière Union LTÉE (voir section 3.3.1.4 Masse volumique)

3.4.2 Cinétique d'adsorption et rétention hydraulique

Les essais de cinétique et de rétention de ces matériaux ont été faits avec des solutions préparées en laboratoire.

3.4.2.1 Solutions utilisées

Les concentrations en adsorbat qui ont été préparées pour les essais d'isotherme et de cinétique doivent reproduire le type d'eau qu'on retrouve sur le site d'étude. Le chlorure est le principal élément ciblé que l'on souhaite traiter. C'est donc lui qui va quantifier le niveau de salinité dans les solutions (0, 150, 1500, 3000, 5000 mg/L de Cl). On retrouve sur le terrain bien évidemment du sodium qui est associé au chlorure (Tableau 19).

Tableau 19 - Concentrations en chlorure et en sodium utilisées pour les essais d'ASF.

Concentration dénommée	Concentration en sel (NaCl)	Concentration en chlorure (Cl)	Concentration en sodium (Na)
Unités	mg NaCl / L	mg Cl / L	mg Na / L
0 ppm	0	0	0
150 ppm	247	150	97
1500 ppm	2473	1500	973
3000 ppm	4945	3000	1945
5000 ppm	8242	5000	3242

On a ajouté également des métaux lourds, ou ETM (Elément-Trace Métallique) sensés simuler la présence des résidus de combustion des hydrocarbures et d'autres contaminations qui sont : le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le Zinc (Zn). La concentration en ETM a été toujours la même, quelle que soit la concentration en sel étudiée. Les concentrations maximales retrouvées sur le terrain ont permis de choisir quelles quantités d'ETM ont été utilisées pour la préparation de l'adsorbat (Tableau 20).

Tableau 20 - Concentrations des ETM pour les essais d'ASF.

ETM	Unités	Concentrations maximales sur le site d'étude	Concentrations utilisées
Cd	µg/l Cd	< 2	2
Cu	µg/l Cu	17	20
Ni	µg/l Ni	2,3	3
Zn	µg/l Zn	270	300

3.4.2.2 Cinétique - essais en b cher et Jar Test

Cinq cents millilitres de solution ont été mélangés dans un b cher de 1 L avec 100 g du matériau étudié (granulométrie 16-30 mm). L'expérience a été réalisée deux fois avec les extrémums des concentrations que l'on retrouve sur le site de l'étude, 150 et 5000 ppm. Pour chaque expérience, 6 b chers de la même concentration ont été positionnés dans le jar test. La vitesse de mélange est de 50 tours/min. Cette expérimentation a été réalisée une fois. L'échantillonnage se fait à 5min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min et 240 min (plus le blanc qui correspond à 0 min). On a ajouté un 7 me b cher pour l'expérience à 150 ppm qui a été utilisé pour mettre de l'eau déionisée (non chargée en sels) en contact avec le matériau de manière à étudier la désorption du matériau dans un soluté.

3.4.2.3 Rétention – essais en colonne

Les essais ont été réalisés avec la même vitesse d'écoulement et un flux ascendant. Pour chaque type d'essai en colonne les matériaux ont été testés simultanément. La pompe péristaltique utilisée (modèle 7553-80, 2001, Cole Parmer Instrument Company, IL,  .U.) permet de faire circuler en parallèle l'eau contaminée dans chaque colonne (Figure 42). Le débit fixé à 4.5 mL/min était identique pour chaque colonne. L'expérience a eu lieu dans le laboratoire à une température ambiante d'environ 22  C. La colonne est cylindrique, transparente et est composée de plexiglas. Le volume de matériaux utilisé dans les colonnes est de 1.4 L : le rayon interne est de 6 cm et la hauteur de la couche de matériaux était de 12.5 cm. Les concentrations en sel à l'affluent étaient les extrémums des concentrations rencontrées sur le terrain (150 et 5000 ppm). De plus, des ETM (Zn, Cd, Ni, Cu) ont été rajoutés aux solutions de différentes concentrations. La concentration en ETM est toujours la même et est représentative des concentrations retrouvées sur le terrain.

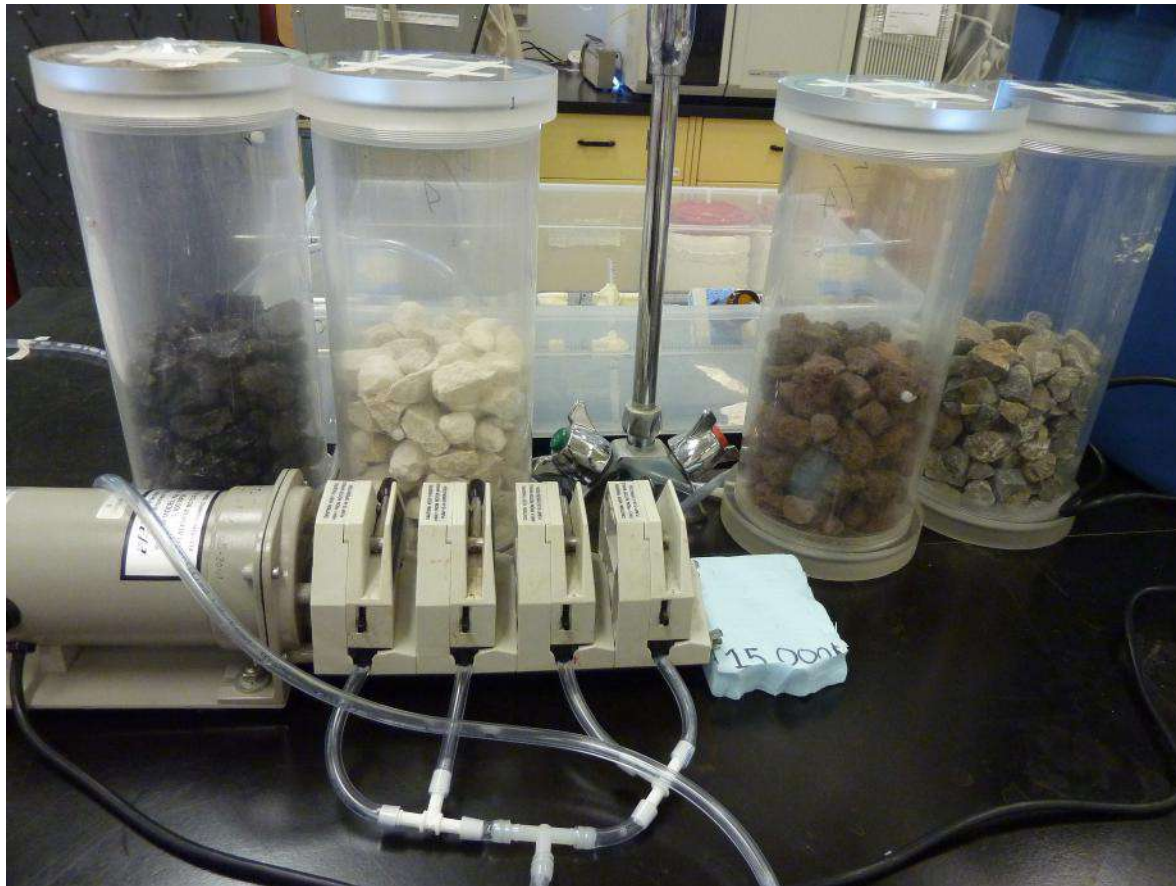


Figure 42 - Montage des essais en colonne pour les matériaux d'ASF.

De gauche à droite : anthracite, urgonien, pouzzolane et dolomie.

Des échantillonnages de 50 mL d'eau à la sortie ont été faits à 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min, 240 min, 360 min. Pour l'essai à 150 ppm, on a poursuivi l'expérience sur 20 jours pour voir la durabilité des matériaux. Les autres échantillonnages ont été réalisés à 24 h, 48 h, 72 h, 120 h, 240 h et 480 h. L'échantillonnage de l'entrée s'est fait au début de l'expérience le premier jour et en même temps que les échantillonnages pour les autres jours. On a prélevé l'eau par le tuyau situé dans la partie haute de la colonne pour les échantillons de sortie, et directement dans le réservoir pour les échantillons en entrée.

3.4.3 Échantillonnage

Lors de l'échantillonnage, deux échantillons ont été prélevés dans les béciers ou à la sortie des colonnes, et ont ensuite été filtrés avec les méthodes décrites dans les sections plus bas.

3.5 Conservation et analyses

Le suivi de la qualité de l'eau passe par la caractérisation de certains de ses paramètres. Les différentes modélisations en laboratoire font aussi l'objet d'analyses chimiques. On étudie donc les paramètres suivants : concentrations en phosphore (P), en chlorure (Cl), en sels (Na & Ca), de différents métaux lourds (Pb, Cd, Ni). Les matières en suspension (MeS) sont aussi analysées en laboratoire.

3.5.1 Filtration

Les échantillons récupérés doivent être filtrés pour la plupart des mesures à réaliser. En effet, certaines particules présentes dans les échantillons, venant du terrain ou des expériences en laboratoire, peuvent nuire aux appareillages permettant de réaliser les mesures. Le tableau suivant récapitule les échantillons qui doivent être filtrés selon les méthodes d'analyse (Tableau 21).

Tableau 21 - Liste des échantillons nécessitant ou non une filtration.

Paramètre analysé	Échantillon
Conductivité spécifique	non-filtré
pH	
Température	
Matières en suspension	
Chlorure (Cl) : sonde à chlorure	
Chlorure (Cl) : HPLC	filtré
Phosphore soluble (P)	
Sodium (Na)	
Calcium (Ca)	
Métaux lourds (Pb, Cd, Ni)	

Les échantillons sont filtrés grâce à des filtres Millipore Swinnex® (Ø : 25 mm; pores : 0,45 µm), fixés aux supports à filtre Swinnex® en polypropylène de même diamètre (Figure 43). Ce sont les échantillons que l'on va passer au HPLC, au SAA à fournaise graphite, au SAA à flamme et au spectrophotomètre UV qui nécessitent d'être filtrés.



Figure 43 - Système de filtration des échantillons.

3.5.2 Conservation des échantillons

Pour la conservation du chlorure (et également d'autres anions tels que le fluorure et le sulfate) aucun agent de conservation additif n'est requis. Il est possible de conserver l'échantillon à 4 °C à l'abri de la lumière. Dans ce cas, le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours (CEAEQ, 2014a). Pour pouvoir conserver l'échantillon sur une période plus longue, il est nécessaire de congeler ce dernier.

En ce qui concerne les métaux pour leurs analyses aux différents spectrophotomètres d'adsorption atomique (fournaise graphite et flamme), le délai de conservation entre le prélèvement et la filtration est de 24 heures. L'échantillon doit être acidifié avec un agent de préservation (3 gouttes de HNO_3 pur pour 50 ml d'échantillon). L'échantillon est ensuite à conserver à 4 °C, et le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois (CEAEQ, 2014b).

Le phosphore soluble réactif a quant à lui un délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse de 48 heures à 4 °C (CEAEQ, 2011). Il est possible de prolonger cette durée à 4 semaines en acidifiant l'échantillon de la même manière que ceux pour les métaux (3 gouttes de HNO_3 pur pour 50 ml d'échantillon).

Ici, il a le plus souvent été choisi de conserver les anions au congélateur pour limiter l'utilisation des appareils de mesure en passant un maximum d'échantillons en même temps. Il en a été de même avec les métaux. Pour le phosphore, leur conservation dépend de la disponibilité des équipements d'analyse. Il est généralement préférable d'acidifier les échantillons pour ne pas être pris de court avec le matériel.

Les échantillons de matière en suspension doivent être conservés à 4 °C avec un délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse maximum de 7 jours (CEAEQ, 2012).

3.5.3 Analyses

Différentes analyses ont été réalisées. Certaines se sont faites directement sur le terrain (voir Tableau 13 page 52), d'autres paramètres des eaux échantillonnées sur le terrain ou des échantillons prélevés lors des expériences en laboratoire ont été analysés avec l'instrumentation de l'équipe de recherche. Selon la facilité d'application des protocoles et de la disponibilité du matériel du laboratoire, il est possible que plusieurs protocoles ont été utilisés pour analyser le même paramètre. Dans ce cas, ceux-ci ont été détaillés dans les parties qui leur correspondent.

3.5.3.1 Analyses sur le terrain

La conductivité spécifique, le pH et la température de l'eau sont mesurés directement sur le terrain. Cela permet d'avoir des résultats plus réalistes par rapport à des analyses en laboratoire. Ceci est rendu possible car l'équipe de recherche dispose d'une sonde de multi-mesure de terrain : YSI 6600 V2-4 Sonde (Figure 44).



Figure 44 - Sonde YSI 6600 V2-4. Source : www.ysi.com (à gauche).

Cette sonde est simple d'utilisation et adaptée aux mesures des eaux de surface sur le terrain. Pour l'utiliser, il faut relier la sonde à la tête de lecture à l'aide d'un câble fourni. La sonde est plongée dans l'eau au niveau du point d'échantillonnage. Après environ 30 secondes, la mesure est stabilisée, et il suffit de relever les trois valeurs en question.

S'il n'y a pas assez d'eau au point d'échantillonnage, ce qui est souvent le cas par temps de sécheresse, on utilise un récipient intermédiaire. On conditionne celui-ci et on le remplit d'eau à analyser pour pouvoir y plonger la sonde et réaliser la mesure.

Au préalable, pour pouvoir utiliser la sonde, il est nécessaire de la calibrer en laboratoire avant chaque sortie terrain, la veille ou le matin avant l'échantillonnage. Pour plus de détails concernant la calibration, consulter Annexe B : Sonde YSI 6600 V2 Calibration.

3.5.3.2 Analyses des phosphores

On a vu que dans les eaux naturelles et les eaux usées, le phosphore se trouve sous différentes formes de phosphates telles que les orthophosphates, ou « phosphore réactif », les phosphates hydrolysables et les phosphates organiques, lesquels peuvent être de forme dissoute ou particulaire. Les orthophosphates sont les phosphates qui peuvent être dosés sans hydrolyse ou sans digestion oxydante (CEAEQ, 2011).

La méthode employée ici permet de mesurer le phosphore soluble réactif : 4500-P-E Ascorbic Acid Method du livre « Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater » (APHA, 2005).

Cette méthode consiste à ajouter un réactif jaune dans les échantillons. Le réactif réagit avec le phosphore soluble présent dans l'échantillon, et cette réaction va faire virer la solution vers le bleu. Selon la loi de Beer Lambert, la concentration de phosphore mise ainsi en évidence est proportionnelle à l'absorbance. En mesurant l'absorbance de la solution à la longueur d'onde en question (bleu à 880 nm) avec un spectrophotomètre à lumière visible on peut ainsi en déduire le phosphore présent dans les échantillons. Cette méthode a une précision de 3 % d'erreur. Le spectrophotomètre utilisé pour la mesure du phosphore est le modèle DR5000 Hach Company®, Germany. Pour plus de détails concernant le protocole d'analyse du phosphore, consulter Annexe C : Détermination du phosphore réactif dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : acide ascorbique avec spectrophotométrie.

3.5.3.3 Analyses du chlorure

La concentration en chlorure est également une composante importante de la contamination. On dispose de deux méthodes différentes pour réaliser la mesure des ions chlorures :

- HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) : Waters System ;
- Sonde de chlorure : Acumet Fisher Scientific .Sonde :Thermo Fisher Scientific.

Cette première méthode de mesure (HPLC) présente plusieurs avantages : elle est plus précise, elle permet une analyse d'environ 80 échantillons au cours d'une analyse (capacité maximale) sans assistance humaine.

De plus, il est également possible sans rallonger la durée des analyses de mesurer d'autres anions comme : les carbonates, les nitrites, les nitrates, les phosphates et les sulfates. Cependant, cet appareillage est beaucoup plus délicat à utiliser que la sonde chlorure que possède l'équipe. Il nécessite aussi une certaine formation et expérience pour pouvoir l'utiliser. De plus, même si le HPLC permet une analyse automatisée des échantillons, il nécessite une longue et minutieuse préparation en amont. Il faut également un apport continu en éluant pour la colonne de l'HPLC, même s'il n'est pas utilisé pour faire des analyses. Ceci implique donc un entretien régulier de l'appareil, et donc un investissement en temps. Pour plus de détails concernant le protocole d'analyse des anions au HPLC, consulter Annexe D : Détermination d'anions inorganiques: Fluorure, chlorure, nitrate, phosphate et sulfate en eaux superficielles et interstitielles. Méthode : chromatographie liquide à haute performance.

Pour ce qui est de la sonde de chlorure, son utilisation est plus simple que celle du HPLC. Elle ne nécessite pas de suivre une formation particulière comme pour le HPLC. Néanmoins, la sonde reste un appareillage fragile à utiliser et sa précision de mesure est plus faible que celle du HPLC. Par contre, l'utilisation de la sonde chlorure nécessite moins de temps pour analyser la même quantité d'échantillons. Pour plus de détails concernant le protocole de mesure avec la sonde chlorure, consulter Annexe E : Détermination du chlorure par dosage au nitrate de sodium.

Ici, selon les disponibilités de l'HPLC (utilisation par d'autres membres de l'équipe, endommagement), les deux méthodes ont été utilisées pour analyser la concentration en chlorure.

3.5.3.4 Analyses des métaux

L'un des points les plus intéressants et des plus pertinents de la maîtrise est l'évaluation de la concentration des sels. Les sels analysés ici sont le sodium (Na) et le calcium (Ca). Ce sont les principaux responsables de la forte conductivité présente dans les eaux de surface du système. Le sodium et le calcium vont être analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme de marque Varian AA 240 FS. Le spectromètre peut être utilisé sous deux modes, en absorption ou en émission selon la nature des éléments à analyser. Dans le cas de l'analyse du sodium et du calcium, il est utilisé en émission de flamme.

La méthode utilisée pour analyser les métaux solubles est la 3111 Metals by flame atomic absorption spectrometry du livre « Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater » (APHA, 2005). Les échantillons à analyser sont introduits dans des tubes de 15 ml dans des racks prévus à cet effet, après paramétrage de l'appareil et du logiciel, l'analyse se fait automatiquement à l'aide d'un bras mécanique SPS 3.

Un des points les plus importants dans cette analyse est la préparation de la solution de triton et des solutions standards. La solution de triton sert à diluer les échantillons et les standards mais aussi à nettoyer la flamme

et l'échantillonneur. Elle est préparée à partir de triton x-100 diluée à 0,01% et acidifiée à l'acide nitrique à 1% v/v. Des solutions de qualité, concentrées à 1000 mg/L servent à préparer les standards de mesure pour calibrer l'appareil. Pour les échantillons ayant des concentrations supérieures à la valeur du standard, une dilution est faite automatiquement et la concentration réelle de l'échantillon est calculée. Cette dilution peut se faire jusqu'à 50 fois. Si la teneur en sodium et calcium est trop grande pour être évaluée avec les dilutions de l'appareil, il est nécessaire de faire des dilutions manuelles lors de la préparation des échantillons.

Pour plus de détails concernant le protocole d'analyse du phosphore, consulter Annexe F : Détermination des éléments en traces métalliques : cadmium, calcium, cuivre, chrome, fer, nickel, plomb, sodium dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : spectrophotométrie par absorption atomique à flamme.

3.5.3.5 Analyses des métaux lourds

La présence remarquée et la toxicité des métaux lourds comme le plomb (Pb), le nickel (Ni) et le cadmium (Cd) nécessitent leur analyse. Étant donné les faibles concentrations rencontrées sur le terrain de ces métaux, leur analyse doit se faire avec un spectromètre d'absorption atomique à four graphite (modèle Varian 240Z AA). Ce type de spectromètre est plus précis que celui utilisé pour le calcium et le sodium. Un tel instrument est capable de mesurer des concentrations jusqu'en ppb. La même méthode d'analyse est cependant utilisée : 3111 Metals by flame atomic absorption spectrometry du livre « Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater » (APHA, 2005). Le protocole d'analyse qui en découle est décrit dans Annexe G : Détermination des éléments en traces métalliques : cadmium, calcium, cuivre, chrome, fer, nickel, plomb, sodium dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : spectrophotométrie par absorption atomique à Fournaise Graphite.

3.5.3.6 Analyses des matières en suspension

La méthode utilisée pour déterminer les MeS est la 2540 D Total Suspended Solids Dried at 103-105°C du livre « Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater » (APHA, 2005). Le principe de cette méthode consiste à passer un certain volume connu d'eau échantillonnée au travers d'un filtre de type « glass-fiber » 934-AH Whatman (porosité de 1,5 µm) et de peser ce filtre avant et après la filtration. On obtient ainsi la masse des MeS passée à travers le filtre, et connaissant le volume d'eau filtrée, on peut déterminer les MeS en mg/l. Pour plus de détails concernant le protocole d'analyse des MeS, consulter Annexe H : Détermination de la concentration de matière en suspension (MES) : Méthode Gravimétrique.

3.5.3.7 Analyses réalisées par le CEAEQ

Pour appuyer et valider les analyses, il a été demandé des analyses complémentaires au Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ). Le coût de ces analyses étant assez élevé, il a été fait seulement une analyse dans l'année. Les analyses demandées sont le phosphore total, le chlorure et les

métaux, qui englobent une grande variété d'éléments : aluminium, bore, baryum, calcium, cadmium, chrome, cuivre, fer, potassium, magnésium, manganèse, sodium, nickel, plomb, strontium, zinc. Les résultats obtenus par les analyses du laboratoire de l'université ont été comparés avec les résultats donnés par le CEAEQ.

4 Résultats et discussion

Les résultats des deux projets à l'étude sont présentés dans cette section sous 4 parties : les 3 premières (Hydraulique du système, Qualité des eaux et Modélisation en laboratoire) concernent le projet du lac Saint-Augustin et la dernière (Matériaux pour le Massif Central) concerne celui du Massif Central.

4.1 Hydraulique du système

4.1.1 Débits

Les installations hydrauliques mises en place en octobre 2012 et au printemps 2013 ont permis d'évaluer le bilan hydraulique de la zone considérée du lit filtrant. Cette zone considérée est délimitée en amont par le baril de la sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant et en aval par la sortie du lit filtrant et la digue du fossé (Figure 45).



Figure 45 - Schéma de la zone considérée du lit filtrant avec les équipements hydrauliques et les sens d'écoulement.

Il a pu être mis en correspondance les différents débits pour chaque date d'observation. Il apparaît clairement qu'il y a des jours où le débit en sortie est plus faible qu'en entrée, et inversement (Tableau 22).

Il a été remarqué, pour des débits importants (> 5 L/s), que le débit en entrée (baril) est supérieur au débit sortant (débit de la digue et débit de la sortie du lit filtrant). En émettant l'hypothèse que le régime était

permanent au moment où ces mesures ont été prises, il apparaîtrait donc qu'une certaine quantité d'eau quitte la zone considérée par un autre endroit que la digue ou le lit filtrant. Les observations faites sur le terrain ne permettent pas de trouver une quelconque explication qui irait dans ce sens là. L'hypothèse qui s'offre alors serait qu'il y aurait une perte d'eau par infiltration, non observable à l'oeil nu, dans la zone considérée. Cette infiltration peut se faire au niveau de la zone stagnante, dans la partie du fossé en amont de la digue ou dans le lit filtrant.

A l'inverse, lorsque des faibles débits sont mis en jeu ($< 400 \text{ mL/s}$), il a été remarqué que les débits sortants sont plus importants que le débit entrant. Ceci peut être dû au fait que la zone stagnante en amont du lit filtrant et de la digue agit comme une réserve d'eau et continue d'alimenter le lit filtrant et de circuler par la digue. Ceci revient en fait à faire l'hypothèse d'un écoulement non permanent. Mais si l'on fait l'hypothèse inverse, cela revient à dire que la zone considérée est alimentée en eau souterraine. Que ce soit avec de grands débits ou de faibles débits, il semblerait qu'il y ait une interaction hydraulique entre la nappe phréatique et la zone considérée.

Tableau 22 - Bilan hydraulique entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant. Classification par débit d'entrée croissant.

	Débit			
Date	Entrée	Sortie	Sortie - Entrée	Part du LFA
	L/s			%
08/05/13	0,000	0,039	0,039	100
21/06/13	0,000	0,057	0,057	100
03/07/13	0,000	0,053	0,053	100
08/07/13	0,000	0,094	0,094	100
09/07/13	0,000	0,124	0,124	100
05/07/13	0,000	0,106	0,106	100
17/06/13	0,000	0,070	0,070	100
18/06/13	0,000	0,025	0,025	100
19/06/13	0,000	0,030	0,030	100
10/07/13	0,000	0,030	0,030	100
11/07/13	0,000	0,039	0,039	100
12/07/13	0,000	0,025	0,025	100
05/06/13	0,000	0,030	0,030	100
31/07/13	0,000	0,158	0,158	100
01/08/13	0,000	0,166	0,166	100
02/08/13	0,000	0,224	0,224	100
25/07/13	0,041	0,315	0,274	100
14/06/13	0,225	0,413	0,188	54
08/08/13	0,225	0,398	0,174	100
12/06/13	0,329	0,669	0,340	100
25/06/13	5,562	0,130	-5,432	100
18/07/13	5,562	3,540	-2,022	31
21/05/13	5,562	1,628	-3,935	59
28/05/13	5,562	4,213	-1,349	11
13/05/13	5,562	3,131	-2,431	22
19/07/13	5,562	4,132	-1,430	10
22/07/13	5,562	4,853	-0,709	23

Une autre chose a également été remarquée. Lorsque les débits mis en jeu sont très faibles (quelques mL/s), l'eau dans le puisard est en dessous de l'entrée (bas de la grille). Les observations visuelles montrent que l'eau dans la zone stagnante n'alimente plus le puisard (débit nul). L'eau que contient le puisard agit donc seule et sans se renouveler pour générer le gradient hydraulique permettant l'écoulement dans le corps granulaire. La mesure du débit à la sortie du lit filtrant devrait diminuer en même temps que la charge hydraulique qui lui est appliquée. Or, on a constaté que ce débit continue d'être constant, ainsi que le niveau d'eau dans le puisard. Compte tenu du débit mesuré, le volume sorti du lit filtrant pendant la durée d'observation a été calculé. Le volume ainsi mesuré est assez important pour qu'il engendre une variation perceptible à l'entrée du lit filtrant, ce qui n'est pas le cas. Ce raisonnement confirme donc l'hypothèse d'interaction hydraulique avec les écoulements souterrains. L'hypothèse est même affinée car on sait que cette interaction se passe au moins au niveau du lit filtrant. Cela veut donc dire que l'hypothèse de son imperméabilisation est fausse.

4.1.2 Fonctionnement du lit filtrant

4.1.2.1 Perméabilité du lit filtrant

Grâce à l'installation des deux règles dans le puisard, une pour mesurer en positif et une autre en négatif par rapport à l'entrée (bas de la grille) de ce dernier, une corrélation entre la charge hydraulique appliquée au lit filtrant et le débit de sortie a pu être établie (Figure 46).

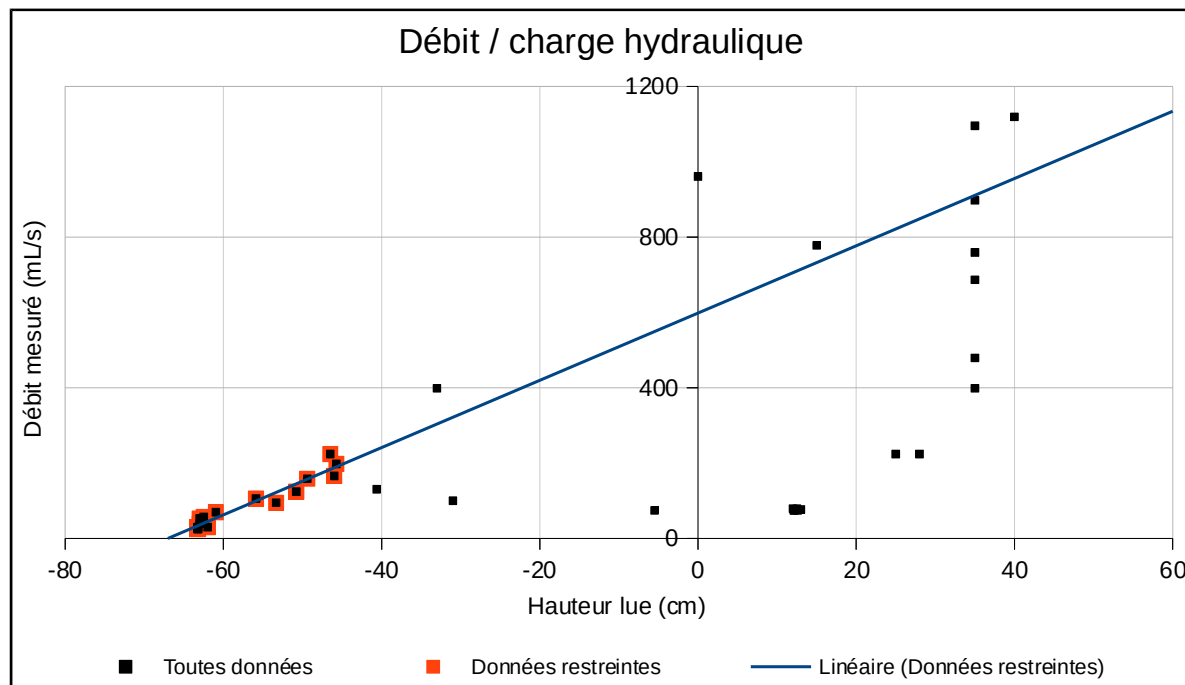


Figure 46 - Corrélation entre la charge hydraulique appliquée au lit filtrant et le débit de sortie sur les années 2012 et 2013.

L'observation qui peut en être faite est que les points ainsi tracés (appelés « toutes données ») devraient former une droite (relation de Darcy, formule 19). Il en a l'air tout autrement (Figure 46). Les valeurs au delà de -40 cm semblent ne pas faire partie d'une régression envisageable. On remarque notamment que les mesures réalisées pour une hauteur d'eau supérieure à 30 cm peuvent donner des débits très différents pour la même hauteur d'eau lue (Figure 46). Ceci semble montrer qu'il y a un problème de fonctionnement au niveau des grandes hauteurs d'eau. L'hypothèse avancée dans le chapitre précédent permettrait d'expliquer cette anomalie (voir section 4.1.1 Débits). Une mauvaise isolation hydraulique du lit filtrant permettrait à l'eau souterraine d'interagir avec l'eau qui traverse le lit, faussant ainsi le débit mesuré en sortie.

Néanmoins, on peut se baser sur les valeurs comprenant uniquement les faibles hauteurs d'eau pour réaliser la corrélation. En ne tenant compte que des valeurs inférieures à -41 cm (appelées « données restreintes »), on obtient un coefficient de détermination de 0,93 (contre 0,35 pour toutes les données). Les « données restreintes » permettent d'obtenir un coefficient de détermination plus acceptable. On peut donc déduire de cette régression que la perméabilité du corps granulaire est de $8,9 \cdot 10^{-3}$ m/s et que la profondeur d'eau correspondant à une charge hydraulique nulle est de 67 cm. La comparaison des différentes perméabilités mesurées et théorique est faite dans la section 4.3.1.1 Perméabilité et celles des différentes charges hydrauliques dans la section suivante.

4.1.2.2 Charge hydraulique nulle

La charge hydraulique nulle a pu être estimée de différentes façons :

- La première s'est faite par simple observation, en relevant la hauteur d'eau pour laquelle il n'y avait plus d'écoulement en sortie. Cette hauteur lue sur la règle est de -67 cm, donc ceci correspond à une charge hydraulique de 67 cm ;
- Le deuxième moyen est par corrélation de toutes les valeurs hauteur d'eau / débit mesurées pour le lit filtrant. Ceci a été fait dans la partie précédente (voir section 4.1.2.1 Perméabilité du lit filtrant) et la valeur déterminée est également de 67 cm ;
- Enfin la troisième façon de déterminer la charge hydraulique nulle est par les mesures réalisées lors de l'arpentage. Celle-ci est de 61,5 cm.

Tableau 23 - Récapitulatif des différentes charges hydrauliques correspondant à un débit nul déterminées ou calculées à partir des données terrain.

Charge hydraulique ($Q = 0$ m/s)	h (cm)
Donnée par Dessau	72
Niveau minimal observé	67
Mesurée sur le terrain (corrélation)	67
Arpentage	61,5

4.1.2.3 Essais de traçage

Cinq essais de traçage ont été réalisés pour caractériser le comportement hydraulique du lit filtrant. La fluorescéine a été utilisée comme traceur pour les deux premiers essais. Ces premiers essais ont permis de cerner les éléments importants du traçage appliqué au lit filtrant.

Traçage à la fluorescéine

Le premier essai de traçage (début 19/07/2011) s'est effectué avec une concentration assez importante (masse de traceur injectée de 320 g de fluorescéine) pour que le suivi soit réalisable uniquement à l'oeil nu. Le niveau d'eau dans le puisard (non mesuré) était le même à chaque observation et le débit en sortie de 50 mL/s, ce qui correspond à un temps de résidence théorique d'environ 9 jours. Un jour après injection, il n'a été observé aucune trace de fluorescéine ni à l'entrée ni à la sortie, et à 2 jours un refoulement en entrée et toujours rien en sortie. L'observation suivante, réalisée 4 jours après injection montrait une forte présence de fluorescéine en sortie. La conclusion fut que le début du pic est arrivé entre 2 et 4 jours, et donc que le temps de rétention correspondant du lit filtrant pour ces conditions hydrauliques était inférieur à celui théorique.

Le deuxième essai de traçage (début 09/08/2011) a été réalisé avec une concentration plus faible (masse de traceur injectée de 100 g) pour faire un suivi par échantillonnage avec une analyse au fluorimètre. Le suivi hydraulique a montré un débit relativement constant à 100 mL/s sur les deux premiers jours, qui a légèrement chuté à 88 mL/s au troisième, et 77 mL/s au quatrième. Ceci donne un temps de rétention hydraulique théorique compris entre 4,5 jours et 6 jours. Les résultats montrent qu'il en est tout autre. L'échantillonnage s'est fait de manière ponctuelle et quelques mesures ont été réalisées à 1, 2, 3 et 4 jours après l'injection. La concentration mesurée à 1 jour était nulle, comme celle de 4 jours. Par contre, à 2 jours on relève une concentration en fluorescéine de 38 µg/L, qui diminue à 4 µg/L à 3 jours. La conclusion tirée est que le pic de fluorescéine se situe entre 1 et 3 jours, et on peut même supposer que le temps de séjour pour ces conditions hydrauliques serait autour de 2 jours, qui reste toujours inférieur au temps de séjour théorique.

Pour avoir une meilleure interprétation des résultats des essais de traçage, il a été décidé de mesurer la

concentration du traceur de manière continue, et donc de changer d'instrumentation et de traceur pour passer à la rhodamine WT.

Traçage à la rhodamine WT

Trois essais de traçage ont été réalisés avec la rhodamine WT. Les conditions hydrauliques de ces essais ont été différentes à chaque fois, ce qui permet de mieux étudier le fonctionnement du lit filtrant.

Le troisième essai de traçage (début 13/11/2012) (premier avec la rhodamine) a été réalisé sur 7 jours avec une masse de traceur injectée de 21,6 g. Les conditions hydrauliques de cet essai sont restées les mêmes pour chaque observation, à savoir que le débit de sortie était de 76 mL/s (± 3 mL/s) et la hauteur d'eau lue de +12,4 cm ($\pm 0,6$ cm). Les observations faites aux extrémités du lit filtrant ont montré qu'il y avait présence de rhodamine à l'entrée à plusieurs reprises témoignant d'un refoulement des eaux (Tableau 24). Ce phénomène, déjà constaté dans le premier essai de traçage réalisé avec la fluorescéine, montre que l'eau « circule » dans le mauvais sens à au moins deux reprises dans cette expérience.

*Tableau 24 - Récapitulatif de la présence de rhodamine aux extrémités du lit filtrant pour le troisième essai.
Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.*

Temps après injection (jour)		0	0,95	1,16	2,14	2,97	3,19	3,93	6,92	9,14
Présence visuelle de rhodamine WT	Entrée	oui	oui	non	oui	non	oui	oui	non	non
	Sortie	non	non	non	non	non	non	non	non	oui

La courbe de suivi de la concentration en rhodamine montre que la concentration en sortie est toujours nulle, et qu'une augmentation sensible s'opère à partir du sixième jour. La concentration augmente ensuite pour atteindre 8,5 $\mu\text{g/L}$ lorsque la sonde de mesure a été retirée (Figure 47). En effet, à cette concentration, la rhodamine n'est pas visible à l'œil nu. Le débit mesuré pendant l'expérience, en supposant qu'il n'ait pas varié plus que les observations ponctuelles ne permettent de le déterminer, voudrait que le temps de séjour du lit filtrant soit de 6 jours. Cependant, compte tenu des mesures continues ainsi que de l'observation faite à 9 jours après que la sonde ait été retirée (Tableau 24), il apparaît que le temps de rétention soit supérieur à 7 jours.

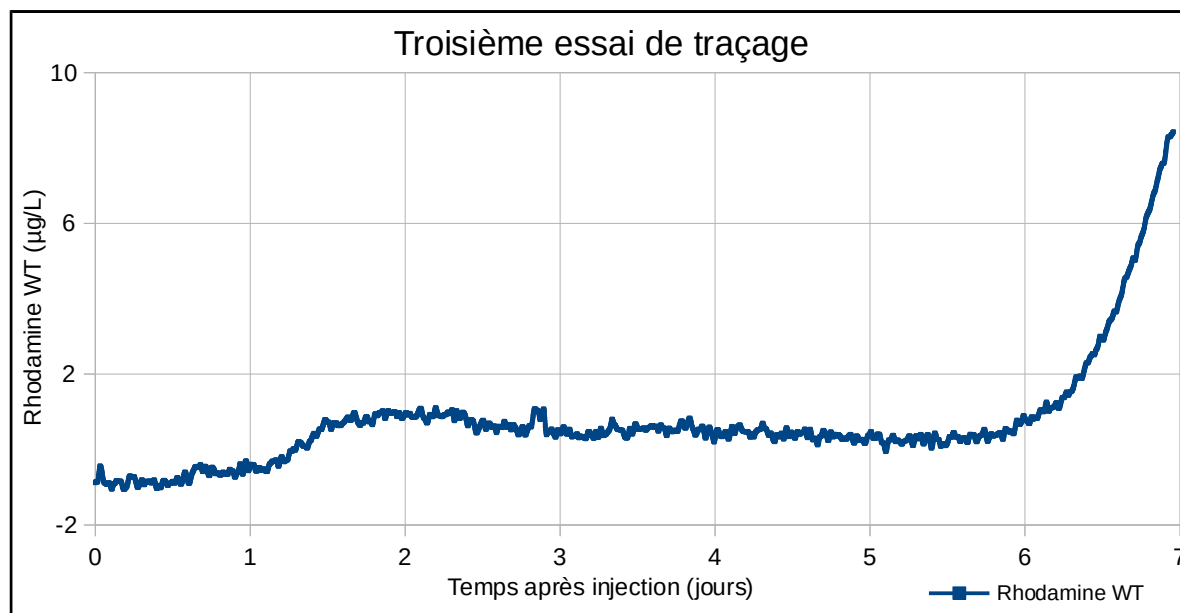


Figure 47 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le troisième essai de traçage (13/11/2012).

Le quatrième essai de traçage (début 11/06/2013) s'est réalisé avec une masse de traceur identique au troisième essai (21,6 g). Les conditions hydrauliques ont grandement varié pendant cet essai, d'autant plus qu'il a été réalisé sur une période bien supérieure au temps de rétention théorique pour éviter de manquer le pic de concentration comme au troisième essai. Ainsi, le débit mesuré a évolué entre 39 et 1096 mL/s, et la hauteur d'eau entre -63 et +35 cm.

L'injection du traceur s'est faite pendant une pluie intense (13,8 mm) qui a débuté 6 heures avant l'injection. Le débit en sortie du lit filtrant était à ce moment de 198 mL/s. L'observation faite 22 heures (0,93 jour) après injection a montré un débit de 1096 mL/s avec une présence visible de rhodamine à la sortie du lit filtrant. Plus rien n'a été observé aux extrémités du lit filtrant pour les autres temps (Tableau 25).

Tableau 25 - Récapitulatif du quatrième essai de traçage.
Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.

Temps après injection (jour)	0	0,93	2,77	5,75	6,76	7,91	9,75	13,96	21,78
Hauteur lue puisard (cm)	-45,7	+35,0		-50,8	-55,9	-61,0	-63,0		-40,6
Débit (mL/s)	198	1096	315	124	106	70	39	961	130
Présence visuelle de rhodamine WT	Entrée	oui	non	non	non	non	non	non	non
	Sortie	non	oui	non	non	non	non	non	non

La mesure des concentrations en rhodamine confirme les observations terrains. On remarque un pic de

concentration très net qui commence 8 heures (0,33 jours) après injection. Ce pic diminue rapidement pour atteindre une concentration très proche du seuil nul avant deux jours d'expérience. On observe pendant le deuxième jour de l'expérience un petit ressaut de concentration, puis la concentration revient au seuil nul (Figure 48).

Si l'on omet le second pic, la courbe de concentration s'apparente fortement à celle de la réponse d'un réacteur piston (voir section Théorie des traceurs). Le temps de rétention théorique pour un réacteur tel que le lit filtrant est compris entre 10 et 55 heures pour un débit compris entre 198 et 1096 mL/s (débits mesurés pendant le pic de concentration). Il serait de 16h52m pour un débit moyen de 647 mL/min. Le temps de rétention mesuré correspond ici à 15h27m. Avec ces conditions hydrauliques, qui sont des débits importants à l'échelle du lit filtrant, on a un fonctionnement piston du lit filtrant où la théorie rejoint bien la pratique. Le ressaut de concentration observé au deuxième jour peut être expliqué par l'interaction avec les écoulements souterrains mis en évidence précédemment (voir section 4.1.1 Débits). Une partie du traceur s'accumulerait hors du lit filtrant, et celui-ci resurgirait quelques temps après produisant ce ressaut de concentration.

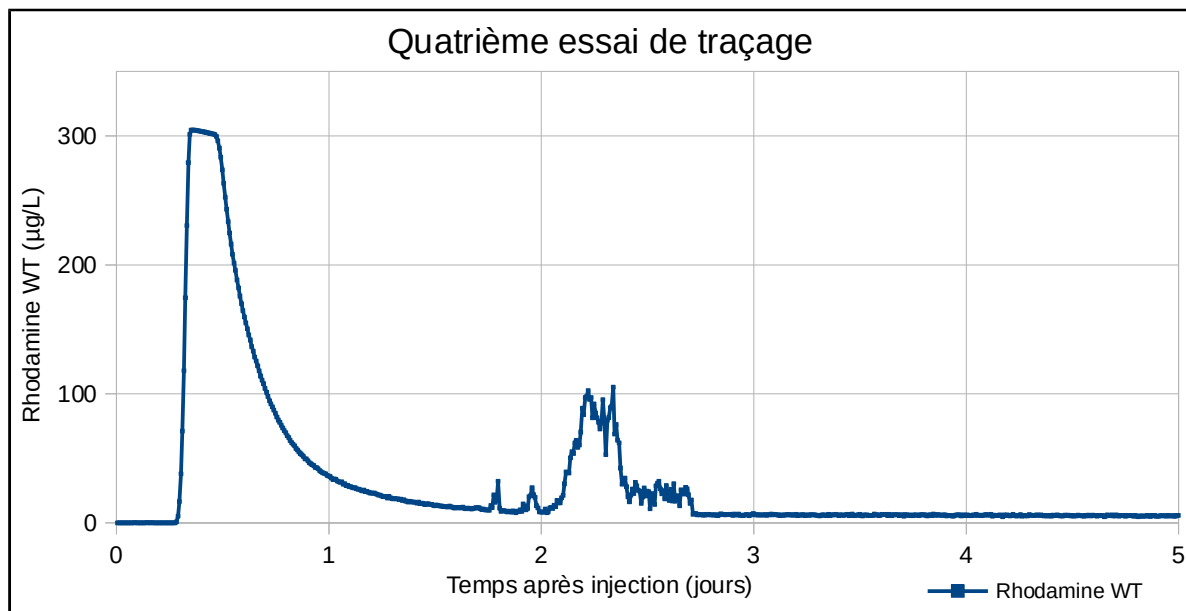


Figure 48 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le quatrième essai de traçage (11/06/2013).

Le cinquième essai de traçage (début 05/07/2013) s'est fait avec une masse injectée un peu plus faible (19,6 g). Si les gammes des débits et hauteurs d'eau dans le puisard observées sont sensiblement les mêmes (de 25 à 1119 mL/s pour les débits et -63,2 à +40 cm pour la hauteur d'eau lue dans le puisard), l'évolution de ce débit pose des conditions hydrauliques bien différentes. En effet, pendant les 12 premiers jours de l'expérience celui-ci est resté bien en-dessous de 100 mL/s, et le niveau d'eau dans le puisard autour de -60

cm (Tableau 26). Ce n'est qu'au 12^{ème} jour que les conditions hydrauliques ont réellement changé, avec notamment une forte précipitation (22,3 mm) précédant la courbe de percée du traceur (Figure 49). L'observation terrain au 12^{ème} jour qui a suivi de 18 heures (0,75 jour) cette précipitation montre d'ailleurs que le débit était nettement plus élevé qu'au début de l'expérience (398 mL/s). Une deuxième précipitation durant le 13^{ème} jour (30,8 mm) a encore fait augmenter le débit par la suite : une observation réalisée à exactement 14 jours fait état d'un débit de 1119 mL/s. Il s'en est suivi également une autre précipitation à la fin du 14^{ème} jour d'expérience (38,9 mm).

*Tableau 26 - Récapitulatif du cinquième essai de traçage.
Les surbrillances rouges représentent la présence visuelle de rhodamine.*

Temps après injection (jour)		0	2,94	3,98	4,97	5,86	6,76	12,84	14,00	16,78
Hauteur lue puisard (cm)		-53,3	-62,0	-63,0	-63,2	-62,0	-63,2	-33	+40	-46,5
Débit (mL/s)		94	57	53	25	30	30	398	1119	224
Présence visuelle de rhodamine WT	Entrée	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	non
	Sortie	non	non	non	non	non	non	oui	non	non

Si l'on considère que la première pluie a provoqué la sortie du traceur, on peut donc supposer que l'expérience démarre au moment de cette première pluie. On en conclut que le temps de rétention du lit filtrant pour cette expérience est de 1j6h. Étant donné que la mesure du débit réalisée pendant le 12^{ème} jour a été faite exactement au summum du pic de concentration, on fait l'approximation que le débit mesuré à cet instant est le plus représentatif de la courbe de percée pour le calcul du temps de rétention correspondant. En effet, la deuxième pluie a commencé une fois que la concentration du traceur est redescendue en-dessous de la moitié du maximum de concentration (Figure 49). Donc, pour un débit de 398 mL/s, le temps de rétention correspondant est de 1j3h. Là encore, comme pour le quatrième essai de traçage, on remarque que le temps de rétention mesuré par l'essai de traçage et celui théorique calculé par le débit mesuré sont assez proches. Cela est néanmoins vrai pour des débits assez importants (> 400 mL/s) à l'échelle du système.

La courbe de percée du traceur est cependant moins élégante que celle du quatrième essai de traçage. On ne remarque pas non plus de mauvais fonctionnement évident connu. Une légère inflexion visible lors de l'augmentation de la concentration peut faire penser à un court-circuit, mais celui-ci resterait faible. L'impact de la deuxième précipitation est légèrement visible sur la courbe : on remarque que la concentration du traceur diminue plus rapidement suite à cette précipitation (Figure 49).

Une remarque peut être faite par rapport au fait qu'il se passe 12 jours avec un certain écoulement en sortie du lit filtrant et que la concentration du traceur est toujours restée nulle. L'évaluation du temps de rétention que

devrait avoir celui du traceur pour un débit pondéré sur les mesures hydrauliques réalisées lors de ces 12 jours donne un temps de 10j09h. Or, si tel était le cas, on devrait observer une augmentation de la concentration de rhodamine bien avant ce temps, car le temps de séjour n'est rien d'autre que la moyenne des temps de séjour des particules s'écoulant dans le lit filtrant. Il n'en est rien. Ceci laisse penser que l'interaction entre le lit filtrant et les eaux souterraines permet à celles-ci de s'écouler au travers d'une partie du lit filtrant ralentissant la progression de la rhodamine dans ce dernier, et rallongeant de ce fait le temps de séjour. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que de la rhodamine est toujours visible à l'entrée du lit filtrant à toutes les observations faites avant la première précipitation (Tableau 26).

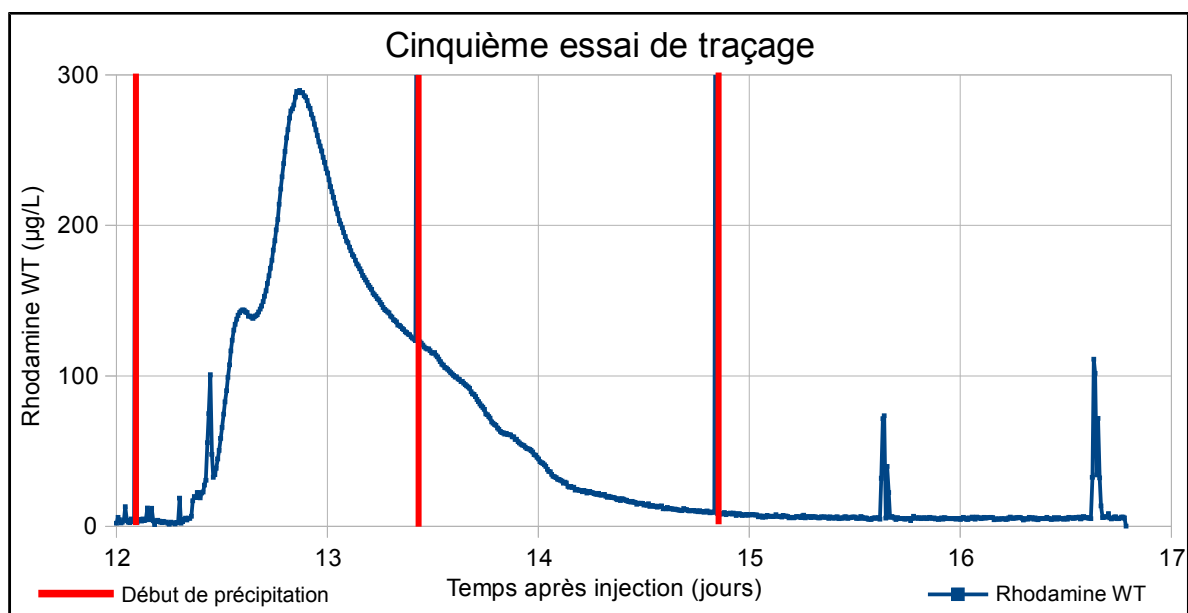


Figure 49 - Courbe de suivi de la concentration en rhodamine WT pour le cinquième essai de traçage (05/07/2013).

Tableau 27 - Récapitulatif des 5 essais de traçage.

n° de l'essai	Date	Type de traceur	Masse de traceur injectée	Débits : moyen mini Maxi	Hauteur d'eau lue dans le puisard	TRH théorique	TRH mesuré	Débit calculé avec le TRH mesuré
-	-	-	g	mL/s	voir unité	voir unité	voir unité	mL/s
1	19/07/2011	Fluorescéine	320	50 50 50	<i>non mesurée</i>	~ 9 jours	compris entre 2 et 4 jours	compris entre 114 et 227
2	09/08/2011		100	91 77 100	<i>non mesurée</i>	compris entre 4,5 et 6 jours	compris entre 1 et 3 jours	compris entre 152 et 455
3	13/11/2012	Rhodamine WT	21,6	76 73 79	12,4 cm ± 0,6 cm	6 jours	> 7 jours	< 65
4	11/06/2013		21,6	647 198 1096	compris entre - 63 et + 35 cm	16 h 52 m	15 h 27 m	706
5	05/07/2013		19,6	647 25 1119	compris entre - 63,2 et + 40 cm	1 j 3 h	1 j 6 h	366

Discussion et conclusions des essais de traçage

Comme on peut le voir, l'analyse et la détermination d'un temps de résidence sur le terrain sont difficiles du fait de la multiplicité des paramètres à prendre en compte ainsi que des moyens disposés : masse de traceur à injecter, conditions hydrauliques, mesures ponctuelles ou en continu de la concentration du traceur ou du débit. Néanmoins, plusieurs commentaires peuvent être faits par rapport aux différents essais de traçage réalisés :

- Pour tous les essais de traçage, même en injectant le traceur à l'aide d'une seringue directement dans l'entrée du tuyau du lit filtrant, on observe une certaine diffusion du traceur jusqu'à la surface du puisard. Cette diffusion s'étend même parfois jusqu'à la zone stagnante en amont du lit filtrant et passe par le fossé longeant le lit filtrant ;
- Une fois l'expérience de traçage débutée, un refoulement du traceur à l'entrée du lit filtrant a été observé à plusieurs reprises (essai n°1 et n°3). C'est à dire qu'on a noté la présence visuelle de rhodamine à l'entrée du puisard après que l'on ait relevé au moins une fois sa non-présence visuelle à cette même entrée ;
- Dans l'essai n°4, on remarque une certaine anomalie sur la courbe de l'essai de traçage au 2^{ème} jour d'expérience (Figure 48). Il semblerait que ce ne soit pas un des mauvais fonctionnements existant dans la littérature (volume mort, volumes stagnants, court-circuit). En effet, il apparaît un ressaut semblable à un deuxième pic, mais beaucoup moins net et plus petit que le premier. Celui-ci ne correspond pas à la courbe principale de concentration et semble se superposer à cette dernière comme si l'on avait injecté une autre quantité de traceur 1 jour après la première injection. L'hypothèse qui s'impose pour expliquer ce phénomène est l'imperméabilité du lit filtrant montrée précédemment (voir section 4.1.1 Débits). Cette imperméabilité étant imparfaite, il y a une interaction avec les écoulements souterrains qui vient altérer l'essai de traçage. Pendant la première partie de l'essai, une part du traceur s'infiltre hors du lit filtrant et s'y accumulerait. La liaison piézométrique avec les eaux souterraines ferait ressortir cette quantité ensuite sous la forme d'une seconde injection ;
- Cette hypothèse permettrait aussi d'expliquer l'essai de traçage n°3 et la première partie (12 premiers jours) de l'essai n°5. Le temps de séjour estimé par les débits mesurés pour ces deux essais est inférieur à celui réel mesuré avec la sonde à rhodamine. Il peut être fait l'hypothèse que l'interaction entre les eaux souterraines et le lit filtrant joue encore un rôle. De l'eau souterraine s'infiltre dans le lit filtrant ralentissant la circulation de l'eau censée circuler depuis l'entrée et donc ralentissant la progression de la rhodamine. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que de la rhodamine est toujours visible à l'entrée du lit filtrant pour la majeure partie des observations faites lors de ces deux essais

(Tableau 24 et Tableau 26). Le refoulement observé à l'entrée du lit filtrant serait même le cas extrême de cette infiltration, forçant l'eau à peine rentrée dans le lit filtrant par le puisard à en ressortir ;

- Il a été observé dans les deux premiers essais de traçage que le temps de séjour, estimé par les débits mesurés, est inférieur à celui réel observé à l'œil nu sur le terrain. Ceci supposerait donc la présence de chemins préférentiels. Malheureusement un suivi en continu de la concentration du traceur étant impossible à ces dates là, il est difficile de conclure quant à cette hypothèse, d'autant plus que les mesures des débits ont été réalisées par la méthode volumétrique et non avec le déversoir, ce qui, selon les conditions hydrauliques, est moins pratique à mettre en place et donc moins précis ;
- Enfin, il apparaît que pour des débits importants ($> 400 \text{ mL/s}$) à l'échelle de la zone étudiée, l'essai de traçage s'apparente à celui d'un réacteur piston. Ceci est bien observable pour l'essai n°4 et la fin (après 12 jours) de l'essai n°5. Les temps de séjour mesurés par les essais et ceux déduits des débits sont très proches ce qui conforte cette affirmation.

4.2 Qualité des eaux

4.2.1 Analyse qualitative

Cette section présente les résultats de la qualité des eaux pour le lit filtrant de manière qualitative et ne tient pas compte des débits ni des temps de séjour.

4.2.1.1 Conductivité, pH, température

Conductivité spécifique

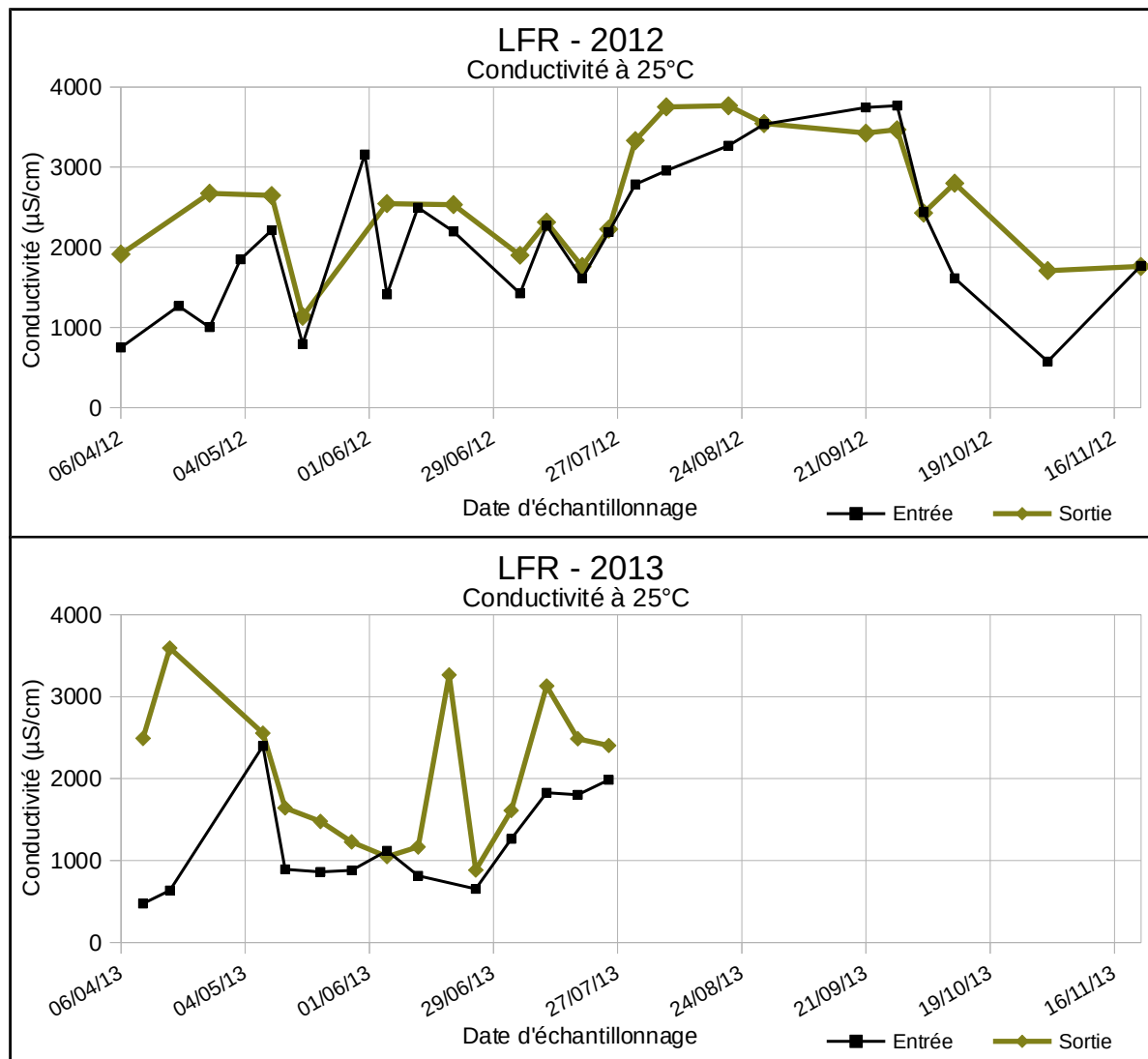


Figure 50 - Conductivité spécifique à 25°C aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

Le premier constat que l'on peut faire concernant la conductivité aux extrémités du lit filtrant est que celle-ci est élevée (jusqu'à 3800 µS/cm). De plus, elle a tendance à être plus importante à la sortie qu'à l'entrée du lit

filtrant (Figure 50). Elle l'est d'ailleurs complètement pour l'année 2013. Un autre constat qui est fait est que la conductivité est plus importante pour les mois d'août et septembre et forme un plateau (Figure 50). Ceci s'explique par le fait que les écoulements dans le système ont été moins importants car marqués par la période estivale, ce qui a pu être constaté visuellement lors du suivi sur le terrain.

Concernant les autres entités du système, on retrouve également des fortes valeurs de conductivité, allant jusqu'à 5400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, principalement en entrée du système et en entrée du bassin de rétention (Tableau 28). Même s'il n'y a pas de seuil limite, ceci est anormalement élevé pour une conductivité d'eau de surface (MDDEFP, 2014). Néanmoins on reste dans des ordres de grandeur normaux pour des eaux chargées en sels de déglacage et aussi par rapport à la conductivité mesurée dans les fossés bordant l'autoroute avant l'implantation du système pilote qui était de 4380 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Galvez-Cloutier, 2010).

Tableau 28 - **Conductivités spécifiques** observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.

Concentration observée		Minimale	Maximale	Moyenne
		$\mu\text{S}/\text{cm}$		
Bassin de rétention	Entrée	267	5379	2380
	Sortie	407	4062	2028
Système	Entrée	509	5412	2321
	Sortie	509	4030	1783

Il apparaît que la conductivité a tendance à diminuer dans le bassin de rétention d'en moyenne 23 %. Il en est de même pour l'évolution de la conductivité dans le système. On y observe une diminution de 15 % sur l'ensemble des données de 2012 et 2013 (formule 26).

pH

Les valeurs du pH sont dans les gammes normales pour les eaux de surface. En effet, celles-ci sont comprises entre 7 et 8 (Figure 51), et rentrent dans les critères de qualité allant de 6,5 à 8,5 (MDDEFP, 2013). On observe que l'eau du lit filtrant est légèrement plus acide en sortie qu'en entrée. Cette diminution du pH est de 0,27 point en moyenne. On pourrait s'attendre au contraire, car les études précédentes sur la calcite ont montré qu'un temps de contact prolongé avec cette roche et de l'eau chargée en phosphore permettait une augmentation du pH de 1 point (voir section 2.3.3 Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par marais épurateur construit adapté et lit filtrant réactif (Mortreau, 2011)). L'eau qui passe à travers le lit filtrant opérerait un lessivage de la roche calcaire, ce qui augmenterait la concentration en ions carbonates à la sortie. C'est le pouvoir tampon des ions carbonates. Les quelques analyses des ions

carbonates qui ont été faites en même temps que celles du chlorure avec le HPLC montrent cependant que leur concentration n'est guère plus élevée en sortie qu'en entrée, et qu'il n'y a pas de relargage réel qui s'opère dans le lit filtrant. Mais cette comparaison est uniquement quantitative et ne tient pas compte des débits. De plus, les eaux circulant dans le lit filtrant sont composées d'une multitude d'autres ions qui agissent également sur l'évolution du pH.

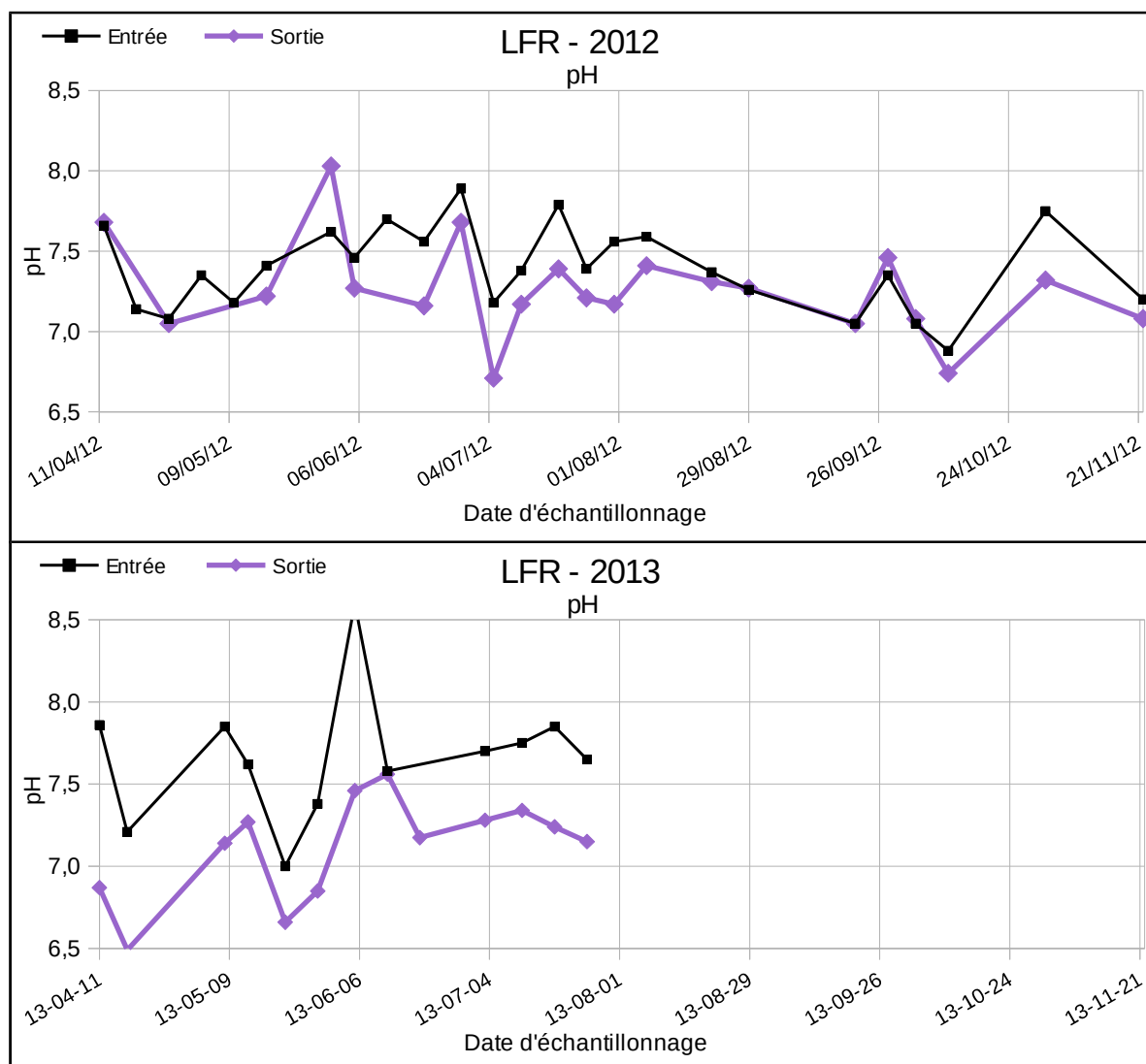


Figure 51 - pH aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

Pour le bassin de rétention, le pH reste en moyenne le même entre son entrée et sa sortie. Concernant le système celui-ci diminue légèrement de 0,25 unités de pH en moyenne (Tableau 29).

Tableau 29 - **pH** observés aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.

Concentration observée		Minimale	Maximale	Moyenne
		-		
Bassin de rétention	Entrée	7,08	8,58	7,54
	Sortie	7,14	8,31	7,52
Système	Entrée	7,16	8,43	7,55
	Sortie	6,59	7,99	7,30

Température

La température est un paramètre qui peut jouer dans le traitement de l'eau. L'efficacité de traitement de la calcite dépend de la température. Des essais réalisés dans les études précédentes ont montré une légère augmentation de la capacité maximale d'adsorption du phosphore ($1,07 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $4,22 \cdot 10^{-4}$ mg P/g de calcite) avec une température plus faible (4°C au lieu de 25°C) (Morteau, 2011).

Les constats que l'on peut faire sur l'évolution de la température dans le système sont les suivants :

- Dans tout le système on observe que la température suit principalement les variations de la température ambiante de l'air ;
- La température à la sortie du lit filtrant suit aussi la température de l'air, mais de manière atténuée plus la température est élevée. En effet, au delà de 20°C pour la température d'entrée, on a en moyenne une température en sortie 22 % plus faible qu'en entrée. Le lit filtrant étant enterré, la température de l'eau qui y circule dépend plus de la température du sol, et cette dernière permet un refroidissement des eaux pendant les périodes de chaleur. En dessous de 20°C, il n'y a pas de différence notable de température. Ce phénomène est intéressant pour le fonctionnement physico-chimique du lit filtrant car il permet de limiter la température de l'eau qui y circule, et donc de limiter la perte de la capacité maximale d'adsorption du phosphore (Morteau, 2011) ;
- La température du bassin de rétention en sortie est plus élevée de 30 % qu'en entrée pour la période de fin juin à septembre en 2012. Ceci peut s'expliquer par les faibles précipitations qu'il y a eues au cours de l'été. L'eau a eu tendance à stagner dans le bassin et donc à se réchauffer.

4.2.1.2 Matières en suspension

Une des fonctionnalités du bassin de rétention est de favoriser la décantation des matières en suspension pour en éliminer la plus grande partie avant le traitement des eaux par les deux entités du système, à savoir le marais épurateur et le lit filtrant. Il est malheureusement observé une tendance inverse. Le bassin de rétention

sur toute la durée des échantillonnages réalisés relargue des matières en suspension à la hauteur de 2 fois ce qu'il y rentre (+ 99 % de MeS par rapport à l'entrée en moyenne) (Figure 52).

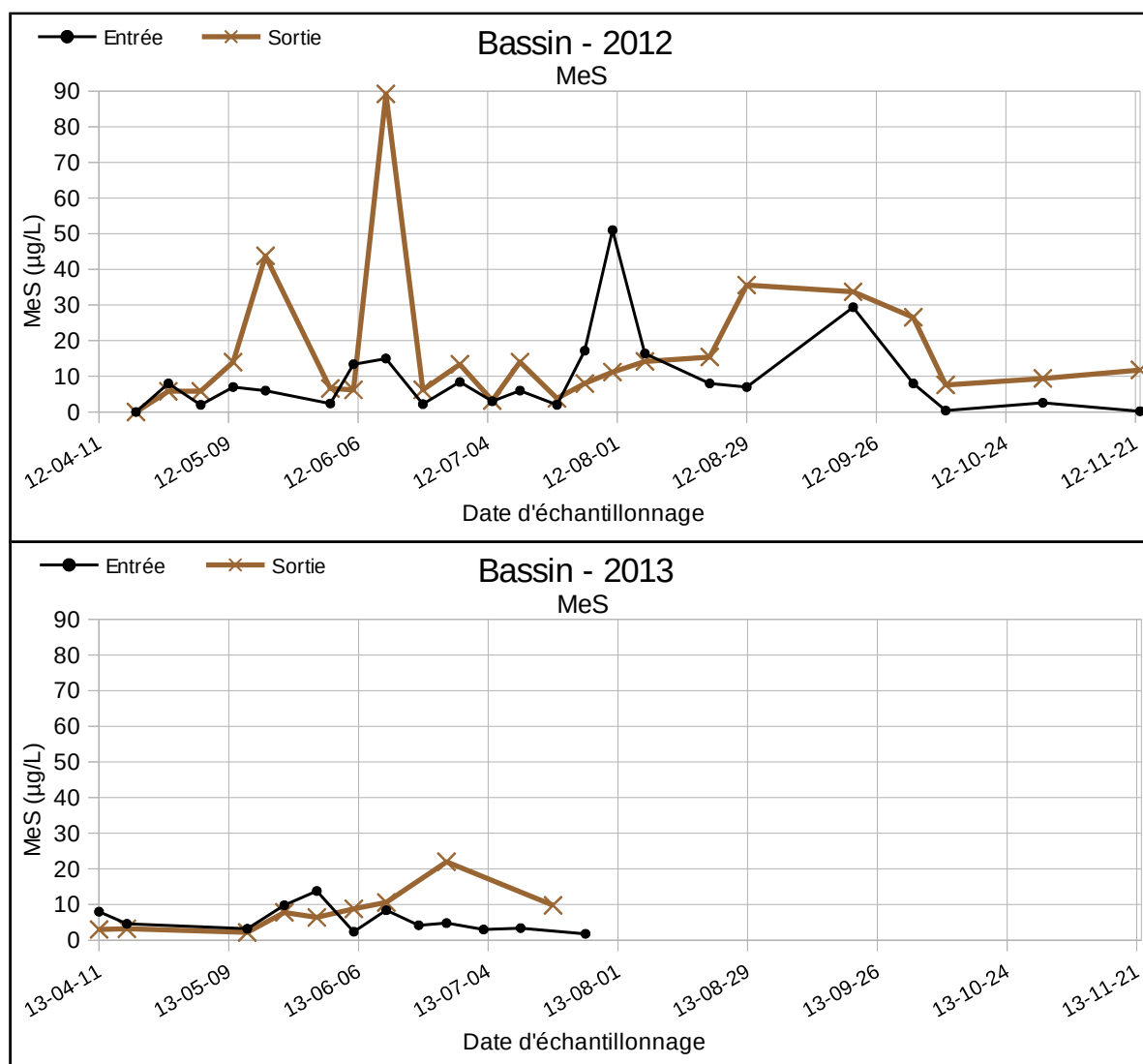


Figure 52 - MeS aux extrémités du bassin de rétention pour les années 2012 et 2013.

Les observations faites pour le lit filtrant sont différentes. Il apparaît que ce dernier retient les matières en suspension à la hauteur de 88 % (formule 26) (Figure 53). Ceci permet de filtrer une grande partie du phosphore total (plus de 70 %) car plus de 80 % du phosphore total est présent dans les matières en suspension pour les eaux de surface (Papin, 2010). Différents mécanismes peuvent expliquer cette diminution. Le lit filtrant agirait comme un filtre physique sur les plus grosses particules. Il y aurait également une décantation dans le fond du lit filtrant d'une partie des matières en suspension, mais cette hypothèse n'est pas vérifiée. Enfin, l'adsorption du phosphore par la calcite rentrerait également en jeu.

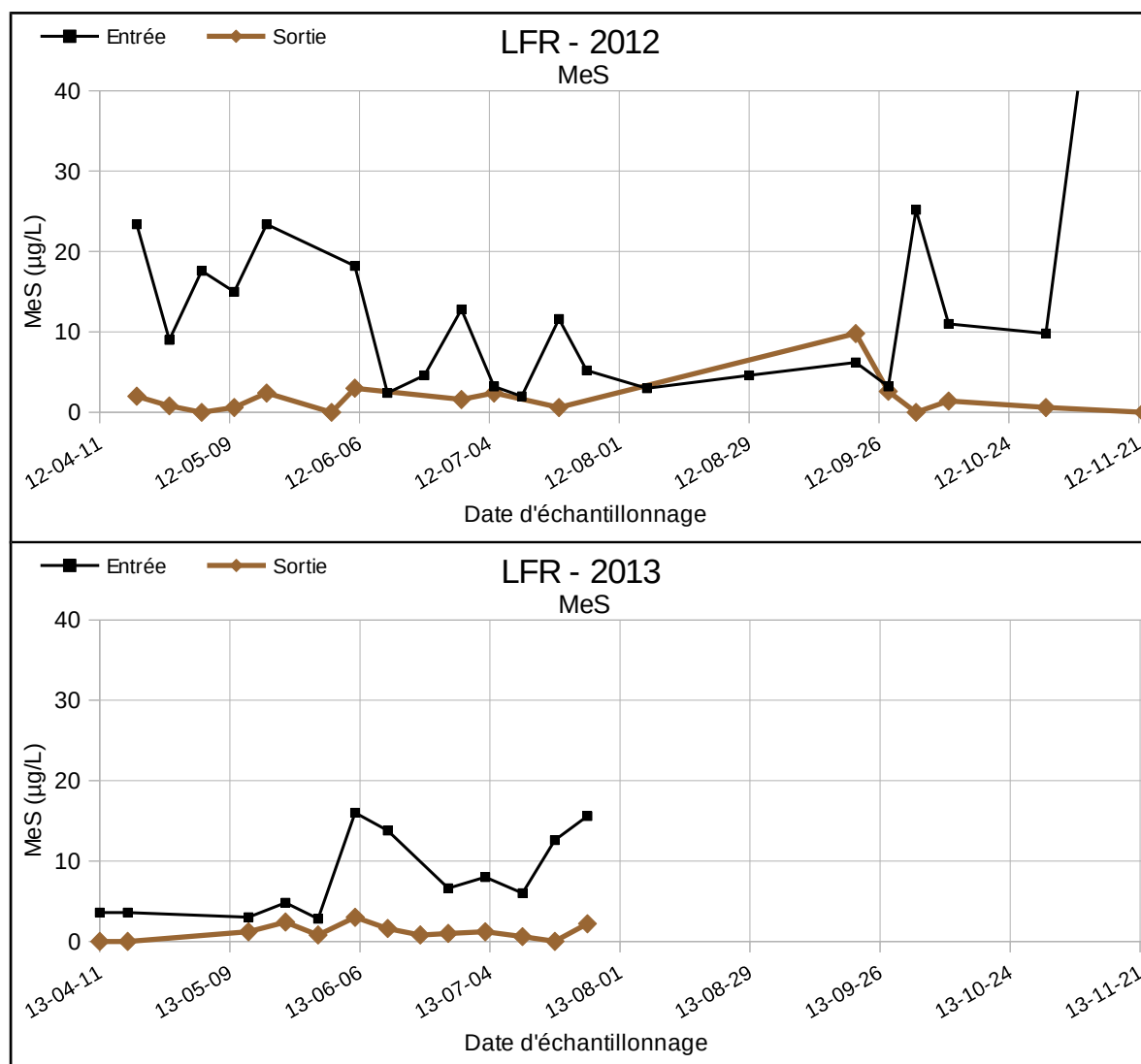


Figure 53 - MeS aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

4.2.1.3 Phosphore soluble

Concernant les analyses de phosphore soluble réactif, tous les résultats d'analyses des échantillons réalisés pendant l'année 2012 et 2013 donnent des concentrations inférieures à la limite de détection donnée par le protocole d'analyse, qui est de 10 µg P / L (CEAEQ, 2011). Ceci est un point positif concernant la qualité de l'eau qui sort du système : il y a un très faible apport de phosphore soluble jusqu'au lac.

Une seule valeur a été relevée au-dessus du seuil de détection (31 µg P / L) à la sortie du système à la fin de l'été. Cette valeur correspondrait à un relargage opéré par les sédiments du marais épurateur. Ce phénomène a également été étudié lors d'une précédente étude (Bourget, 2011).

Ces concentrations très faibles mettent à mal l'étude terrain de la capacité du lit filtrant à retenir le phosphore

soluble réactif. Même si l'efficacité de la calcite a été largement démontrée en laboratoire pour l'adsorption du phosphore soluble (Morteau, 2011), il est malheureusement difficile de conclure sur l'efficacité terrain du lit filtrant pour ce paramètre.

4.2.1.4 Chlorure

L'analyse de la concentration en chlorure montre que cette dernière a tendance à être supérieure (+ 45 % (formule 26)) en sortie pour une partie de la période à l'étude (Figure 54). L'évolution des courbes de concentration est similaire à celles observées pour la conductivité (voir section 4.2.1.1 Conductivité, pH, température) : on observe des concentrations en entrée et en sortie importantes pour la période d'août-septembre. Que ce soit en entrée ou à la sortie, les concentrations observées sont en moyenne (430 mg Cl / L) au-dessus du critère de qualité des eaux de surface qui est de 250 mg / L (MDDEFP, 2014).

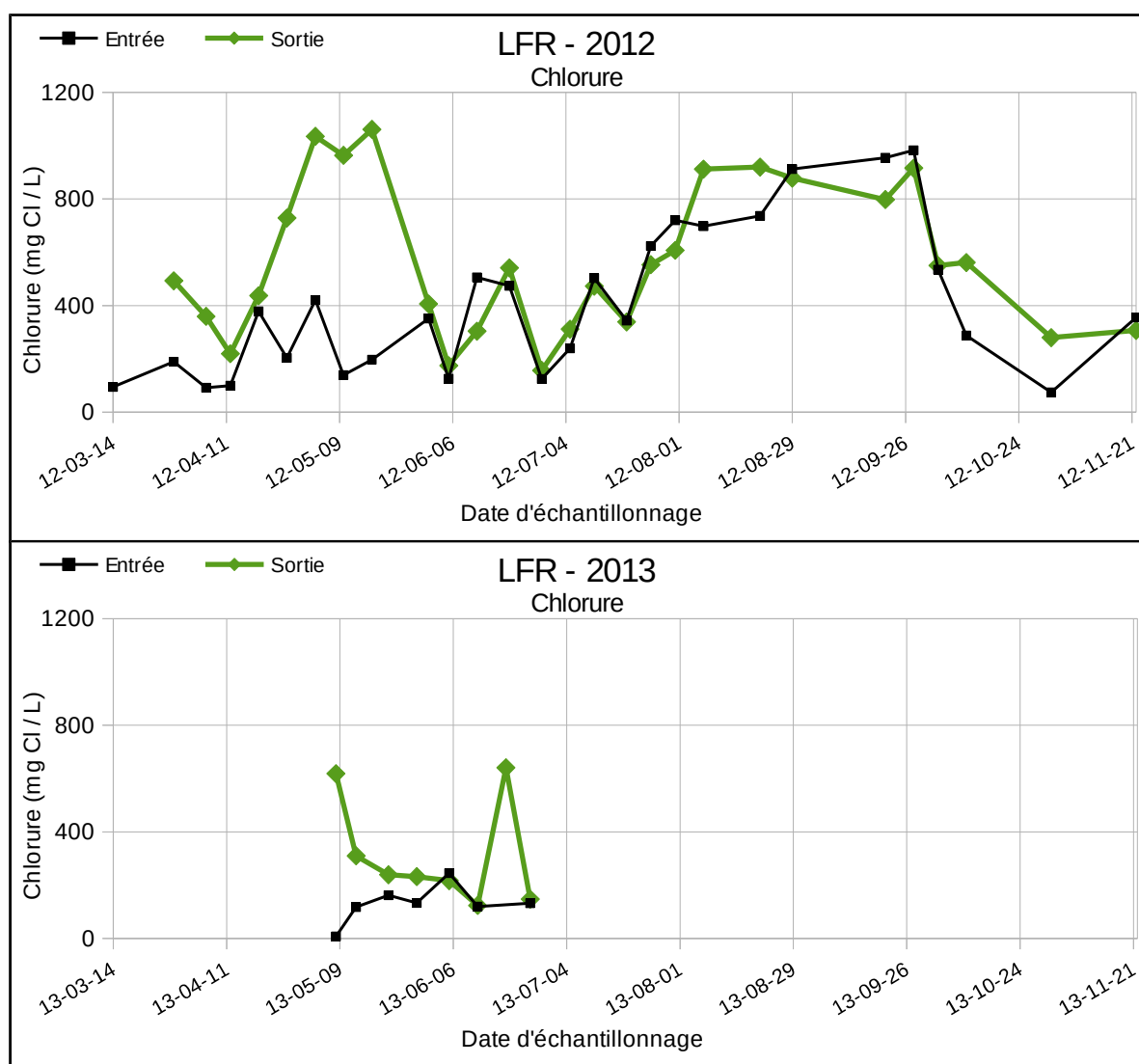


Figure 54 - Chlorure aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

Il y a un pic notable dans la concentration en chlorure en sortie du lit filtrant pour le mois de mai (Figure 54). La concentration en sortie du lit filtrant à cette période est pratiquement le triple de la concentration en entrée. L'hypothèse retenue pour expliquer cette augmentation est la suivante. Lors de la fonte des neiges, il est possible qu'une partie des neiges usées bordant l'autoroute 40 s'est retrouvée directement dans la zone où l'échantillonnage de la sortie du lit filtrant est réalisé, affectant donc les échantillons.

Les concentrations observées aux autres points d'échantillonnages du système sont aussi élevées. Celles-ci sont même parfois supérieures à celles que l'on peut observer aux extrémités du lit filtrant, avec des concentrations maximales mesurées de 1757 mg Cl / L en entrée du système contre 1061 mg Cl / L pour la sortie du lit filtrant (Tableau 30).

Tableau 30 - Concentrations en **chlorure** observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.

Concentration observée		Minimale	Maximale	Moyenne
		mg / L		
Bassin de rétention	Entrée	64	1505	441
	Sortie	72	1426	325
Système	Entrée	63	1757	497
	Sortie	106	971	399

Globalement, la concentration en chlorure a tendance à diminuer de 26 % dans le bassin de rétention et de 20 % entre l'entrée et la sortie du système (formule 26). Le bassin de rétention semble donc bien faire son office de décantation pour le chlorure.

4.2.1.5 Métaux

Sodium

L'évolution de la concentration en sodium aux extrémités du lit filtrant varie de manière analogue à la concentration en chlorure (Figure 54 et Figure 55) dans le sens où l'on observe toujours un plateau des concentrations d'entrée et de sortie important pour la période d'août-septembre. La concentration en sortie a également tendance à être supérieure (+ 27 % (formule 26)) à celle de l'entrée (Figure 55).

Les concentrations en sodium observées sont ici aussi relativement importantes avec une moyenne mesurée aux extrémités du lit filtrant de 309 mg Na / L et restent dans l'ensemble supérieures au seuil de qualité qui est de 200 mg Na / L (MDDEFP, 2014).

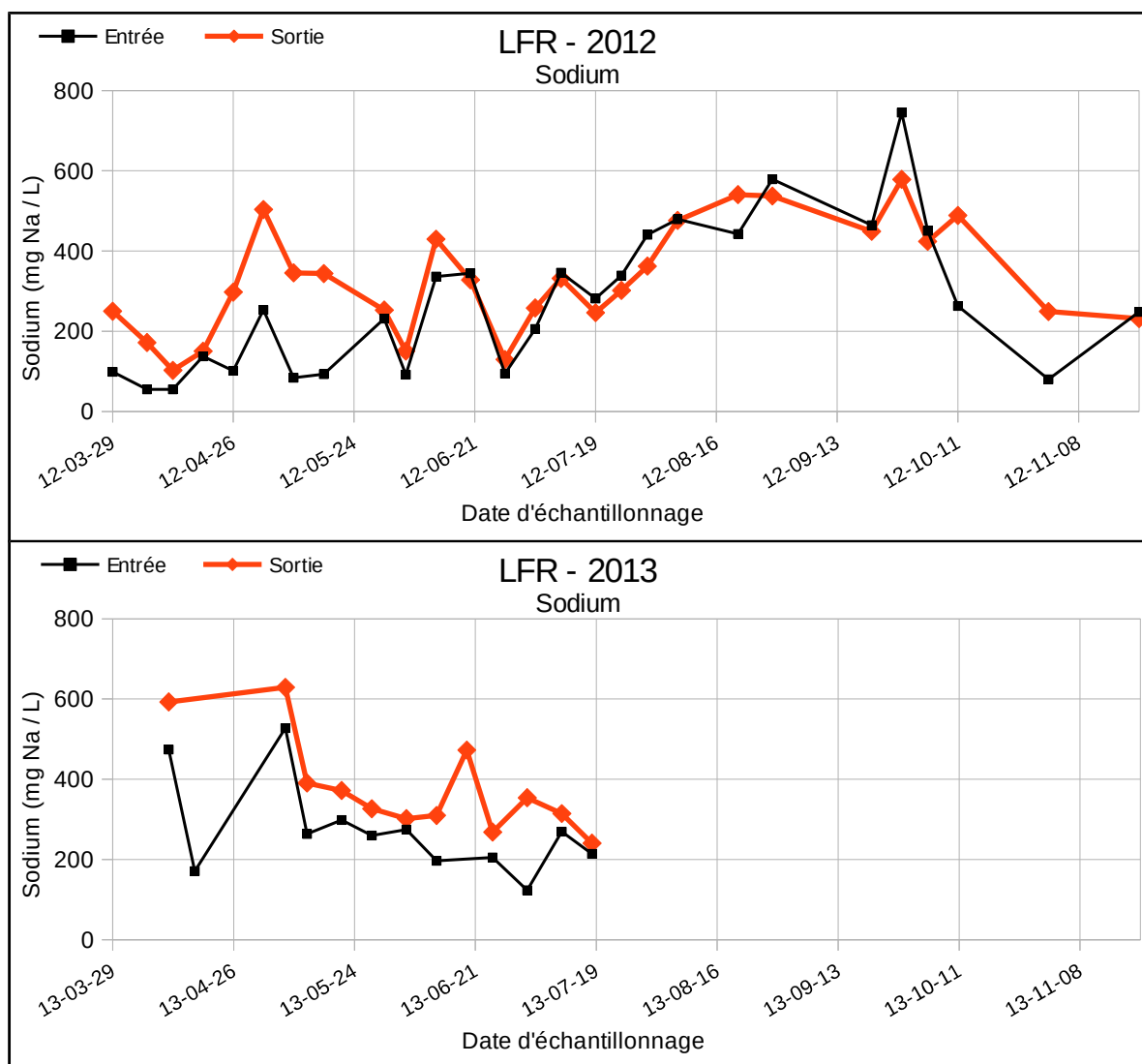


Figure 55 - Sodium aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

Tableau 31 - Concentrations en **sodium** observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.

Concentration observée		Minimale	Maximale	Moyenne
		mg / L		
Bassin de rétention	Entrée	60	793	329
	Sortie	54	794	273
Système	Entrée	60	846	329
	Sortie	61	580	276

Globalement, la concentration en sodium a tendance à diminuer de 17 % dans le bassin de rétention et de 16 % entre l'entrée et la sortie du système (formule 26).

Calcium

On observe, comme pour la conductivité, le chlorure et le sodium, une augmentation moyenne (+ 59 %) (formule 26)) de la concentration en calcium à la sortie du lit filtrant par rapport à son entrée (Figure 56). Cette augmentation de la concentration est encore plus marquée que pour les autres ions, car elle est observée à chaque échantillonnage (Figure 56). La concentration moyenne du calcium aux extrémités du LFR est de 81 mg Ca / L.

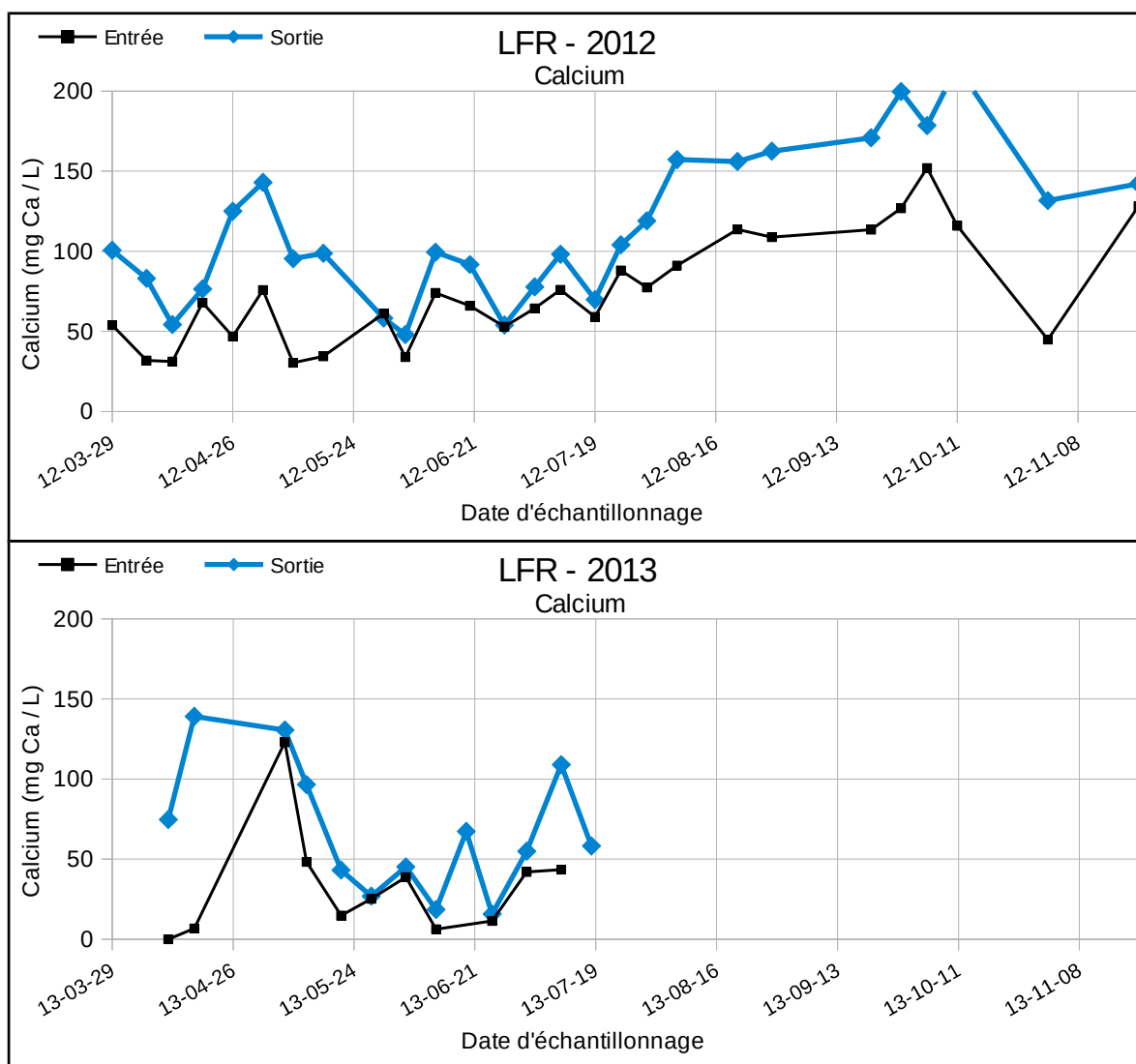


Figure 56 - Calcium aux extrémités du lit filtrant pour les années 2012 et 2013.

Les concentrations relevées dans tout le système vont jusqu'à un maximum de 215 mg Na / L (Figure 56 et Tableau 32). Il n'existe pas de seuil de qualité maximale donné par le ministère pour cet ion (MDDEFP, 2014).

Tableau 32 - Concentrations en **calcium** observées aux extrémités du bassin de rétention et du système pour les années 2012 et 2013.

Concentration observée		Minimale	Maximale	Moyenne
		mg / L		
Bassin de rétention	Entrée	4	208	77
	Sortie	2	144	63
Système	Entrée	12	203	79
	Sortie	8	213	84

Pour le reste du système pilote (BR et système complet), on observe des tendances globales de diminution de la concentration en calcium de 19 % dans le bassin de rétention et une légère augmentation de 6 % entre l'entrée et la sortie du système (formule 26).

4.2.1.6 Métaux lourds

Un suivi des concentrations en métaux lourds a été fait tout au long de l'année 2012 et 2013. Les éléments analysés ont été le cadmium, le nickel ainsi que le plomb. Un des premiers constats qui a été fait porte sur l'instrumentation et les méthodes d'analyses. Les concentrations mesurées étant dans des ordres de grandeur du ppb (μg de contaminant / L), la mesure par spectromètre d'absorption atomique à four graphite est rendue indispensable. Cependant ce type d'instrumentation est très délicat à utiliser et certaines difficultés techniques pour faire les analyses ont été rencontrées. Cependant, les mesures ont permis de tirer quelques valeurs et tendances fiables :

- Une légère augmentation des contaminants est observable en sortie du lit filtrant. Cette augmentation est de l'ordre de 40 % pour le cadmium, 10 % pour le nickel et 20 % pour le plomb (formule 26) ;
- Les concentrations maximales relevées montrent des concentrations inférieures aux critères de qualité, sauf pour le plomb (Tableau 33). Cependant, ces valeurs sont en baisse comparativement à celles retrouvées dans les fossés avant l'implantation de l'unité filtrante qui allaient jusqu'au mg/L (voir section 2.1 Pollution routière au Québec et partout au Canada, (Galvez-Cloutier, 2010)). De plus, le critère de qualité regardé ici est le seuil maximal admissible du plomb pour la prévention de la contamination pour l'eau et les organismes aquatiques (de 10 $\mu\text{g/L}$ (MDDEFP, 2014)). Les valeurs maximales relevées de plomb sont quant à elles inférieures au critère de qualité concernant le seuil pour la prévention de la contamination pour les organismes aquatiques seulement (qui est de 190 $\mu\text{g/L}$ (MDDEFP, 2014)) ;
- Il n'est pas possible que le lit filtrant relargue du cadmium même si la roche calcaire utilisée comme

substrat contient du cadmium (Dominguez, 2005). En effet, les essais réalisés dans les études précédentes ont montré que la calcite ne relargait pas les métaux lourds contenus dans la roche après que celle-ci eut été soumise à des lavages acides (voir section 2.3.2.1 Utilisation de la calcite comme couche de recouvrement pour l'isolement des sédiments contaminés du lac Saint-Augustin (Dominguez, 2005)). Le calcium n'est donc pas mobilisable en théorie ;

- L'augmentation qualitative des contaminants suit la même tendance observée pour les autres ions (chlorure, sodium, calcium) ainsi que la conductivité. Il n'y a donc pas d'anormalité observée par rapport aux concentrations des différents ions.

*Tableau 33 - Concentrations maximales relevées en ETM aux extrémités du lit filtrant pour l'année 2012.
Source : (1) prévention de la contamination (eau et organismes aquatiques) MDDEFP, 2014.*

ETM	Unité	Concentration maximale	Seuil admissible ¹
Cadmium	µg Cd / L	2,7	5
Nickel	µg Ni / L	11	70
Plomb	µg Pb / L	45	10

4.2.1.7 Analyse du CEAEQ et comparaison

Pour appuyer et valider les analyses, il a été fait analyser quelques échantillons par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale de Québec (CEAEQ). Les analyses demandées sont le phosphore total, le chlorure et les métaux, qui englobent une grande variété d'éléments : aluminium, bore, baryum, calcium, cadmium, chrome, cuivre, fer, potassium, magnésium, manganèse, sodium, nickel, plomb, strontium, zinc. Les résultats présentés ici montrent uniquement les éléments qui ont été analysés au laboratoire de l'université Laval (U. Laval) (Tableau 34). La comparaison a été faite pour l'échantillonnage du 11/10/12 (voir Annexe I : Certificat d'analyse du CEAEQ pour l'échantillonnage du 11/10/12).

Tableau 34 - Comparaison des analyses du CEAEQ et du laboratoire de l'université pour l'échantillonnage du 11/10/12.

Paramètre	Unité	Ent. BR		Ent. LFA		Sort. LFA		Sort. Système	
		U. Laval	CEAEQ	U. Laval	CEAEQ	U. Laval	CEAEQ	U. Laval	CEAEQ
Phosphore soluble	µg/L	< 10	-	< 10	-	< 10	-	31	-
Phosphore total	µg/L	-	12,5	-	19,4	-	2,0	-	76,5
Chlorure	mg/L	223	230	288	320	561	590	370	370
Sodium	mg/L	226	160	263	210	489	380	313	240
Calcium	mg/L	98	81	116	91	215	150	135	110
Cadmium	µg/L	-	0,5	-	0,6	-	0,7	-	0,7
Nickel	µg/L	-	< 1	-	1	-	5	-	3
Plomb	µg/L	-	6	-	7	-	9	-	8
Légende :									
- : non mesuré									

Plusieurs commentaires peuvent être faits :

- Le phosphore soluble est en-dessous de la limite de détection, et toujours inférieur au phosphore total (sauf pour la sortie du lit filtrant où les limites de détection ne nous permettent pas de conclure). On note également une forte diminution du phosphore total entre l'entrée et la sortie du lit filtrant (90 %). Ceci confirme ce qui a été observé avec les MeS et prouve que la majeure partie du phosphore particulaire est contenue dans les matières en suspension et qu'elle est retenue massivement par le lit filtrant ;
- Pour les concentrations en chlorure, les résultats obtenus à U. Laval et ceux du CEAEQ sont très similaires (variation de 10 % au maximum). Les analyses pour cette date d'échantillonnage ont été réalisées avec la sonde de chlorure. Cette comparaison, bien que ponctuelle, valide l'utilisation de la sonde chlorure, son protocole ainsi que sa fiabilité ;
- Pour ce qui est des métaux analysés au spectromètre d'absorption atomique à flamme, on observe une certaine surestimation des mesures réalisées en laboratoire de l'ordre de 30 % ;
- Les mesures en laboratoire n'ont pas pu être réalisées pour les ETM pour cet échantillonnage. Néanmoins, on observe que les valeurs déterminées par le CEAEQ sont très faibles. Celles-ci sont de 1 ordre de grandeur inférieure au seuil de qualité pour la cadmium et le nickel, et du même ordre de grandeur pour le plomb. Comme trouvé dans les analyses réalisées à l'université, le cadmium et le

nickel ne semblent pas poser de problème. Par contre le plomb est toujours aux alentours du seuil admissible, ce qui est plus problématique.

4.2.1.8 Conclusions pour l'analyse qualitative

Voici un récapitulatif des conclusions majeures pour la partie qualitative des eaux du système :

- Il y a un très bon traitement des matières en suspension qui s'opère dans le lit filtrant, avec 88 % d'abattement en moyenne. Ceci permettrait de retenir une bonne partie du phosphore total. L'enlèvement du phosphore total est observé dans les analyses réalisées par le CEAQ. Il n'est cependant pas possible de conclure quant à l'efficacité terrain de la roche calcaire pour le phosphore soluble réactif compte tenu des faibles concentrations observées ;
- On observe une augmentation systématique des concentrations en ions entre l'entrée et la sortie du lit filtrant (sauf pour le phosphore), à savoir 45 % pour le chlorure, 27 % pour le sodium, et 59 % pour le calcium. Le fait que cette augmentation des concentrations en ions soit mesurable pour tous les contaminants laisse penser que cette augmentation ne viendrait pas d'une accumulation des contaminants à la fonte des neiges. Dans cette possibilité un relargage s'opérerait tout au long de l'année. Mais si tel était le cas, cette accumulation serait observée sur quelques ions seulement indépendamment de leur affinité avec la calcite, et non sur tous les ions de manière similaire. On expliquerait donc cette augmentation par une interaction entre le lit filtrant et les eaux souterraines, interaction déjà mise en évidence dans les parties sur l'étude hydraulique du lit filtrant (voir section 4.1 Hydraulique du système).
- La conductivité varie de manière similaire à la concentration des ions principaux (chlorure, sodium et calcium). Cette variation et augmentation de la conductivité à la sortie du lit filtrant amène les mêmes conclusions faites précédemment pour l'interaction avec la nappe phréatique ;
- Le pH observé dans le système reste dans des valeurs satisfaisantes pour des eaux de surface ;
- Le bassin de rétention ne réalise pas correctement son rôle de décantation des matières en suspension, surtout pour les fortes précipitations.

4.2.2 Corrélation avec la pluviométrie

Un suivi des précipitations totales journalières mesurées le jour même a été réalisé ainsi que les trois derniers jours précédant chaque échantillonnage (Figure 57, Figure 58 et Figure 59). Les températures ont également été relevées. Les dates d'échantillonnages ont ensuite été classées selon les quatre catégories de quantité pluviométrique (Tableau 35) :

- Précipitations nulles : < 3 mm ;
- Faibles précipitations : 3 – 10 mm ;
- Précipitations moyennes : 10 – 25 mm ;
- Fortes précipitations : > 25 mm.

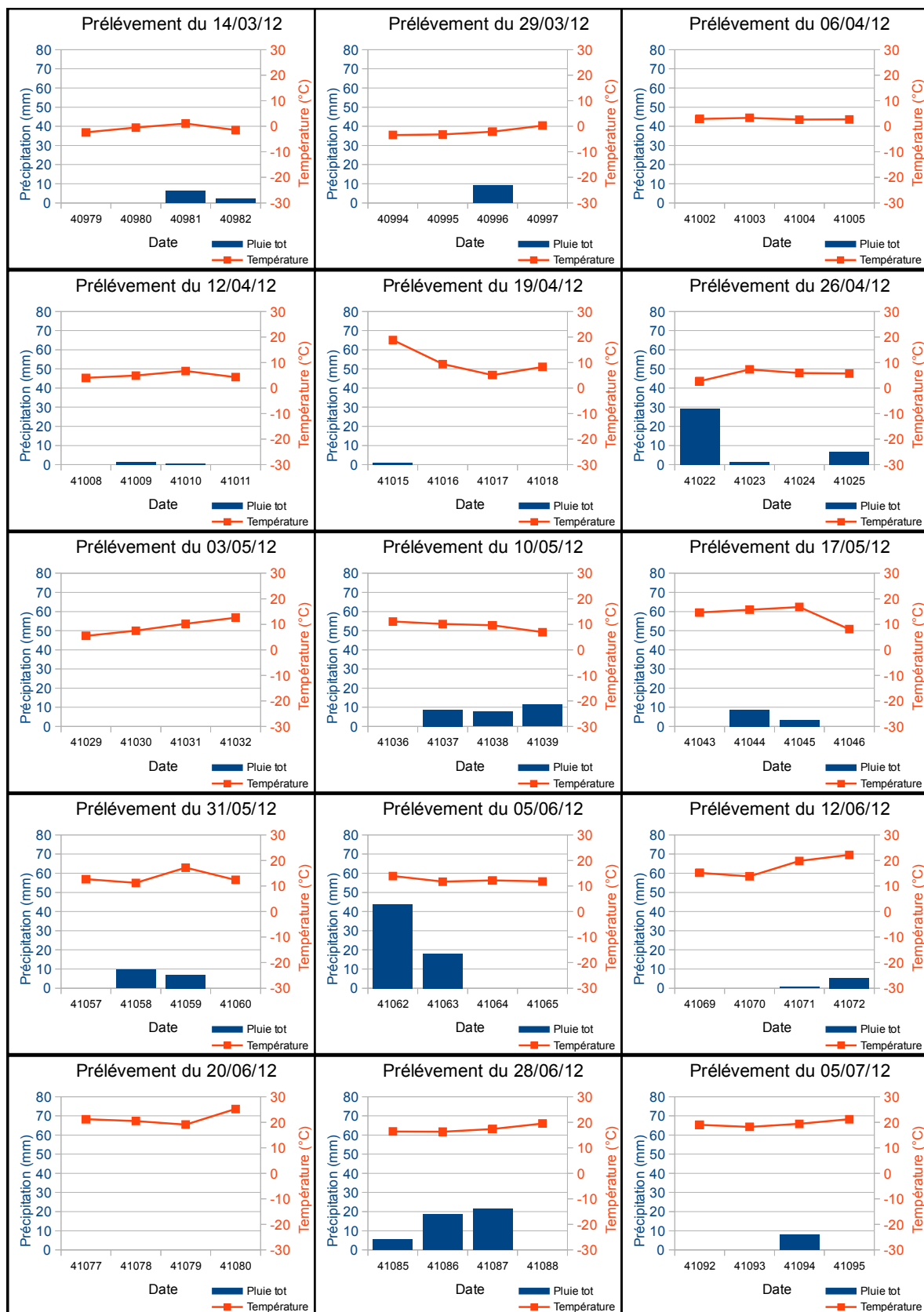


Figure 57 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2012 (1/2).

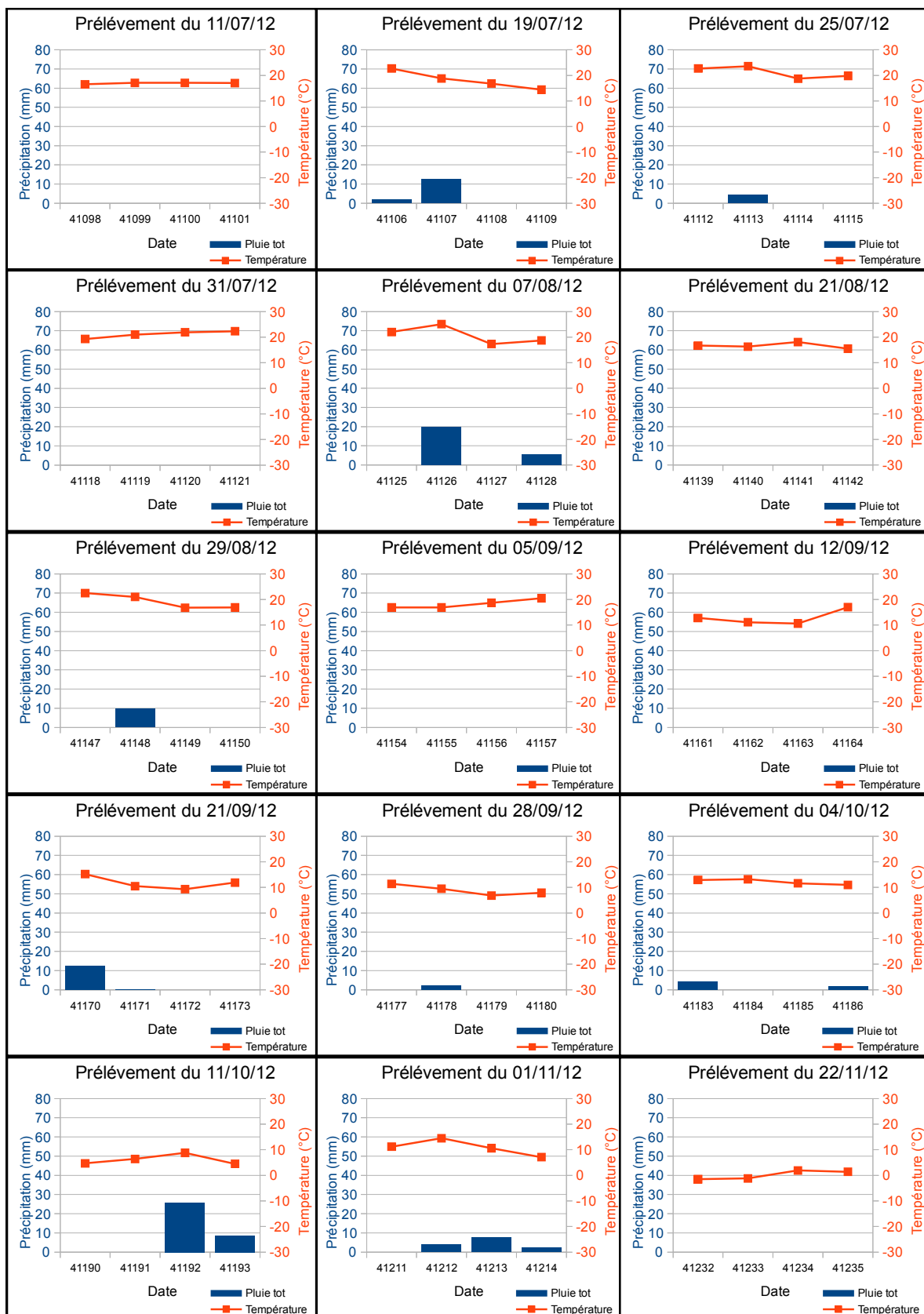


Figure 58 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2012 (2/2).

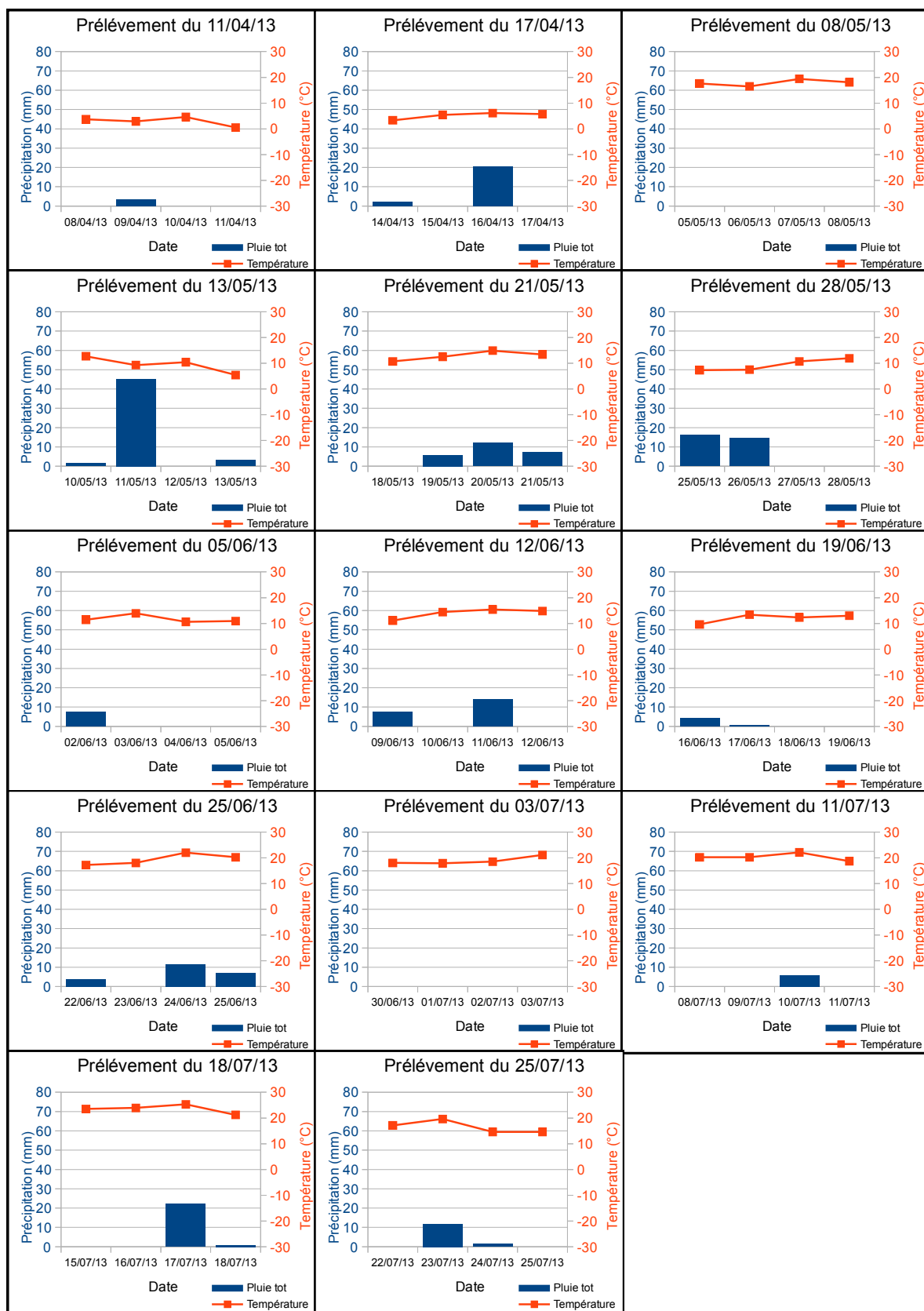


Figure 59 - Précipitations et températures précédant les jours d'échantillonnages en 2013.

Tableau 35 - Classification des jours d'échantillonnage par précipitations cumulées.

Date	Précipitations					Type de précipitation
	J 0	J -1	J -2	J -3	Totales	
06/04/12	0	0	0	0	0,0	Nulle < 3 mm
03/05/12	0	0	0	0	0,0	
20/06/12	0	0	0	0	0,0	
11/07/12	0	0	0	0	0,0	
31/07/12	0	0	0	0	0,0	
21/08/12	0	0	0	0	0,0	
05/09/12	0	0	0	0	0,0	
12/09/12	0	0	0	0	0,0	
22/11/12	0	0	0	0	0,0	
08/05/13	0	0	0	0	0,0	
03/07/13	0	0	0	0	0,0	
19/04/12	0	0	0	1,1	1,1	
12/04/12	0	0,6	1,4	0	2,0	
28/09/12	0	0	2,3	0	2,3	
11/04/13	0	0	3,3	0	3,3	Faible 3 – 10 mm
25/07/12	0	0	4,3	0	4,3	
19/06/13	0	0	0,7	4,2	4,9	
12/06/12	5,3	0,6	0	0	5,9	
11/07/13	0	5,9	0	0	5,9	
04/10/12	1,9	0	0	4,4	6,3	
05/06/13	0	0	0	7,4	7,4	
05/07/12	0	8,2	0	0	8,2	
14/03/12	2,1	6,2	0	0	8,3	
29/03/12	0	9	0	0	9,0	
29/08/12	0	0	9,8	0	9,8	Moyenne 10 – 25 mm
17/05/12	0	3,4	8,7	0	12,1	
21/09/12	0	0	0,3	12,4	12,7	
25/07/13	0	1,5	11,8	0	13,3	
01/11/12	2,2	7,5	3,9	0	13,6	
19/07/12	0	0	12,7	1,8	14,5	
31/05/12	0	6,9	9,8	0	16,7	
12/06/13	0	13,8	0	7,3	21,1	
17/04/13	0	20,4	0	2	22,4	
25/06/13	7,1	11,5	0	3,8	22,4	
18/07/13	0,8	22,3	0	0	23,1	
21/05/13	7,2	12,1	5,7	0	25,0	Forte > 25 mm
07/08/12	5,5	0	19,8	0	25,3	
10/05/12	11,5	7,7	8,8	0	28,0	
28/05/13	0	0	14,6	16,1	30,7	
11/10/12	8,7	25,8	0	0	34,5	
26/04/12	6,8	0	1,6	29,3	37,7	
28/06/12	0	21,5	18,7	5,7	45,9	
13/05/13	3,1	0	45,2	1,5	49,8	
05/06/12	0	0	18,1	43,8	61,9	

Les données chimiques déterminées à la section précédente (voir section 4.2.1 Analyse qualitative) permettent d'évaluer les taux relatifs pour chaque paramètre étudié (Tableau 36).

Tableau 36 - Taux relatifs moyens entre l'entrée et la sortie du lit filtrant pour chaque paramètre considéré.
Signe négatif : diminution du paramètre considéré. Signe positif : augmentation.

Type de précipitation	Nulle < 3 mm	Faible 3 – 10 mm	Moyenne 10 – 25 mm	Forte > 25 mm
	$\% (\sigma_{\text{moy}}[\mu\text{S/cm}]_{\text{sortie}} - \sigma_{\text{moy}}[\mu\text{S/cm}]_{\text{entrée}}) / \sigma_{\text{moy}}[\mu\text{S/cm}]_{\text{entrée}}$			
Conductivité spécifique	20,5 %	29,2 %	32,5 %	57,5 %
	$\% (\text{MeS}_{\text{moy}}[\mu\text{g/L}]_{\text{sortie}} - \text{MeS}_{\text{moy}}[\mu\text{g/L}]_{\text{entrée}}) / \text{MeS}_{\text{moy}}[\mu\text{g/L}]_{\text{entrée}}$			
MeS	- 95,0 %	- 86,3 %	- 82,7 %	- 85,6 %
	$\% (C_{\text{moy}}[\text{mg/L}]_{\text{sortie}} - C_{\text{moy}}[\text{mg/L}]_{\text{entrée}}) / C_{\text{moy}}[\text{mg/L}]_{\text{entrée}}$			
Sodium	15,2 %	15,4 %	35,7 %	59,1 %
Calcium	40,5 %	47,1 %	105,3 %	84,1 %
Chlorure	34,8 %	18,1 %	45,4 %	120,9 %

Plusieurs commentaires peuvent être faits concernant ces données (Tableau 36) :

Matières en suspension

On observe une diminution systématique des matières en suspension entre l'entrée et la sortie du lit filtrant, quel que soit le type de précipitation mis en jeu. Celle-ci varie entre 83 % et 95 % (Tableau 36). Ceci vient confirmer les observations faites dans la partie qualitative (voir section 4.2.1.2 Matières en suspension), et les précipitations mises en jeu avant l'échantillonnage ne semblent pas avoir d'impact majeur sur la rétention du lit filtrant sur les matières en suspension.

Ions et conductivité

On note une augmentation des concentrations des principaux ions présents dans les eaux qui traversent le lit filtrant entre l'entrée et la sortie. L'augmentation de la concentration en sodium va de 15 % à 59 %, en calcium de 40 % à 105 % et en chlorure de 18 % à 121 %. La conductivité suit aussi des augmentations semblables : 20 % à 57 %. On observe que ces augmentations sont plus grandes quand les précipitations qui ont précédé l'échantillonnage ont été importantes (Tableau 36). L'hypothèse avancée qui permet d'expliquer ces observations est qu'il y a une dilution opérée à l'entrée du lit filtrant. Plus il pleut, plus l'eau en entrée du lit filtrant est diluée, et donc plus la concentration de l'ion concerné est faible par rapport à celle en sortie (qui ne varie pas car elle n'est pas affectée par la dilution). En effet, les concentrations moyennes observées pour les différents ions sont nettement plus faibles à l'entrée dans le cas de moyennes et fortes précipitations que pour les précipitations nulles et faibles. Par contre les concentrations moyennes en sortie du lit filtrant ne semblent

pas être affectées par le niveau de précipitation.

4.2.3 Corrélation avec les débits

Etant donné que les dispositifs permettant de faire le bilan de masse (formule 15) autour du lit filtrant n'ont été installés qu'à la fin de l'année 2012, celui-ci n'est faisable que pour les échantillonnages réalisés durant l'année 2013. La zone d'étude comprend le lit filtrant, une partie du fossé qui le borde, la zone stagnante ainsi que le puisard. Cette zone d'étude du lit filtrant est délimitée hydrauliquement en amont par la sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant (avec le baril et le déversoir), et en aval par la sortie du lit filtrant (bac avec déversoir) ainsi que par la digue du fossé (et son déversoir) (Figure 45).

La considération des débits permettant de faire ce bilan de masse montre les résultats d'une toute autre manière. Le bilan global aux extrémités de la zone d'étude du lit filtrant montre qu'il y a une certaine rétention des ions principaux : 457 mg Cl / s (25/06/13), 725 mg Na / s (25/06/13), 189 mg Ca / s (21/05/13) (Tableau 37). Par contre cette rétention n'est pas toujours visible et il existe des périodes où l'on observe un relargage de ces ions. Concernant les MeS, il est observé une rétention quasi systématique allant jusqu'à 115,8 µg/s (25/06/13) (Tableau 37).

Tableau 37 - Bilan de masse entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant pour les principaux contaminants. Sont surlignés en vert les abattements des contaminants.

	$[CQ]_{Sortie} - [CQ]_{Entrée}$ (33)			
Date	Cl	Na	Ca	MeS
	mg/s			µg/s
13-05-08	141	93	13	-
13-05-13	- 151	173	7	- 2,1
13-05-21	- 174	- 353	- 189	- 9,4
13-05-28	- 285	250	- 52	- 32,1
13-06-05	73	113	17	- 0,9
13-06-12	- 83	- 157	- 36	- 35,2
13-06-19	45	33	5	0,1
13-06-25	- 457	- 725	- 30	- 115,8
13-07-11	-	9	3	0,0
13-07-18	-	48	15	- 2,2
13-07-25	-	-	-	0,3

L'étude de ce bilan de masse peut aussi être fait en taux relatif, c'est à dire en étudiant la rétention ou le relargage massique des différents éléments étudiés. De plus, il est intéressant de classer ces taux selon les quantités et les types de précipitations qui ont été mis en jeu (Tableau 38).

Dans cette classification, une tendance a été observée qui permet de séparer les échantillonnages en deux catégories : ceux des précipitations de types nulles et faibles, et ceux des précipitations de type moyennes et fortes. On observe que dans la première catégorie (nulles et faibles) il n'y a pas d'abattement des principaux ions (Cl, Na et Ca) mais un relargage (Tableau 38). Pour la deuxième catégorie (moyennes et fortes) c'est plutôt majoritairement une rétention des principaux ions, même si elle n'est pas systématique. La rétention maximale observée pour les ions est de : 67 % de Cl (25/06/13), 65 % de Na (25/06/13) et 71 % de Ca (21/05/13). Comme mentionné précédemment, les matières en suspension sont retenues quel que soit le type de précipitation mis en jeu.

Un certain relargage est donc observé principalement pour les précipitations de types nulles et faibles. Les débits mis en jeu pour ces précipitations étant petits, son impact est minimisé par rapport à la quantité traitée dans le cas de précipitations moyennes et fortes (Tableau 37 et Tableau 38).

Tableau 38 - Taux relatifs massiques entre l'entrée (sortie du bassin de rétention vers le lit filtrant) et la sortie (sortie du lit filtrant et la digue du fossé) de la zone d'étude du lit filtrant pour les principaux contaminants. Classification par type de précipitation. Sont surlignés en vert les abattements des contaminants.

	Débit			Précipitation		$\frac{[CQ]_{Sortie} - [CQ]_{Entrée}}{[CQ]_{Entrée}} \quad (34)$			
Date	Entrée	Sortie	Part du LFA	Hauteur	Type	Cl	Na	Ca	MeS
	L/s		%	(mm)		%			
08/05/13	0,22	0,41	54	0,0	nulle	123	64	43	-
19/06/13	0,00	0,07	100	4,9	faible	débit d'entrée nulle			
11/07/13	0,00	0,03	100	5,9		débit d'entrée nulle			
05/06/13	0,33	0,67	100	7,4		100	128	127	- 31
25/07/13	0,00	0,16	100	13,3	moyenne	débit d'entrée nulle			
12/06/13	5,56	3,54	31	21,1		- 12	- 16	- 39	- 60
25/06/13	5,56	1,63	59	22,4		- 67	- 65	- 56	- 95
18/07/13	0,22	0,40	100	23,1		-	102	189	- 100
21/05/13	5,56	4,21	11	25,0		- 21	- 22	- 71	- 22
28/05/13	5,56	3,13	22	30,7	forte	- 38	41	- 47	- 90
13/05/13	5,56	4,13	10	49,8		- 26	12	4	- 17

Ces résultats montrent qu'il y a une certaine capacité de traitement de la zone d'étude du lit filtrant. Ils sont néanmoins à prendre avec des précautions. En effet, les données exploitables n'ont permis de tirer des conclusions que sur onze dates d'échantillonnage. Il faudrait poursuivre les échantillonnages et les analyses chimiques des eaux pour confirmer les tendances observées.

De plus, il n'a pas été tenu compte des différents temps de résidences : celui du lit filtrant, de la zone stagnante et de la partie considérée du fossé. Le fonctionnement du lit filtrant au niveau hydraulique étant complexe (voir section 4.1.2.3 Essais de traçage), il n'est pas possible avec les moyens actuels de l'intégrer à ce bilan de masse. Pour la zone stagnante et celle du fossé, les écoulements ne sont pas non plus simples à déterminer. Ceci nécessite une modélisation du volume d'eau occupé en fonction du niveau d'eau présent dans ces zones.

Ces résultats font aussi abstraction des infiltrations entre le lit filtrant, la zone stagnante et les eaux souterraines qui ont été mises en évidence dans les parties précédentes (voir section 4.2.1 Analyse qualitative et 4.2.2 Corrélation avec la pluviométrie).

Enfin, les résultats présentés dans ce chapitre sont ponctuels et ne représentent pas l'évolution en continu des concentrations et des débits.

4.3 Modélisation en laboratoire

4.3.1 Caractéristiques de la calcite

4.3.1.1 Perméabilité

La perméabilité de la calcite composant la garniture du lit filtrant (5 - 10 mm) mesurée en laboratoire a donné une valeur très proche ($1,0 \cdot 10^{-4}$ m/s) de celle déjà mesurée dans des études précédentes ($1,5 \cdot 10^{-4}$ m/s (Morteau, 2011)). Il peut alors être fait une comparaison entre les différentes perméabilités : théoriques, mesurées sur le terrain et en laboratoire (Tableau 39).

Tableau 39 - Récapitulatif des différentes perméabilités de la calcite 5 - 10 mm estimées et mesurées en terrain ou laboratoire.

Perméabilité	k (m/s)
Donnée par Dessau	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Dans la littérature (Brantley, Kubicki, et White, 2008)	$10^0 - 10^{-1}$
Mesurée sur le terrain (voir section 4.1.2.1 Perméabilité du lit filtrant)	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Mesurée en laboratoire (Morteau, 2011)	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Mesurée en laboratoire	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Les valeurs mesurées sur le terrain et en laboratoire diffèrent sensiblement. On observe en effet un écart de près de 2 ordres de grandeur. Cet écart peut être nuancé par le fait que la mesure de la perméabilité terrain a pu être faussée à cause de l'interaction hydraulique mise en évidence entre le lit filtrant et les eaux souterraines (voir section 4.1.1 Débits et 4.1.2.3 Essais de traçage). Un flux des eaux souterraines dans le lit filtrant court-circuiterait en partie celui-ci réduisant la longueur utile de son fonctionnement. Le débit de sortie serait plus important que ce qu'il ne devrait pour une charge hydraulique et une perméabilité donnée. De plus, cette interaction hydraulique peut perturber le fonctionnement normal du lit filtrant de manière dynamique ce qui permet de relever différents débits de sortie pour une même charge hydraulique en entrée (voir section 4.1.2.1 Perméabilité du lit filtrant).

Quoi qu'il en soit, ce qui est remarqué est que les perméabilités mesurées sur le terrain ou en laboratoire sont nettement inférieures à celle donnée par le constructeur (de 2 à 3 ordres de grandeur inférieures). Ceci signifie que la valeur de la perméabilité permettant de dimensionner le lit filtrant a été surestimée, signifiant que la capacité réelle du lit filtrant en terme de débit est plus faible que ce qu'elle devrait être.

Autres perméabilités

D'autres perméabilités du même matériau mais de granulométries différentes ont été testées (Tableau 40).

Ces granulométries présentent des perméabilités à peine plus importantes par rapport à celle de la 5 - 10 mm qui a été mesurée en laboratoire dans cette étude ($1,3.10^{-4}$ contre $1,0.10^{-4}$), mais légèrement inférieures à celle mesurée en laboratoire dans l'étude de Morteau (où celle-ci était de $1,5.10^{-4}$ (Morteau, 2011)). Ceci ne permet pas d'envisager concrètement un changement de granulométrie de la calcite composant la garniture du lit car cela n'augmenterait pas forcément la capacité de débit de traitement.

Tableau 40 - Perméabilités déterminées en laboratoire des autres granulométries de la calcite.

Granulométrie	Perméabilité
(mm)	k (m/s)
10 - 14	$1,3.10^{-4}$
14 - 20	$1,3.10^{-4}$

4.3.1.2 Autres caractéristiques

La porosité mesurée en laboratoire (44 %) a permis d'établir que cette dernière est similaire à celle donnée par le constructeur du système pilote (47 % (Dessau, 2010)).

Tableau 41 - Porosités et masses volumiques réelles déterminées en laboratoire des différentes granulométries de la calcite.

Granulométrie	Porosité	Masse volumique réelle
(mm)	n (%)	$\rho_{\text{réel}}$ (kg.m ⁻³)
5 - 10	44	2,59
10 - 14	48	2,64
14 - 20	50	2,69

4.3.2 Essais en jar-test

4.3.2.1 Cinétiques d'adsorption

Les essais de cinétique réalisés avec les deux granulométries de la calcite (10 - 14 et 14 - 20 mm) montrent que l'adsorption se fait progressivement et que les quantités adsorbées tendent à se stabiliser entre 60 et 120 minutes (Figure 60). Au delà de ces temps, on observe une très légère remontée des concentrations de phosphore dans la solution (1 %) due certainement à une agitation trop prolongée.

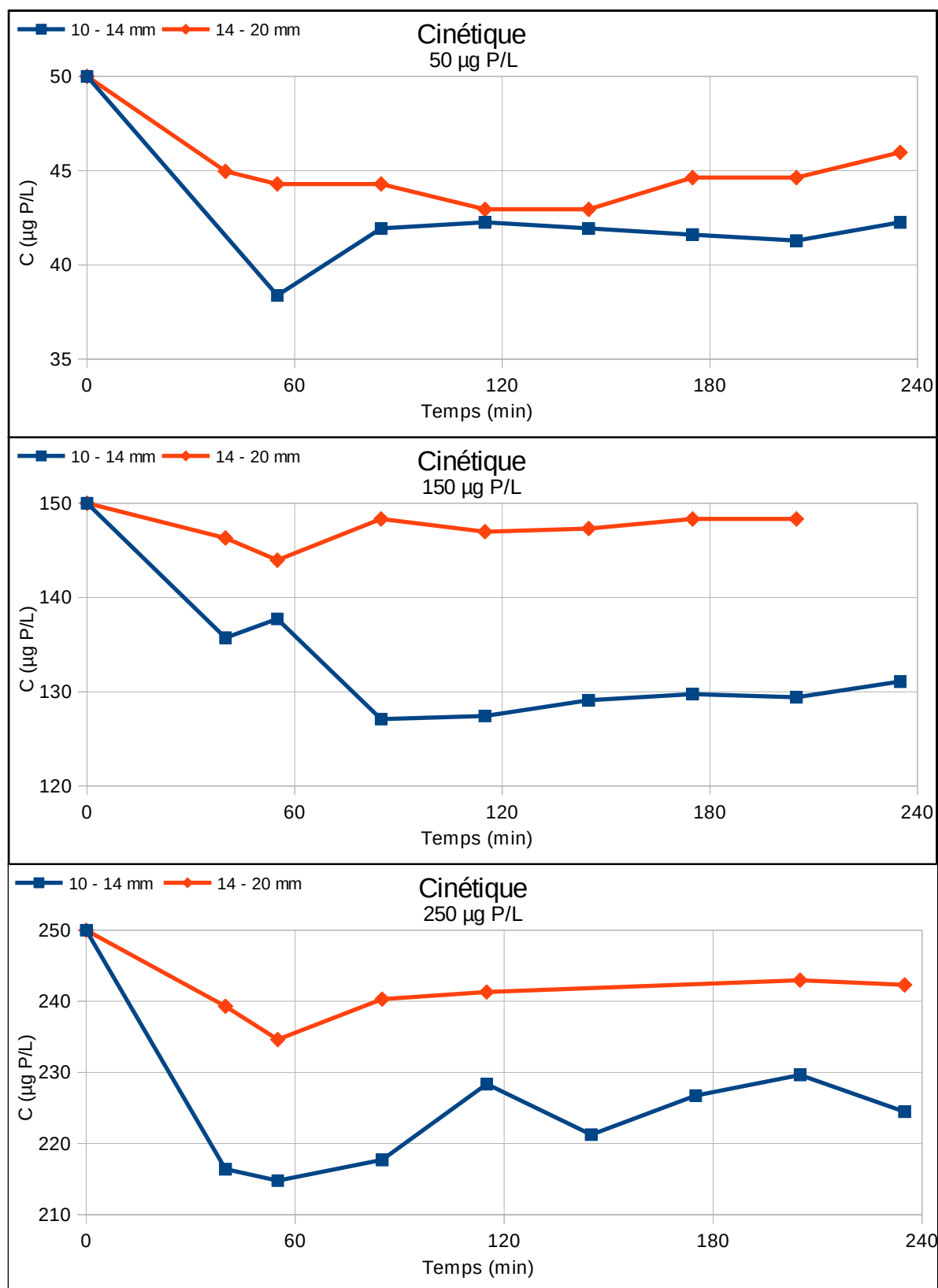


Figure 60 - Cinétiques d'adsorption du phosphore par les calcites (10 - 14 et 14 - 20 mm) pour des concentrations de 50 ; 150 et 250 µg P / L.

La cinétique d'adsorption du phosphore a été élaborée par les modèles de Premier ordre, de Langmuir-Hinshelwood et de Pseudo-deuxième ordre pour déterminer les paramètres intrinsèques de la cinétique (voir section 2.2.2 Cinétique d'adsorption). Au vu des résultats, il est remarqué que l'élimination du phosphore par la calcite suit une cinétique de type Pseudo-second ordre, les coefficients de corrélation obtenus pour ce modèle étant les plus élevés (Tableau 42). Ceci rejoint les observations faites lors des études précédentes quant au modèle de cinétique le plus adéquat pour l'adsorption du phosphore par la même calcite mais pour une granulométrie plus faible (5 - 10 mm) (Morteau, 2011).

Tableau 42 - Coefficients de corrélation (R^2) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique d'adsorption du phosphore (P) pour les différentes granulométries de la calcite (10 - 14 et 14 - 20 mm). Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.

Granulométrie	Concentration	Premier ordre	Langmuir-Hinshelwood	Pseudo-deuxième ordre
(mm)	$\mu\text{g P/L}$	R^2		
10 - 14	50	0,28	0,05	0,99
	150	0,27	0,45	0,96
	250	0,56	0,01	0,95
14 - 20	50	0,13	0,13	0,91
	150	0,51	0,02	0,90
	250	0,61	0,00	0,99

On observe une augmentation des constantes cinétiques avec une augmentation de la concentration (Tableau 43).

Tableau 43 - Adsorptions à l'équilibre du phosphore données par le modèle du Pseudo-deuxième ordre pour les différents essais de cinétique réalisés.

Granulométrie	Concentration	Adsorption à l'équilibre
(mm)	$\mu\text{g P/L}$	q_e ($\mu\text{g P / kg calcite}$)
10 - 14	50	40,0
	150	102,4
	250	112,0
14 - 20	50	22,2
	150	8,0
	250	75,7

Dans le cas de la plus forte concentration testée (250 $\mu\text{g P/L}$), les constantes d'adsorption à l'équilibre pour le

modèle retenu (Pseudo-deuxième ordre) sont pour la granulométrie de type 10 - 14 et 14 - 20 mm respectivement de 112,0 et 75,7 $\mu\text{g P / kg calcite}$ (Tableau 43). Ceci témoigne que l'adsorption à l'équilibre pour le même matériau est plus importante avec une granulométrie plus faible. Ceci rejoint ce qui a été déterminé dans les études précédentes de cinétique, à savoir que Morteau avait trouvé pour la même concentration initiale (250 $\mu\text{g P/L}$) une adsorption à l'équilibre de 291,7 $\mu\text{g P / kg calcite}$ pour la calcite 5 - 10 mm (Morteau, 2011).

4.3.2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phosphore et du sodium ont été réalisées pour les trois granulométries de calcite étudiées (5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm). Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour modéliser les résultats des isothermes. L'appréciation de la validité des résultats et de l'adéquation du modèle considéré repose sur les valeurs des coefficients de corrélations R^2 (Tableau 44).

Tableau 44 - Paramètres des différents types d'isothermes d'adsorption pour le phosphore (P) et le sodium (Na) pour les granulométries de calcite étudiées.

Granulométrie (mm)	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	R^2	K_f	n	R^2	K (L/mg)	q_m (mg/g)
Phosphore (P)						
5 - 10	0,94	0,001	2,5	0,88	25,3	0,0006
10 - 14	0,90	0,0025	0,81	0,79	12,9	0,0003
14 - 20	0,80	0,0099	0,48	0,96	23,7	0,00015
Sodium (Na)						
10 - 14	0,72	0,00017	0,86	0,75	1,86	0,00018
14 - 20	0,48	0,00255	1,03	0,55	1,56	0,00011

Concernant le phosphore, les valeurs des coefficients de corrélation donnent des bons résultats (entre 0,79 et 0,96), ce qui est moins le cas pour le sodium (0,55 et 0,75). Les constantes calculées dans le modèle de Langmuir permettent de déterminer la capacité d'adsorption maximale (q_m) pour chaque granulométrie étudiée. Ainsi, on remarque que la capacité d'adsorption la plus élevée est obtenue pour la granulométrie 5 - 10 mm avec 0,6 $\mu\text{g P/g}$ de calcite (similaire aux valeurs des recherches précédentes (Morteau, 2011)). Cette capacité d'adsorption maximale diminue largement avec l'augmentation de la granulométrie (Tableau 44). Cela s'explique par la diminution de la surface spécifique la granulométrie augmentant, et donc la diminution des sites d'adsorption disponibles.

Pour le sodium, les paramètres d'équilibres montrent que le processus d'adsorption est favorable. Comme

avec le phosphore, les capacités d'adsorption du sodium diminuent avec l'augmentation de taille de la calcite (de la 10 - 14 mm à la 14 - 20 mm) passant de 0,18 µg Na/g à 0,11 µg Na/g (Tableau 44).

Les essais d'isothermes permettent également de déterminer le taux d'enlèvement du phosphore et du sodium à l'équilibre en bécher avec mélangeur pour 100 g de calcite (Tableau 45). On remarque que l'abattement du phosphore diminue plus la granulométrie de la calcite est élevée. Cette observation est également vraie si l'on augmente la concentration initiale en contaminant. Les taux les plus élevés sont observés pour la calcite 5 - 10 mm, l'adsorption du phosphore est donc efficace aux faibles concentrations et pour des petites tailles de calcite (Tableau 45).

L'abattement du sodium, quant à lui est élevé plus la concentration est élevée. L'abattement semble le même entre les deux granulométries étudiées (10 - 14 et 14 - 20 mm), sauf pour la plus grande concentration testée où celui-ci est meilleur dans le cas d'une plus faible granulométrie (Tableau 45).

Tableau 45 - Abattement du phosphore et du sodium en fonction de la granulométrie de la calcite et de la concentration initiale du contaminant.

Granulométrie	Abattement $(C_0 - C_f)/C_0$		
(mm)	%		
Phosphore (P)			
Concentration initiale	50 µg P/L	150 µg P/L	250 µg P/L
5 - 10	66	39	27
10 - 14	52	27	15
14 - 20	47	17	12
Sodium (Na)			
Concentration initiale	50 mg Na/L	200 mg Na/L	350 mg Na/L
10 - 14	4	6	20
14 - 20	4	6	9

4.3.3 Essais en colonne

4.3.3.1 Colonnes verticales

Les essais en colonnes permettent de faire plusieurs constats. Premièrement, les analyses du phosphore ne permettent pas de conclure quant à l'adsorption de celui-ci par la calcite. En effet, l'eau utilisée pour alimenter les colonnes a été prélevée directement sur le site d'étude (dans le bassin de rétention), et les concentrations en phosphore dans ces eaux étaient en-dessous du seuil de détection (10 µg P / L), comme pour les échantillons prélevés sur le site d'étude (voir section 4.2.1.3 Phosphore soluble).

Tableau 46 - Rappel des conditions expérimentales utilisées pour les essais en colonne verticales appliquées sur les 3 granulométries étudiées : 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm.

	Colonnes utilisées	Débit appliqué (mL/min)
Conditions 1	Petites colonnes	8
Conditions 2	Petites colonnes	4
Conditions 3	Grandes colonnes	8

Par contre, les analyses du sodium ont permis d'obtenir des concentrations suffisantes pour observer leurs évolutions à la sortie des colonnes (Figure 61). La concentration du sodium en sortie subit une augmentation (jusqu'à +86 % de la concentration initiale) dans les premiers instants de l'élution, dépassant ainsi la concentration initiale (Tableau 47). Cette augmentation est d'autant plus marquée que la granulométrie de la calcite étudiée est faible : dans les conditions de l'expérience 1 on a une augmentation de 86 % pour la granulométrie 5 - 10 mm, 16 % pour la 10 - 14 mm et 6 % pour la 14 - 20 mm (Tableau 47).

Tableau 47 - Augmentations observées des concentrations en sodium en sortie des colonnes par rapport à la concentration initiale au début et à la fin de chaque expérience.

	5 - 10 mm		10 - 14 mm		14 - 20 mm	
	%					
	début	fin	début	fin	début	fin
Conditions 1	86	14	16	- 8	6	- 12
Conditions 2	26	8	6	0	6	- 1
Conditions 3	35	16	13	11	4	- 1

Par la suite, les concentrations diminuent, laissant des concentrations finales parfois plus faibles que la concentration initiale, notamment pour la plus grosse granulométrie étudiée (14 - 20 mm) (Tableau 47). Les concentrations en sortie de colonne ne semblent pas montrer de stabilisation de leur diminution en fin d'expérience pour les trois conditions testées. Ceci signifie que la saturation du matériau dans ces conditions d'expérience n'est pas atteinte (Figure 61).

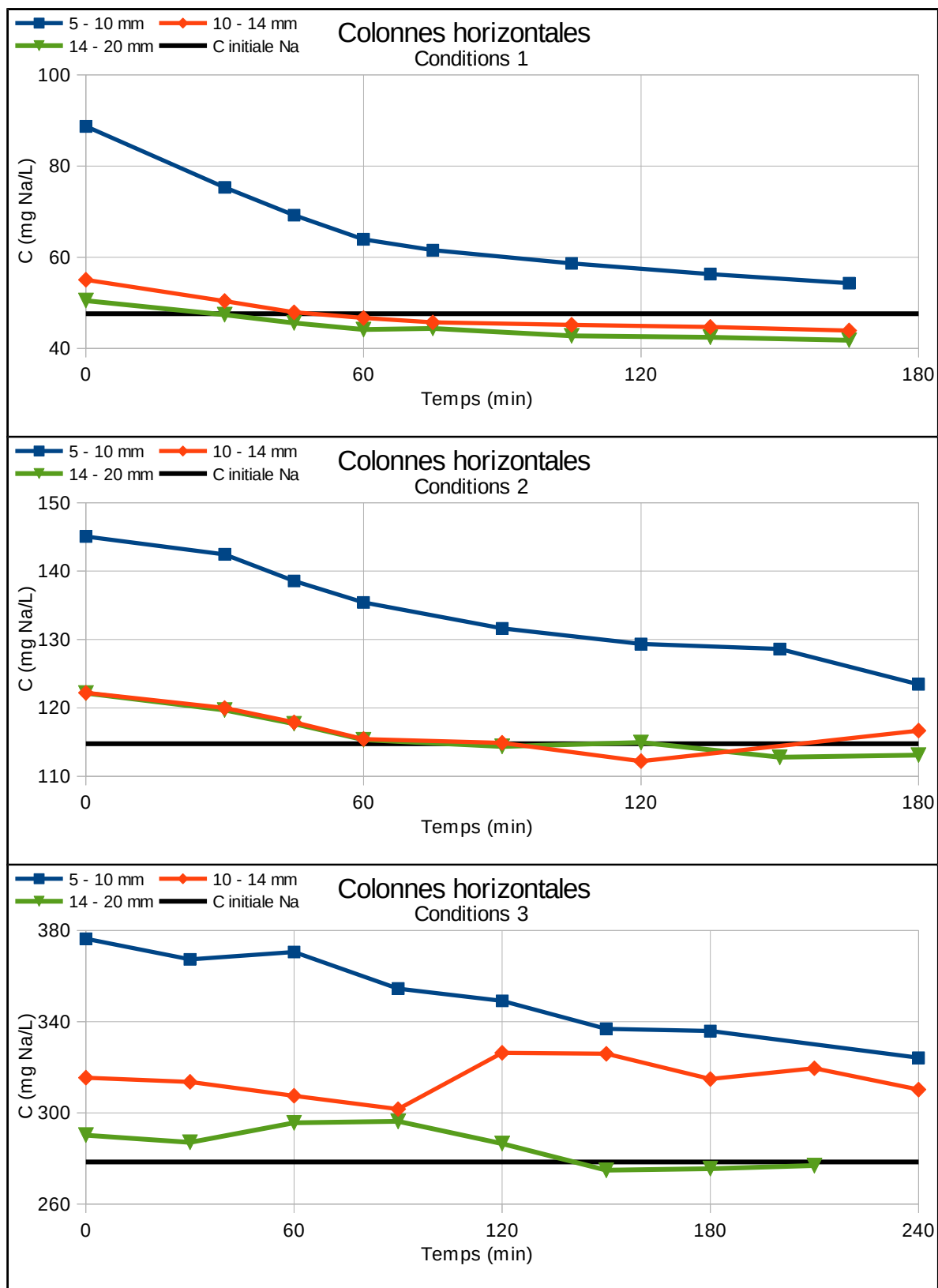


Figure 61 - Courbes d'élutions du sodium pour les essais en colonnes verticales pour les 3 granulométries de la calcite étudiées, 5 - 10 ; 10 - 14 et 14 - 20 mm, pour les 3 conditions étudiées.

Comparaison entre les différentes conditions d'expériences

L'influence du débit de circulation de l'effluent dans les colonnes semble jouer sur la dynamique d'adsorption du sodium. L'effet d'augmentation de la concentration à la sortie de celles-ci semble plus important avec un grand débit. Par contre la diminution des concentrations se fait plus rapidement lorsque le débit est 2 fois plus grand (Tableau 47 et Figure 61).

Pour ce qui est de la taille des colonnes, on note là aussi une différence sur la dynamique d'adsorption du sodium. L'augmentation initiale de la concentration en sodium est moins importante, ainsi que la diminution en fin d'expérience de cette concentration pour un volume de colonne plus grand.

Conclusion pour les essais à colonnes verticales

On peut conclure les choses suivantes pour les essais à colonnes verticales :

- Pour le phosphore, il n'est pas possible de conclure car les concentrations mesurées sont en-dessous de la limite de détection du protocole d'analyse.
- Pour le sodium, il y a une augmentation de la concentration initiale entre l'entrée et la sortie des colonnes qui tend à se réduire au fur et à mesure que l'écoulement à travers les colonnes continue. On observe dans certains cas (granulométrie 14 - 20 mm) qu'après diminution de la concentration en sortie celle-ci est plus faible qu'en entrée.
- Les expériences menées ici n'ont pas permis de trouver la stabilité dans l'adsorption du sodium. Celle-ci peut continuer jusqu'à permettre un abattement du sodium par la calcite, car la concentration en sodium a toujours tendance à diminuer.
- Les deux derniers points laissent penser qu'il y a un régime transitoire après lequel la colonne est capable de retenir le sodium. Ce phénomène serait dû à une compétition entre les différents ions. En effet l'expérience étant réalisée avec de l'eau de ruissellement autoroutier, il y a une mise en compétition de tous les ions présents en solution. Les affinités entre la calcite et d'autres ions seraient plus fortes qu'avec le sodium. Ceci forcerait dans un premier temps l'élution des ions sodium pour les retenir seulement dans un deuxième temps.
- L'augmentation de la concentration est plus importante plus la granulométrie de la calcite est faible. Ceci est probablement dû à la surface spécifique de la calcite étudiée qui permet d'offrir plus de site d'adsorption, marquant de ce fait l'effet d'élution des ions sodium observé dû à la compétition des ions.

4.3.3.2 Colonnes horizontales

Les essais horizontaux, destinés à reproduire plus fidèlement le fonctionnement du lit filtrant, ont donné des résultats qui concordent avec les précédents essais (voir section 4.3.3.1 Colonnes verticales). On remarque une augmentation de la concentration du sodium de 24 % en sortie de colonne en début d'élution pour la granulométrie 5 - 10 mm et de 5 % pour la granulométrie 10 - 14 mm (Figure 62). Cette augmentation se réduit dans la suite de l'essai. Il apparaît un abattement de la concentration pour le chlorure qui va jusqu'à un maximum de 24 % de la concentration d'entrée pour la granulométrie 10 - 14 mm. On observe cependant une légère augmentation (6 %) de la concentration en chlorure à la fin de l'essai (Figure 62).

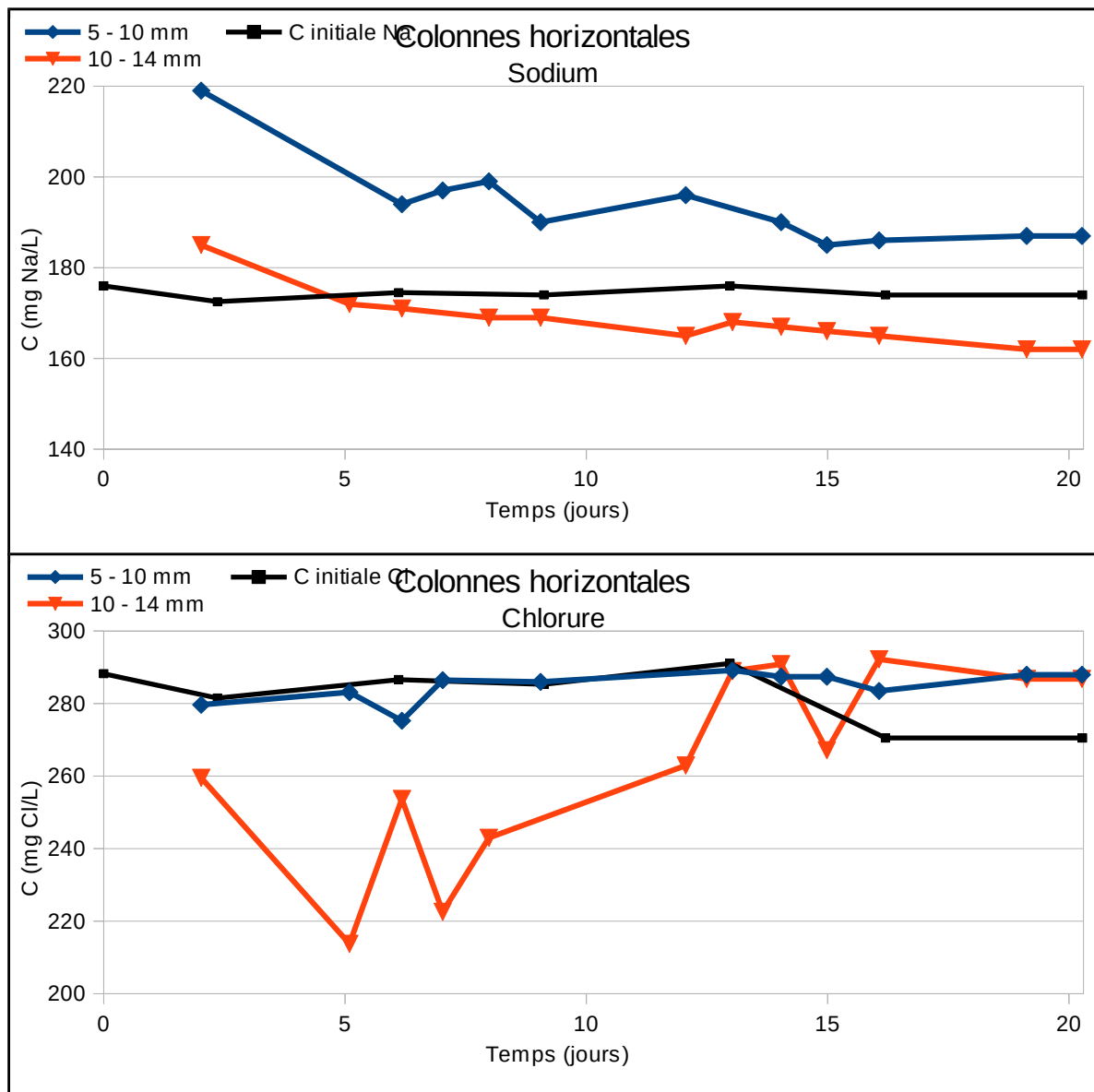


Figure 62 - Courbes d'élutions du sodium et du chlorure pour les essais en colonnes horizontales avec les eaux de ruissellement routier pour les 2 granulométries de la calcite étudiées : 5 - 10 et 10 - 14 mm.

Ce que l'on peut conclure de ces essais :

- Comme dans les essais à colonnes verticales, le sodium est mieux adsorbé pour une granulométrie plus importante et plus l'eau circule dans la colonne. Il ne semble pas y avoir de stabilisation de la concentration du sodium même après 20 jours d'essai. Cette diminution a toujours tendance à continuer et laisse envisager qu'elle permet une adsorption du sodium aussi pour la granulométrie 5 - 10 mm après un certain temps. Les observations faites dans ces essais confirment celles qui ont été faites dans les essais à colonnes verticales pour le sodium (voir section 4.3.3.1 Colonnes verticales).
- Pour le chlorure, on n'observe pas d'augmentation de la concentration sauf à la fin de l'expérience. Il y a une adsorption dans la première partie de l'expérience, celle-ci étant plus importante plus la granulométrie est grande (jusqu'à 24 % de la concentration d'entrée).
- Il semble que la compétition entre les ions favorise l'adsorption du chlorure dans un premier temps pour laisser place au sodium dans un second temps. Ces phénomènes de compétition des ions prennent du temps, et dans notre cas d'étude après 20 jours d'expérience l'équilibre ne semble pas avoir été atteint.

4.4 Matériaux pour le Massif Central

Les matériaux à l'étude pour le projet du Massif Central ont fait l'objet de tests comparatifs entre eux dont les résultats sont présentés dans cette section.

4.4.1 Caractérisation avancée des matériaux

4.4.1.1 Point isoélectrique (Zéro charge)

Les courbes de titration pour chaque matériau ont été tracées : dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite (Figure 63). Elles ont permis d'identifier les pH_0 (Tableau 48).

Tableau 48 - Récapitulatif des points isoélectriques mesurés.

	pH_0
Dolomie	9,19
Pouzzolane	8,61
Urgonien	8,72
Anthracite	9,04

Les pH_0 déterminés pour chaque matériau sont tous basiques. Cela veut donc dire que leurs surfaces ont un caractère acide. En mettant en contact n'importe lequel de ces matériaux avec de l'eau de surface (pH 7-8), il va se créer des charges positives entre le matériau et le solvant, donnant la possibilité d'échange anionique. On peut hiérarchiser les matériaux selon cette capacité d'échange anionique. Dans l'ordre de capacité croissante, on a la pouzzolane, l'urgonien, l'anthracite et la dolomie (respectivement pH_0 de 8,61 ; 8,72 ; 9,04 et 9,19).

On note aussi que l'expérience réalisée ici est une titration potentiométrique. Cela signifie qu'on a une représentation de la variation de la charge de surface en fonction du pH de la solution à l'équilibre (Espiau, 1987). Comme on peut le voir sur les courbes (Figure 63), celles-ci sont assez similaires, sauf pour l'anthracite : le ΔpH diminue jusque dans les négatifs (donnant le pH_0 à $\Delta pH = 0$), puis celui-ci augmente donnant un extremum négatif. Ces extremums sont représentatifs de la variation du comportement du matériau dans ses possibilités d'adsorption vis à vis des différents ions. La courbe de l'anthracite possède quant à elle plus de variations et d'extremums que les autres courbes de matériau. On observe notamment un pic important au début de la courbe. L'anthracite aurait donc un meilleur potentiel d'adsorption des ions.

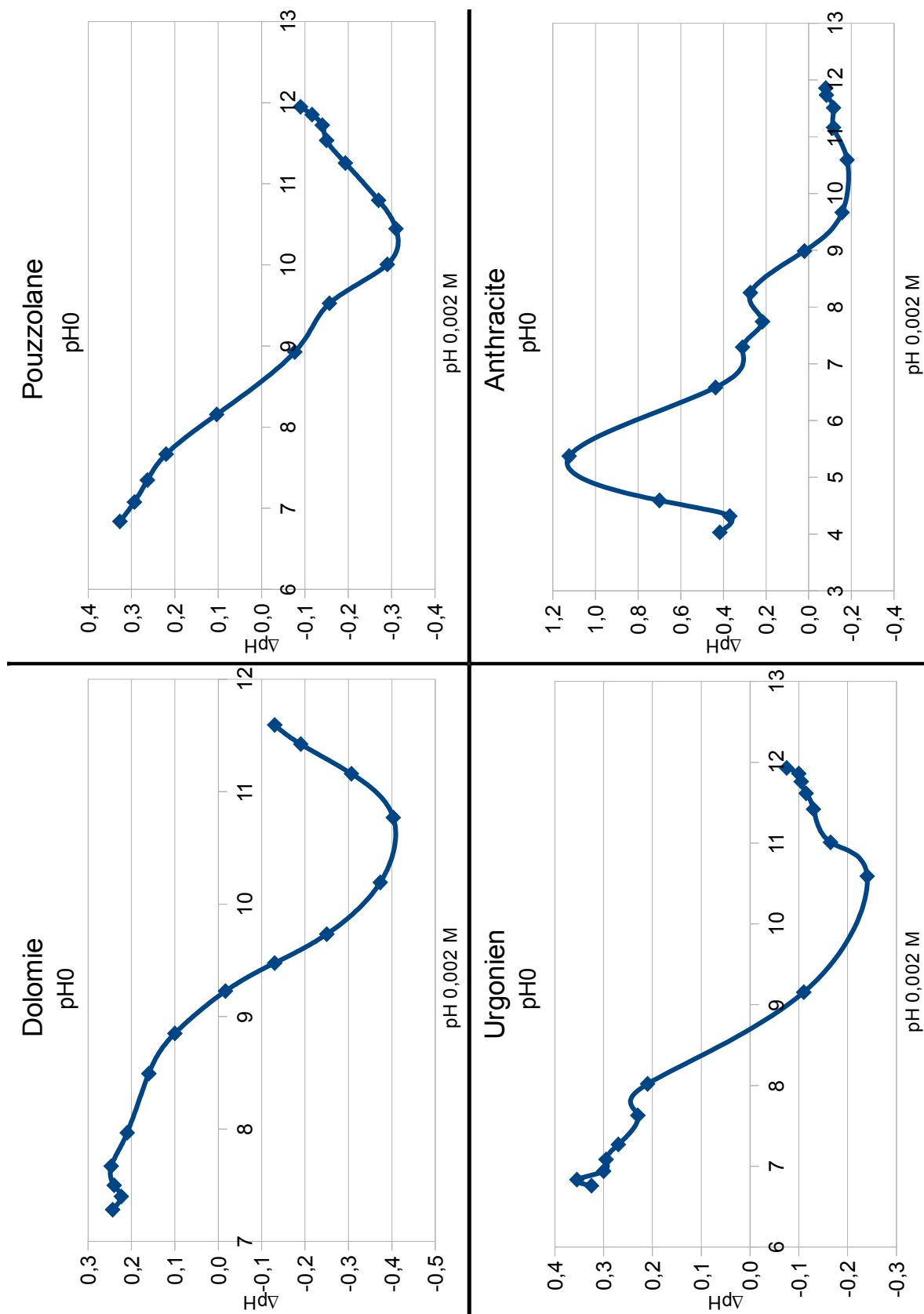


Figure 63 - Courbes permettant de déterminer les points isoélectriques.

4.4.1.2 Capacité d'échange cationique/anionique

On observe une assez faible CEA pour les différents matériaux, contrairement à la CEC qui est plus élevée. Il apparaît que la pouzzolane serait le meilleur matériau en terme de CEC (2,25 cmol (+) / kg). Il est suivi de l'anhracite (1,38 cmol (+) / kg), puis de l'urgonien et de la dolomie (0,54 et 0,41 cmol (+) / kg respectivement). Ces deux derniers ont une CEC assez similaire qui reste faible. L'anhracite et la pouzzolane sont selon les CEC et CEA les meilleurs matériaux pour l'adsorption en ce qui concerne le mécanisme d'échange ionique. D'autres mécanismes tels que la précipitation, coagulation, complexation peuvent opérer dans les autres matériaux.

Tableau 49 - CEC & CEA des matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anhracite).
SSD : sous le seuil de détection.

	CEC	CEA
Unités :	cmol (+) / kg	cmol (-) / kg
Dolomie	0,41	SSD
Pouzzolane	2,25	SSD
Urgonien	0,54	SSD
Anhracite	1,38	0,08

4.4.1.3 Masse volumique

Tableau 50 - CEC & CEA des matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anhracite).
SSD : sous le seuil de détection.

en kg/m ³	CEC	CEA
Dolomie	3082	1546
Pouzzolane	2189	885
Urgonien	2840	1459
Anhracite	1562	846

4.4.2 Cinétiques d'adsorption

Pour le traitement des résultats des essais de cinétique, les trois modèles présentés précédemment qui sont les modèles du Premier ordre, de Langmuir-Hinshelwood, et du Pseudo-deuxième ordre ont été évalués. Ces modèles ont été appliqués à chaque expérience pour les résultats du sodium et du chlorure. On a déterminé le coefficient de détermination à chaque cas pour évaluer quelle est la meilleure modélisation possible et quelle théorie physico-chimique régit l'adsorption pour chacun des cas (Tableau 51 et Tableau 52).

Tableau 51 - Coefficients de corrélation (R^2) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique d'adsorption du **Chlorure (Cl)** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).
Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.

Concentration initiale (en Cl)	Modèle	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
150 ppm	Premier ordre	0,14	0,07	0,03	0,04
	Langmuir-Hinshelwood	0,14	0,17	0,05	0,24
	Pseudo-deuxième ordre	0,92	0,81	0,89	0,90
5000 ppm	Premier ordre	0,40	0,15	-	0,44
	Langmuir-Hinshelwood	0,90	0,16	-	0,10
	Pseudo-deuxième ordre	0,05	0,03	-	0,99

Tableau 52 - Coefficients de corrélation (R^2) des différents modèles cinétiques décrivant la cinétique d'adsorption du **Sodium (Na)** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).
Sont surlignés en vert les coefficients du modèle retenu.

Concentration initiale (en Cl)	Modèle	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
150 ppm	Premier ordre	0,78	0,01	-	0,05
	Langmuir-Hinshelwood	0,19	0,87	-	0,04
	Pseudo-deuxième ordre	0,85	0,01	-	0,87
5000 ppm	Premier ordre	0,01	0,09	0,22	0,41
	Langmuir-Hinshelwood	0,02	0,09	0,41	0,03
	Pseudo-deuxième ordre	0,71	0,06	0,00	0,99

Pour chaque matériau et à chaque cas, il a été choisi le meilleur modèle correspondant pour en déduire l'adsorption après 4 heures de temps de contact qui correspond à l'adsorption à l'équilibre (Tableau 53). Le coefficient de détermination correspondant au modèle choisi est noté en vert (Tableau 51 et Tableau 52).

On remarque qu'il n'est pas possible d'établir une corrélation pour l'urgonien à 150 ppm pour le sodium et à 5000 ppm pour le chlorure car l'adsorption est nulle pour ces essais. On note que les coefficients de corrélation sont faibles pour la pouzzolane pour l'essai à 5000 ppm pour le chlorure et le sodium ainsi que pour l'urgonien pour l'essai à 5000 ppm pour le sodium. Étant trop faibles, il a été fait le choix de ne pas déterminer les adsorptions à l'équilibre des modèles cinétiques pour ces expériences (Tableau 53).

Tableau 53 - Adsorption à l'équilibre des modélisations retenues.

Elément retenu	Concentration initiale (en Cl)	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
		q_e (mg d'adsorbat/kg d'adsorbant)			
Cl	150 ppm	40,1	1,3	1,1	51,5
	5000 ppm	3760	R^2 trop faible	<i>pas d'adsorption</i>	1410
Na	150 ppm	1,2	19,2	<i>pas d'adsorption</i>	11,6
	5000 ppm	173	R^2 trop faible	R^2 trop faible	518

Pour l'essai de cinétique à 150 ppm, pour le chlorure, l'anthracite est le meilleur matériau suivi de près par la dolomie. Pour le sodium, il semblerait que ce soit la pouzzolane suivie de l'anthracite. Pour l'essai de cinétique 5000 ppm, pour le chlorure, ce sont la dolomie suivie de l'anthracite qui ont une meilleure capacité d'adsorption à l'équilibre. C'est le contraire pour le sodium, c'est à dire l'anthracite suivi de la dolomie. L'urgonien ne semble démontrer aucune capacité d'adsorption (Tableau 53).

Les graphiques (Figure 64 et Figure 65) représentent l'évolution des concentrations dans le temps pour chaque essai. Ils viennent confirmer les résultats obtenus des modèles cinétiques : les matériaux ayant une meilleure capacité d'adsorption seraient l'anthracite et la dolomie. La pouzzolane semble adsorber également les contaminants mais en plus faible proportion. L'urgonien aurait quant à lui une capacité d'adsorption très limitée sauf peut être pour l'essai à 5000 ppm pour le sodium.

Pour les graphiques ainsi que pour les modèles cinétiques, on rappelle qu'une solution de NaCl ayant une concentration de 150 ppm de chlorure contient une concentration de 97 mg Na/L, et une concentration de 5000 ppm de chlorure en contient une concentration de 3242 mg Na/L.

Tableau 54 - Taux relatifs de sels adsorbés pour chaque matériau (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite) à l'issue des essais de cinétique.

Elément retenu	Concentration initiale (en Cl)	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
		$\% (C_0 - C_t)/C_0$			
Cl	150 ppm	5,4	0,2	0,1	6,9
	5000 ppm	15,4	R^2 trop faible	<i>pas d'adsorption</i>	5,6
Na	150 ppm	0,2	4,0	<i>pas d'adsorption</i>	2,4
	5000 ppm	1,1	R^2 trop faible	R^2 trop faible	3,2

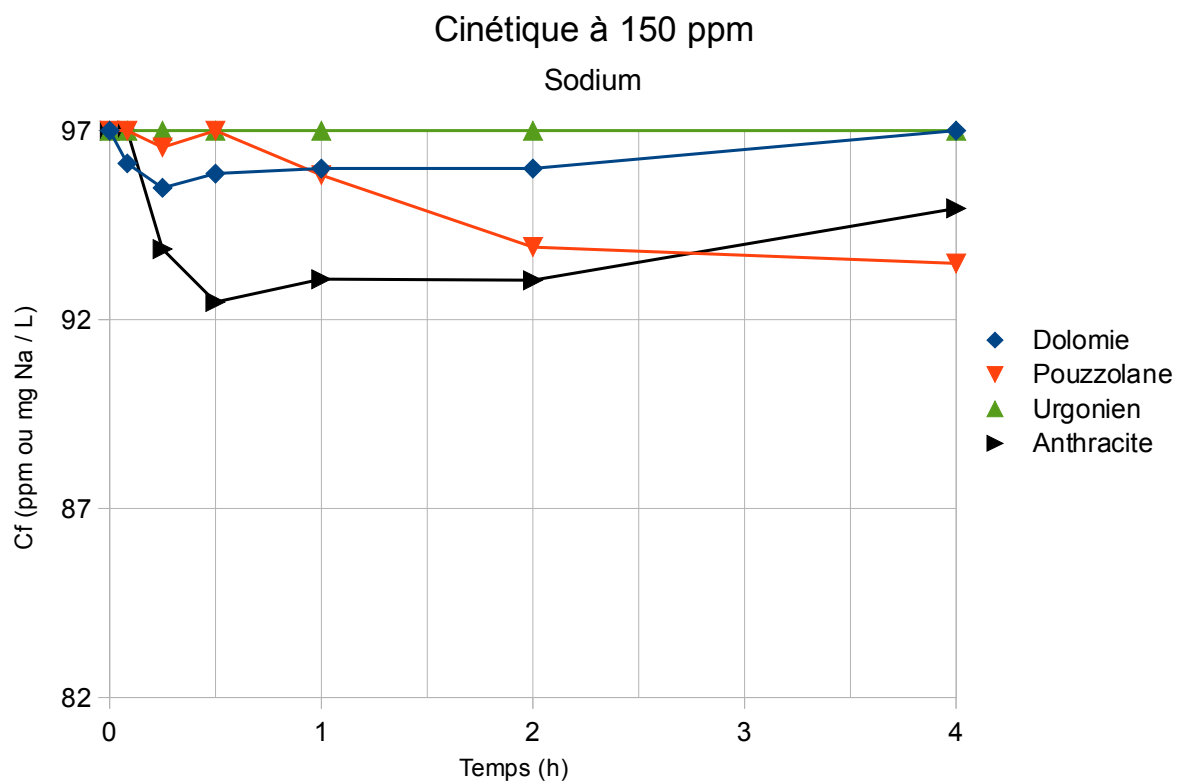
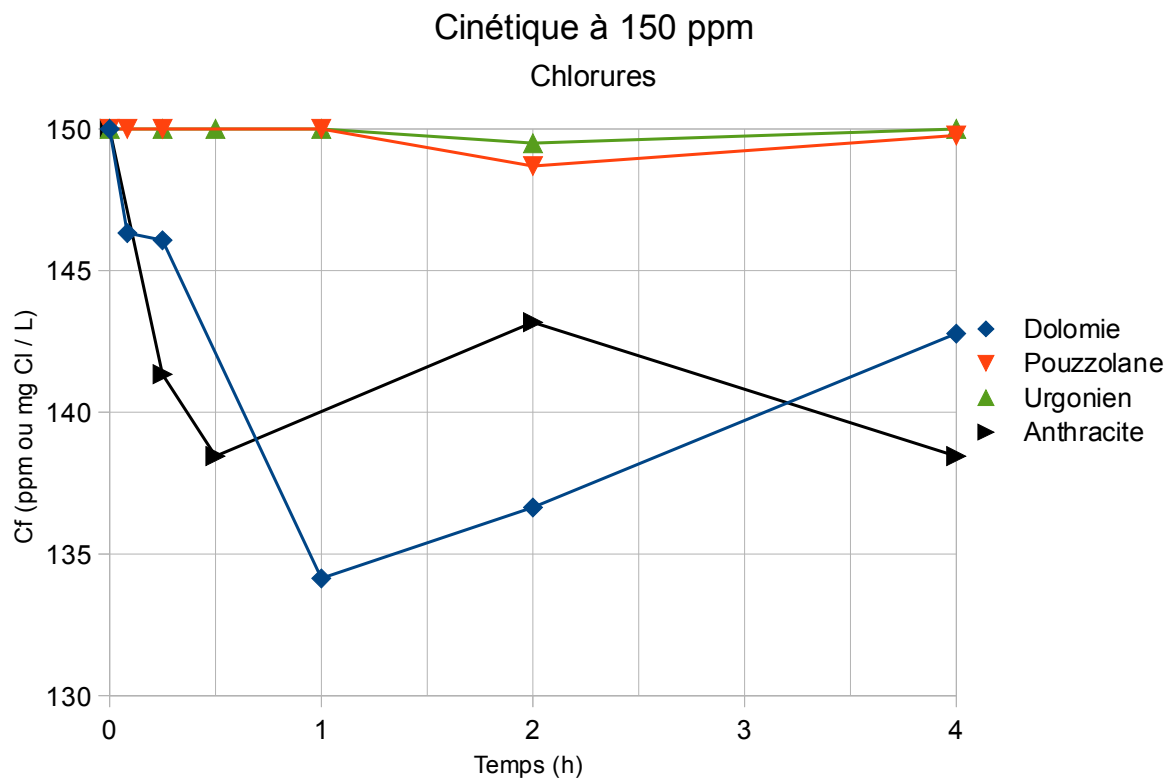


Figure 64 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais de cinétiques à **150 ppm** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

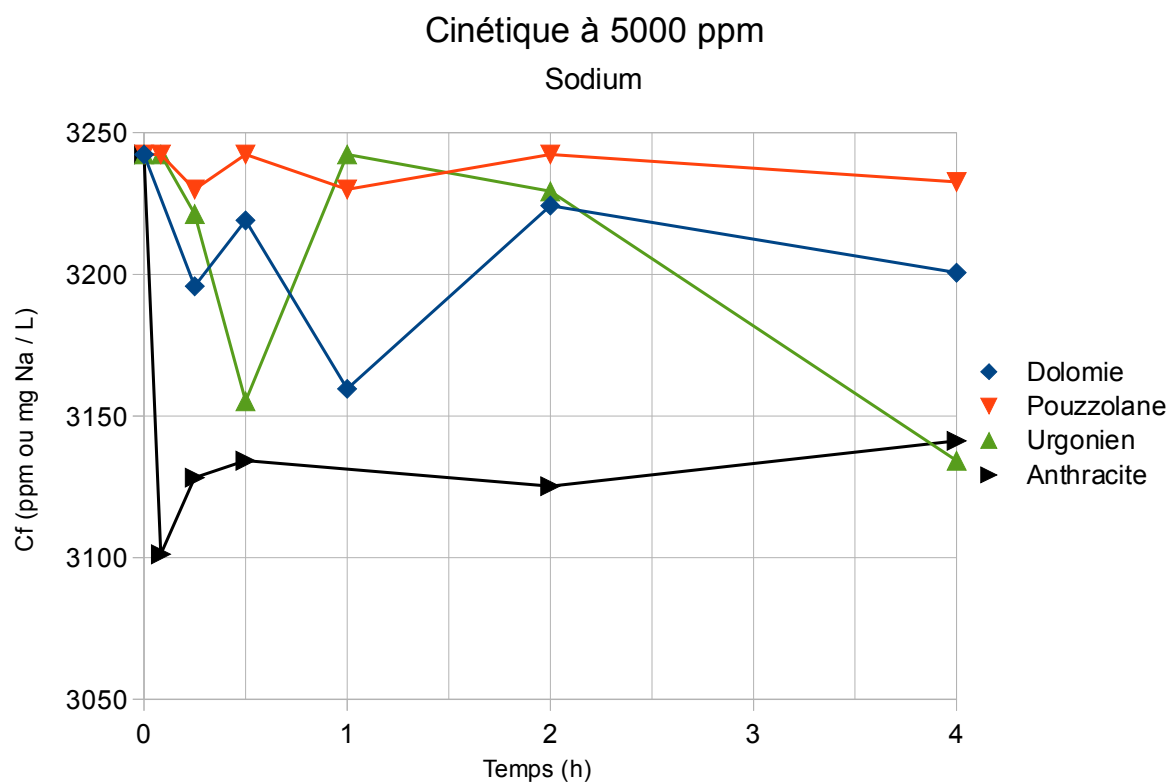
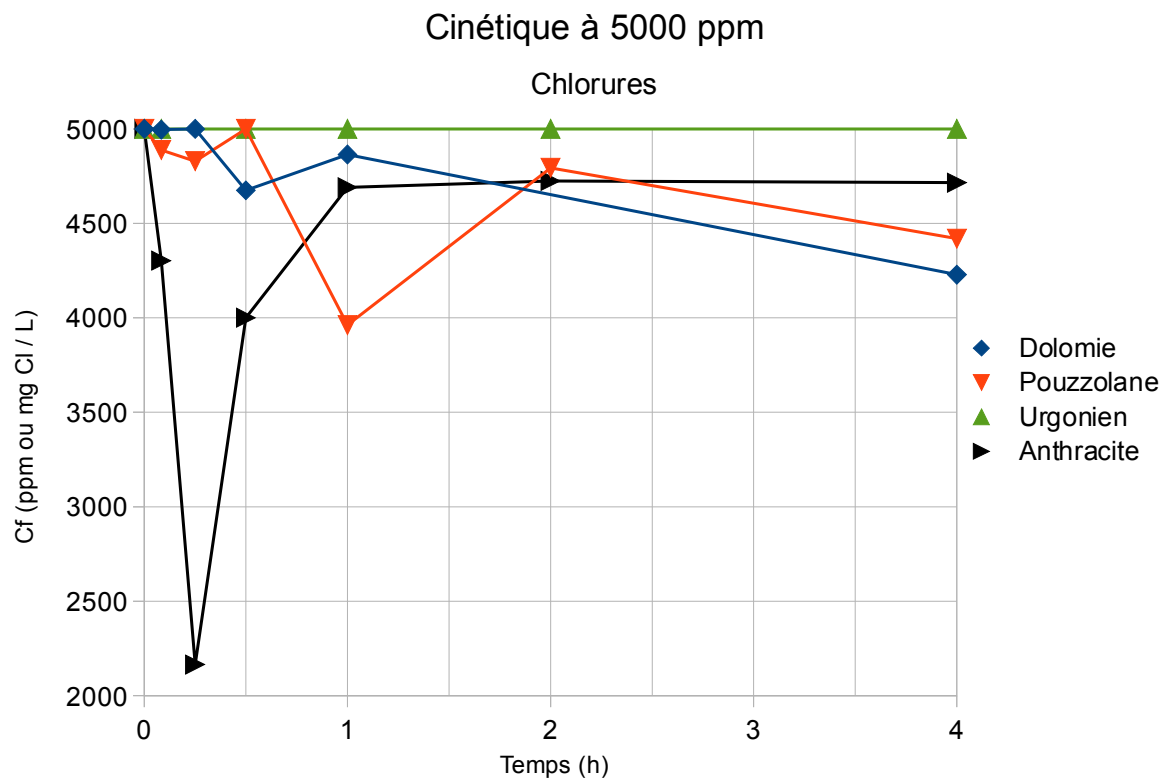


Figure 65 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais de cinétiques à **5000 ppm** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

Au vu des résultats, plusieurs conclusions peuvent se faire. Premièrement, Il apparaît que dans tous les essais l'équilibre soit atteint à environ 60 min, quelle que soit la concentration étudiée. Le choix de 4 h comme temps pour l'expérience est donc bien justifié pour réaliser les essais en colonne sur 6 heures.

Deuxièmement, dans les essais à 150 ppm de chlorure, les blancs (matériau + eau dé-ionisée seulement) ont permis de noter la présence d'ions carbonates pour les essais avec la dolomie, la pouzzolane et l'urgonien. Il apparaît aussi qu'au cours de ces mêmes essais des carbonates soient relargués. On observe notamment une concentration augmentant continuellement en fonction du temps de contact pour l'urgonien. Pour la dolomie et la pouzzolane, leur concentration est toujours relativement la même. Il y aurait donc relargage de carbonate pour ces matériaux lorsque ceux ci sont en présence d'un solvant aqueux.

Concernant l'antracite, le blanc (matériau + eau dé-ionisée seulement) ne montre aucune présence d'ion, pas même de carbonate. Par contre, pour les échantillons en présence d'adsorbat, il y a présence de carbonate. Ceci révèle quelque chose d'essentiel dans le fonctionnement de l'adsorption de l'antracite : le chlorure est retenu par ce matériau non pas uniquement par un procédé d'adsorption, mais aussi par un procédé d'échange d'ion. Ce phénomène mis en jeu n'est visible que pour l'essai à 150 ppm de chlorure. Pour l'essai à 5000 ppm les concentrations en chlorure et en sodium mises en jeu dans cet essai sont trop importantes pour permettre de mesurer de manière fiable les carbonates et autres anions. Néanmoins, cela confirme la singularité de l'antracite qui a été mise en évidence avec les essais du point isoélectrique (voir section 4.4.1.1 Point isoélectrique (Zéro charge)).

4.4.3 Rétention hydraulique

Les essais en colonne ont d'abord débuté avec les essais d'adsorption à 5000 ppm. Les quatre matériaux ont été testés en même temps avec un bac d'alimentation commun. Ces essais ont été réalisés sur 6 heures après élution avec un débit de 4,5 ml/min (Figure 66). On sait que les réactions mises en jeu dans les colonnes avec ces matériaux sont rapides. Ce sont à la fois des mécanismes chimiques (adsorption, échange d'ions) et physiques (précipitation) qui régissent les vitesses d'adsorption globale (Hendricks, 2011).

L'adsorption a ensuite été réalisée avec la concentration à 150 ppm. Cette expérience a été menée là aussi sur 6 heures comme pour l'essai à 5000 ppm (Figure 67), et poursuivie sur 20 jours pour cette fois ci évaluer la durabilité des matériaux avec le comportement de la colonne à long terme sur des éventuels effets de relargage (Figure 68). C'est en effet sur la plus faible concentration qu'il sera aisé d'observer un relargage s'il a lieu.

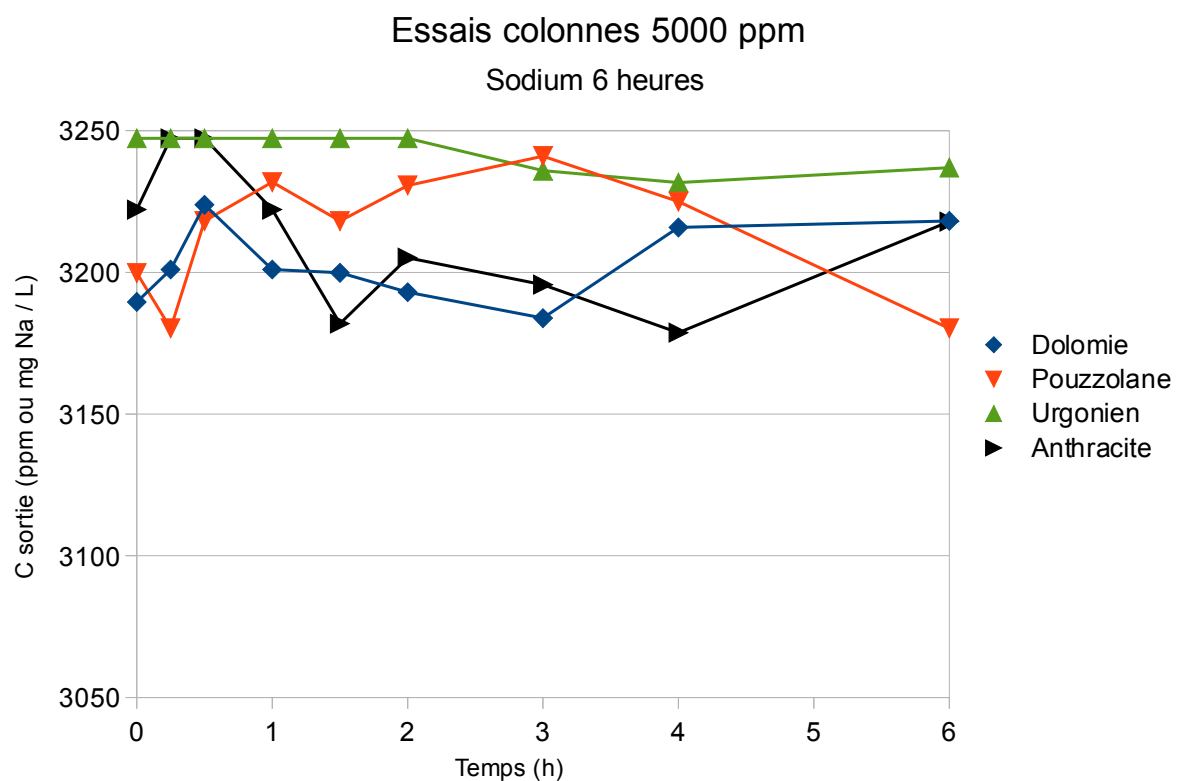
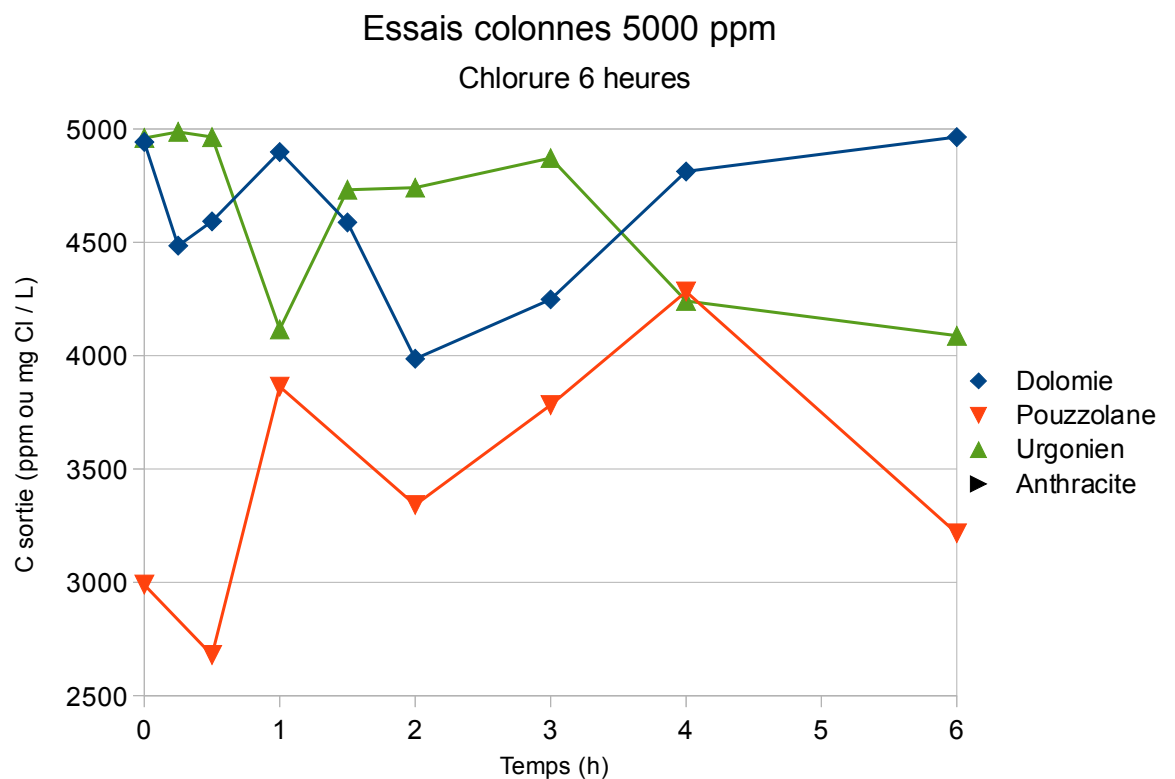


Figure 66 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à **5000 ppm sur 6 heures** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

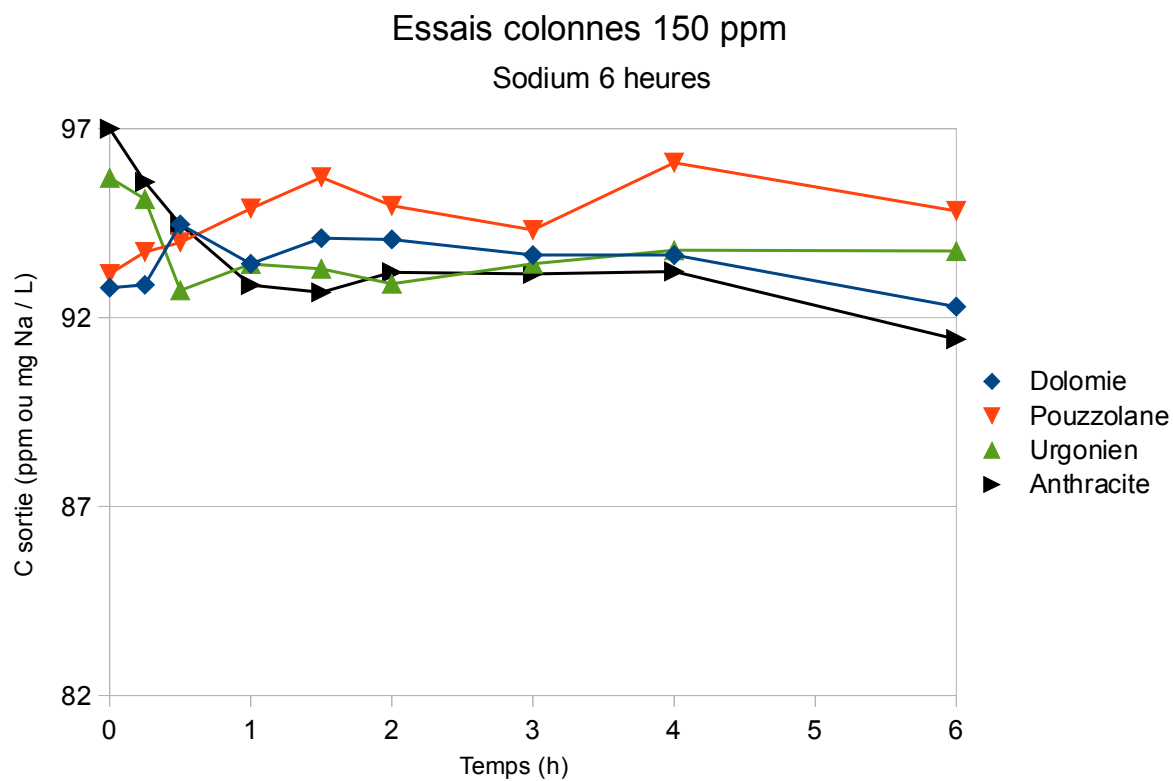
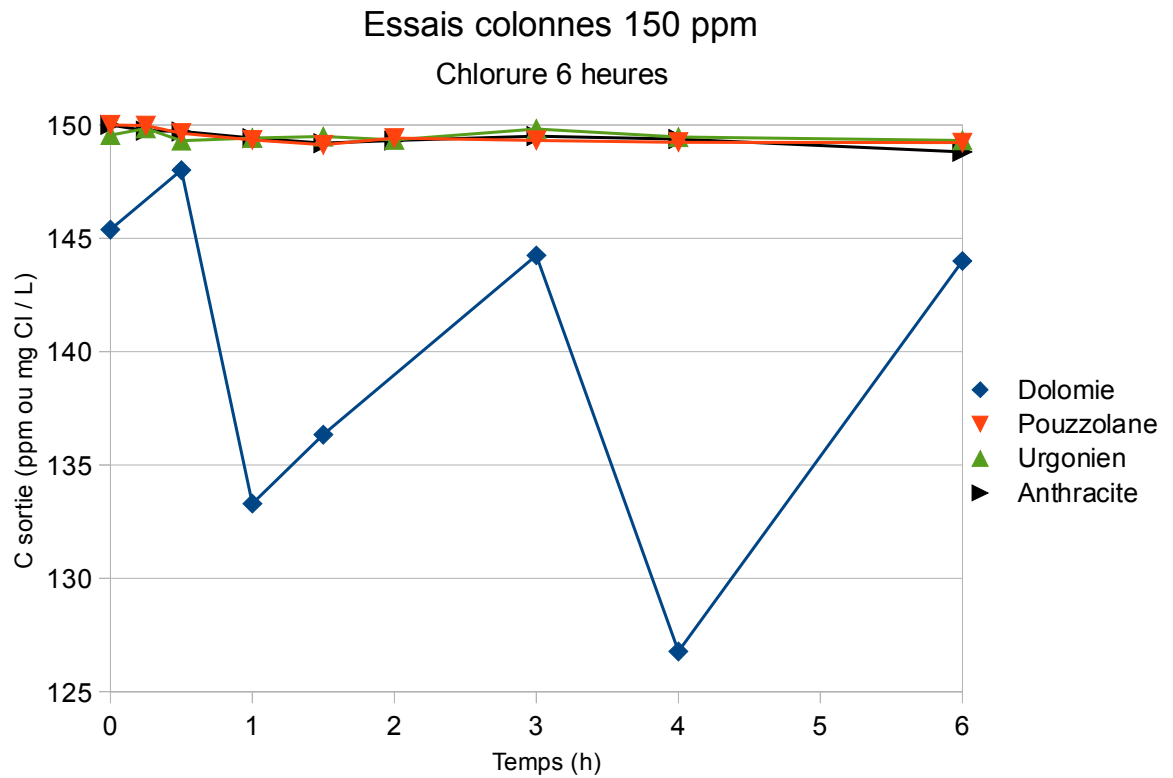


Figure 67 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à **150 ppm sur 6 heures** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

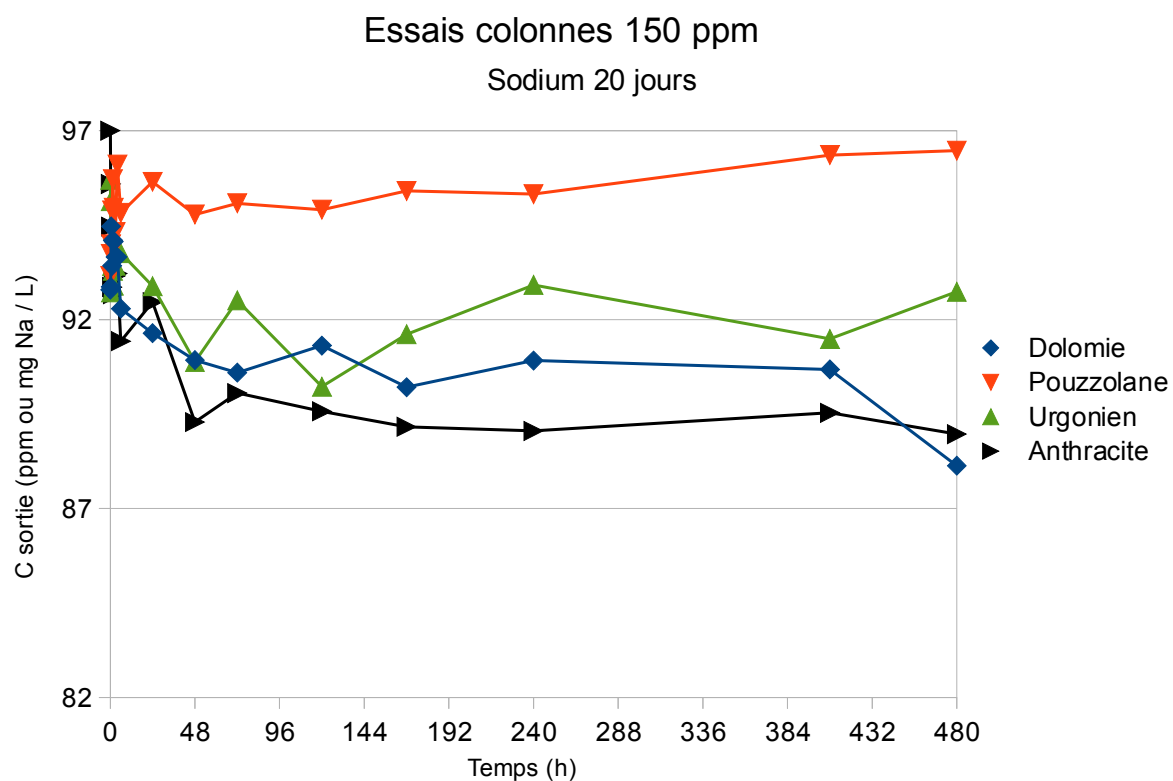
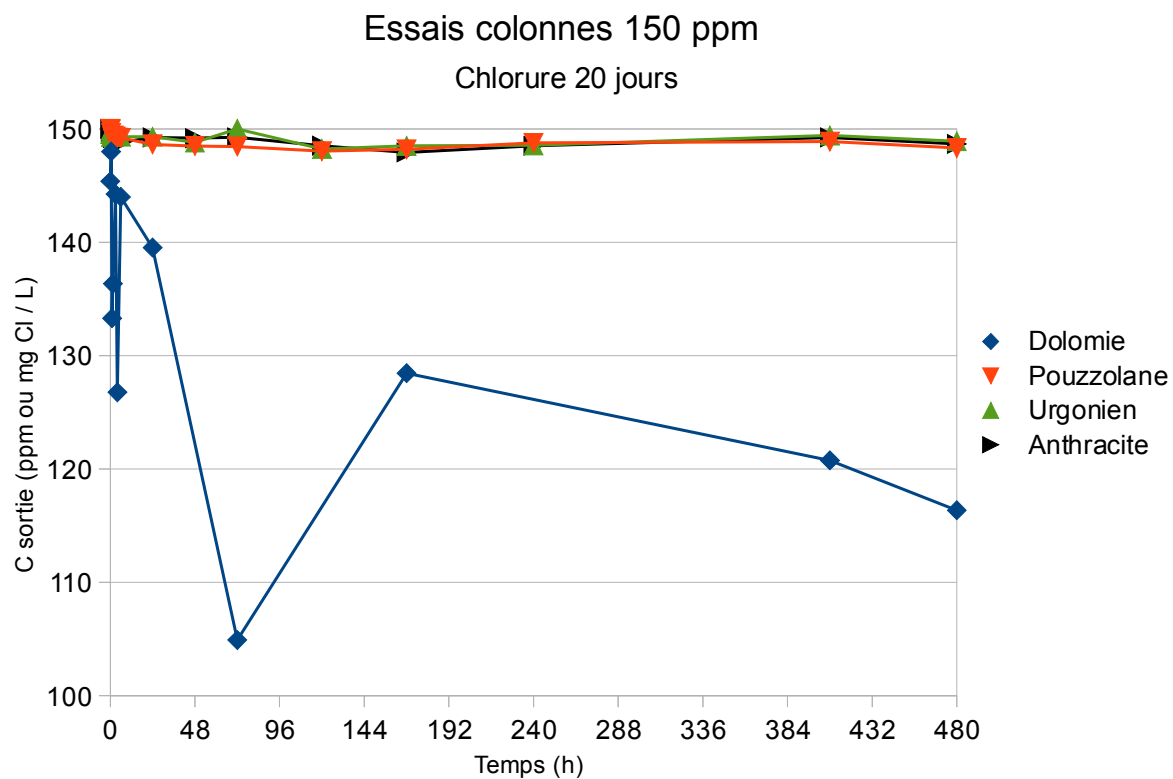


Figure 68 - Courbes des concentrations en chlorure et sodium pour les essais en colonnes à **150 ppm sur 20 jours** pour les matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

Discussion des essais sur 6 heures

Il semble que pour des grandes concentrations (5000 ppm) l'adsorption du chlorure soit possible par tous les matériaux à des concentrations variables. C'est la pouzzolane qui montrerait des meilleures capacités d'adsorption (Tableau 56). Pour l'essai à 150 ppm, il n'y a que la dolomie qui semble adsorber nettement le chlorure (Figure 67). Les anions tels que les chlorures ou bromures sont souvent considérés comme des traceurs parfaits car ils interagissent très peu avec le sol (Atteia, 2005). Ils présentent également l'intérêt de ne pas subir de réactions de dégradation. Ils sont donc de par leur nature très difficiles à adsorber, ce qui explique une adsorption observée quasi nulle pour les différents tests avec les matériaux étudiés. On peut donc conclure que dans les conditions d'expériences que sont les essais en colonnes, il est nécessaire d'avoir une certaine concentration en contaminants pour pouvoir provoquer leur adsorption par les matériaux. La concentration est donc trop petite pour gagner la compétition avec les autres ions à 150 ppm. On notera que les analyses de chlorure de l'essai à 5000 ppm pour l'anthracite n'ont pu être réalisées pour cause de problème technique. Toutefois, théoriquement et selon les résultats de cinétique, on peut espérer des adsorptions supérieures que celles obtenues dans les essais à 150 ppm.

Pour le sodium, que ce soit dans l'essai à 150 ppm ou à 5000 ppm, celui-ci est adsorbé par tous les matériaux. Les matériaux présentant un meilleur taux d'adsorption sont l'anthracite suivi de la dolomie pour l'essai à 150 ppm, et l'anthracite suivi de la pouzzolane suivie de la dolomie pour l'essai à 5000 ppm (Tableau 56).

Il est important dans l'analyse des résultats des colonnes de faire la distinction de l'utilisation du terme « temps » qui a deux significations distinctes. Le premier type de temps est celui du moment de l'échantillonnage. En effet, l'échantillonnage est réalisé à différents moments (temps accumulé) après que la première goutte d'eau soit sortie de la colonne. Il va de 0 à 6h ou 20j. Le deuxième type de temps correspond à une durée, soit la durée de traitement de l'eau après stabilisation du processus d'adsorption. Compte tenu des valeurs des différents temps de rétention mesurés (Tableau 55) et que ces derniers sont tous supérieurs à 120 min, il a été choisi comme durée de traitement représentative une période de 2 heures dans les calculs qui suivent afin de comparer les différentes capacités d'adsorption des matériaux pour les essais en colonnes.

Tableau 55 - Temps de rétention mesurés des colonnes pour les différents matériaux (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite).

Essai :	150 ppm	5000 ppm
Unités :	min	
Dolomie	151	137
Pouzzolane	196	193
Urgonien	168	141
Anthracite	141	134

Tableau 56 - Taux relatifs de sels adsorbés pour chaque matériau (dolomie, pouzzolane, urgonien, anthracite) après stabilisation des colonnes en régime « permanent ».

Elément retenu	Concentration initiale (en Cl)	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
		% $(C_0 - C_t)/C_0$			
Cl	150 ppm	9,7	0,5	0,4	0,6
	5000 ppm	2,2	25,0	16,7	non exploitable
Na	150 ppm	4,1	1,6	3,3	4,8
	5000 ppm	0,8	1,2	0,2	1,3

Ce qui est intéressant par rapport à la réalité du terrain, c'est de savoir combien l'unité filtrante adsorbe après un certain temps de fonctionnement, c'est à dire une fois le régime « transitoire » passé. On prend donc le taux relatif d'adsorption en fin d'expérience car le processus d'adsorption est stabilisé. On le considérera comme « permanent » (Tableau 56). Celui-ci est calculé par rapport aux 2 derniers prélèvements faits à la sortie des colonnes, c'est à dire à 4 et à 6 heures :

$$Taux\ relatif_{d'adsorption} = \frac{C_0 - \frac{C_{4h} + C_{6h}}{2}}{C_0} \quad (35)$$

Avec :

C_{4h} : la concentration d'adsorbat en sortie à 4 heures (mg d'adsorbat/L) ;

C_{6h} : la concentration d'adsorbat en sortie à 6 heures (mg d'adsorbat/L) ;

C_0 : la concentration initiale (mg d'adsorbat/L).

À partir du taux relatif d'adsorption, il est possible de calculer la masse de contaminant retenue par unité de volume de matériau et par unité de temps (Tableau 57). Cette quantité retenue dépend de l'adsorption en fin d'expérience et du volume traité, lui même dépendant du débit :

$$q_{ad} = \frac{\text{Taux relatif d'adsorption } C_0 Q}{V_{colonne}} \quad (36)$$

Avec :

$q_{ad\ 2h}$: la masse d'adsorbat retenue par unité de volume de matériau par heure (g d'adsorbat/m³ d'adsorbant/h) ;

C_0 : la concentration initiale (mg d'adsorbat/L) ;

Q : débit circulant au travers de chaque colonne (mL/h) ;

$V_{colonne}$: volume d'une colonne (m³).

Tableau 57 - Masses de sel adsorbées pour chaque matériau après stabilisation des colonnes par heure de fonctionnement.

Elément retenu	Concentration initiale (en Cl)	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
		g d'adsorbat/tn d'adsorbant/h			
Cl	150 ppm	1,8	0,17	0,08	0,20
	5000 ppm	13,8	270	110	<i>non exploitable</i>
Na	150 ppm	0,50	0,33	0,42	1,1
	5000 ppm	3,1	8,5	1,0	9,8
		g d'adsorbat/m ³ d'adsorbant/h			
Cl	150 ppm	2,8	0,15	0,12	0,17
	5000 ppm	21,4	239	160	<i>non exploitable</i>
Na	150 ppm	0,77	0,29	0,62	0,89
	5000 ppm	4,8	7,5	1,5	8,3

L'adsorption peut se présenter également sous forme de bilan de masse concernant l'adsorption des colonnes en régime « permanent » pour un fonctionnement d'une heure à un débit de 4,5 mL/min (Tableau 58).

Tableau 58 - Bilans de masse pour 1 heure de fonctionnement en régime « permanent ».

Elément retenu	Concentration initiale (en Cl)	Masse de contaminant correspondante	Dolomie	Pouzzolane	Urgonien	Anthracite
		mg d'adsorbat pour 1 heure				
Cl	150 ppm	41	3,9	0,21	0,17	0,25
	5000 ppm	1350	30,2	338	226	<i>non exploitable</i>
Na	150 ppm	26	1,1	0,42	0,87	1,3
	5000 ppm	875	6,8	10,6	2,1	11,8

Discussion des essais sur 20 jours

Pour l'essai sur 20 jours, on remarque une adsorption du chlorure toujours active pour la dolomie. Les quatre matériaux continuent également d'adsorber le sodium au delà de 6 heures. On observe une certaine stabilisation dans l'adsorption à partir de 48 h. Il n'y a pas de relargage observé au-delà. La pouzzolane quant à elle perd de ces capacités d'adsorption (Figure 68). L'adsorption de l'urgonien reste stable. Les concentrations en sortie pour l'anhracite et la dolomie quant à elles continuent de diminuer, ce qui se traduit par une légère augmentation de leur capacité d'adsorption au delà de 48 h (Figure 68).

5 Conclusion

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la procédure de restauration du lac Saint-Augustin et de l'application de politiques environnementales dans le Massif Central, et plus globalement de la recherche de solutions de traitements par eco-procédé des eaux de ruissellement routier et d'eaux contaminées en phosphore (dus à l'agriculture par fertilisation des sols avec des engrais). Le suivi d'une unité de filtration pilote appelée lit filtrant actif installée dans le bassin versant de ce lac a été mené avec une étude hydraulique ainsi qu'une étude de la qualité de l'eau qui y circule. Les essais et modélisations en laboratoires ont également permis de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu dans le lit filtrant. Enfin, plusieurs matériaux différents ont été étudiés et ont permis d'évaluer la possibilité de leur utilisation comme substrat potentiel en vu de la construction de ce type d'unité dans le Massif Central.

Au regard des résultats, des observations et discussions présentés, des conclusions ont pu être tirées et sont présentées dans les sections suivantes.

Projet du lac Saint-Augustin

- Le lit filtrant a été conçu de manière à être imperméable mais il apparaît au niveau de tous les tests hydrauliques qui ont été réalisés qu'il y a une interaction hydraulique entre ce dernier et les eaux souterraines. Ceci influe sur la quantité hydraulique qu'il traite, notamment avec une faible charge hydraulique : l'eau qui sort du lit filtrant est en partie composée par les écoulements souterrains qui s'infiltrant dans celui-ci, diminuant la quantité d'eau qui entre par le puisard. Cette interaction va même jusqu'à provoquer un refoulement de l'eau en entrée du puisard, comme il a été observé dans les essais de traçage.
- Dans des conditions hydrauliques importantes (débit supérieur à 400 mL/s) le lit filtrant fonctionne comme un réacteur piston avec un temps de rétention inférieur à 1 jour 3 heures. Ces conditions hydrauliques semblent aussi avoir un effet limitatif sur l'interaction avec les eaux souterraines.
- La capacité d'abattement du lit filtrant des matières en suspension est de 88 %, ce qui permet de filtrer une grande partie (plus de 70 %) du phosphore total des eaux de surface. De plus, les essais réalisés sur la calcite en laboratoire confirment que celle-ci adsorbe jusqu'à 66 % du phosphore soluble (granulométrie 5 - 10 mm). Ce matériau permet un meilleur abattement du phosphore plus la granulométrie étudiée est petite et plus les concentrations initiales sont faibles. La granulométrie utilisée pour la garniture du lit filtrant (5 - 10 mm) permet une capacité d'adsorption maximale de 0,6 µg/L. Les concentrations en phosphore soluble relevées sur le site d'étude étant en dessous des limites de détection, il n'a pas pu être mis en évidence ce phénomène sur le terrain.

- Il a été observé que pour des températures d'eau supérieures à 20°C à l'entrée du lit filtrant les températures à sa sortie sont plus fraîches d'en moyenne 22 %. Les eaux qui circulent dans le lit filtrant sont moins affectées par les fortes chaleurs que dans le reste du système. Les précédentes études ont montré que la calcite utilisée comme corps granulaire du lit filtrant était plus efficace pour l'adsorption du phosphore à faible température.
- La calcite a montré un potentiel de 20 % d'abattement du sodium en laboratoire avec les essais en bécher (granulométrie 10 - 14 mm). Il apparaît que l'abattement du sodium est là aussi plus important plus la granulométrie étudiée est petite. Mais par contre, il semble plus important plus la concentration initiale en sodium est grande, contrairement à ce qui a été observé avec l'adsorption du phosphore. Cependant, les modélisations en colonne montrent qu'il y a une augmentation de la concentration initiale de sortie qui tend à diminuer au fur et à mesure que l'expérience continue. Les expériences réalisées n'ont pas permis d'observer une stabilisation de cette diminution. Pour les plus grosses granulométries (14 - 20 mm) il a été mis en évidence que la concentration de sortie en fin d'expérience est inférieure à la concentration d'entrée, ce qui laisse envisager qu'il y a possibilité d'adsorption du sodium après un certain temps indéterminé pour les granulométries plus faibles, notamment la 5 - 10 mm. Contrairement aux essais en bécher, les essais en colonne ont été réalisés avec des eaux mixtes, c'est à dire prélevées sur le terrain ou simulant les eaux du terrain. Le suivi terrain fait également état d'une augmentation qualitative de la concentration. On observe une augmentation moyenne en sortie du lit filtrant de la concentration du sodium de 27 %. Par contre, le bilan de masse réalisé aux extrémités du lit filtrant montre que la rétention des contaminants est possible, notamment quand les précipitations précédant l'échantillonnage sont importantes (> 10 mm). Ainsi, on observe un abattement maximal observé de 65 % pour le sodium. Il faut néanmoins prendre en considération que les résultats terrain ne tiennent pas compte de l'interaction du lit filtrant avec les eaux souterraines.
- Les observations qualitatives de l'eau sur le terrain nous font observer également une augmentation moyenne en sortie du lit filtrant de la concentration du chlorure de 45 % et du calcium de 59 %. Par contre, en faisant abstraction de l'interaction hydraulique du lit filtrant avec les eaux souterraines, le bilan de masse réalisé aux extrémités du lit filtrant montre qu'il y a un abattement, et que celui-ci atteint un maximum de 67 % pour le chlorure et 71 % pour le calcium.
- Les modélisations en colonne avec des eaux mixtes (eaux du terrain ou simulant les eaux du terrain) montrent qu'il y a une compétition réalisée entre les différents ions présents en solution. La compétition entre les ions favorise l'adsorption du chlorure dans un premier temps pour laisser place au sodium dans un second temps.

- Les métaux lourds analysés dans les eaux du terrain (Cd, Ni, Pb) montrent que leurs concentrations ne dépassent pas les critères de qualité, sauf pour le plomb où la concentration de celui-ci reste dans le même ordre de grandeur que le seuil de qualité.
- Le système est très réactif par rapport aux précipitations, et on a observé que le bassin de rétention peut se remplir en quelques heures et se vider dans la même journée. De plus, à chaque période printanière, ce dernier ne permet pas de contenir toutes les eaux recueillies car une partie de ces eaux emprunte les passages de trop plein.

Projet du Massif Central

- Des essais réalisés sur les matériaux pour le Massif Central montrent que la dolomie et l'anhracite ont des capacités d'adsorption supérieures à l'autre type de calcite étudié. Avec les modélisations en colonne, la dolomie semble le meilleur matériau pour retenir le chlorure (15,4 % pour 5000 mg Cl / L, 5,6 % pour l'anhracite pour la même concentration). Le sodium est bien retenu par la dolomie ainsi que l'anhracite (respectivement 1,1 % et 3,2 % pour 3242 mg Na / L), la pouzzolane et l'urgonien présentant des taux d'adsorption inférieurs et pour des concentrations traitées plus faibles (respectivement 0,2 % et 0,1 % pour 150 mg Cl / L pour la pouzzolane et l'urgonien et 4,0 % pour 97 mg Na / L pour la pouzzolane).

Conclusions globales et recommandations

Ce mémoire a permis de mettre en évidence certains faits cités ci-dessus et également de soulever de nouveaux problèmes. Une poursuite des travaux réalisés dans cette maîtrise peut amener de nouveaux éléments de réponse à la problématique de traitement des eaux de ruissellement routier ainsi que d'eaux contaminées en phosphore par lit filtrant actif.

- L'interaction hydraulique entre le lit filtrant et les eaux souterraines ayant été mise en évidence, il est une question à se poser qui est de savoir s'il faut reprendre son imperméabilisation ou laisser le lit fonctionner dans son état actuel. Ceci conditionne le fonctionnement du lit filtrant pour la durée de vie qui lui reste et également la potentielle poursuite du suivi chimique et hydraulique de ce dernier.
- Il serait intéressant de regarder ce que représente l'abattement des matières en suspension en terme de contamination enlevée. La mise en place au laboratoire d'un protocole permettant l'analyse de la composition des matières en suspension et notamment du phosphore total aux extrémités du lit filtrant

permettrait de conclure sur son exacte capacité de traitement. Pour cela il est nécessaire de faire un suivi continu des matières en suspension, du phosphore soluble ainsi que du phosphore total.

- Les mesures hydrauliques réalisées reposent sur des moyens permettant de faire uniquement un suivi ponctuel. L'acquisition de matériel supplémentaire, tel que des capteurs de niveau permettrait de mesurer en continu le niveau d'eau dans les déversoirs, et donc d'avoir un suivi continu des débits.
- Les essais en colonne ont montré qu'il y avait une compétition qui existait entre les différents ions présents en solution. Il serait intéressant de poursuivre ces types d'essai avec des eaux simulant ce que l'on peut retrouver à l'entrée d'un tel type d'unité et d'analyser les phénomènes de compétition entre les quatre principaux ions concernés à savoir le phosphore, le chlorure, le sodium et le calcium. Ces essais doivent être réalisés sur le long terme (20 jours minimum) et les concentrations initiales doivent permettre d'être analysées par l'instrumentation du laboratoire (notamment avoir une concentration en phosphore supérieure au seuil de détection).

Des recommandations peuvent être faites dans le cadre de l'implantation d'une unité filtrante et plus généralement par rapport au traitement des eaux de ruissellement routier ainsi que d'eaux contaminées en phosphore.

- Compte tenu de la bonne capacité de traitement du lit filtrant pour le phosphore et les matières en suspension, il est recommandable dans le cas d'association de ce type d'unité à un marais épurateur de mettre le lit filtrant à la suite du marais. Ce dernier ayant un potentiel effectif de relargage du phosphore et des matières en suspension pour certaines périodes de l'année, un aménagement d'un tel type réduirait les impacts négatifs du marais épurateur. Il faut cependant prendre des précautions pour qu'un apport trop important en matières en suspension ne colmate pas le lit filtrant.
- La faible capacité de traitement des eaux du lit filtrant a été démontrée dans cette étude, notamment par les débits maximums mesurés inférieurs à celui théorique et à l'observation d'une trop fréquente circulation des eaux par le fossé de trop plein. Il est nécessaire pour une future unité de prévoir une charge hydraulique suffisante pour obtenir des débits de traitement souhaités. Cette variable n'est pas à sous-estimer dans le dimensionnement d'une telle unité.
- Différents matériaux ont été étudiés dans cette étude. Leurs potentiels d'adsorption varient selon les contaminants et les concentrations mis en jeu. La sélection du matériau comme corps granulaire pour une unité filtrante doit prendre en compte le type d'eau présent sur le site d'étude ainsi que les objectifs

de traitement. Cette sélection peut amener à choisir une combinaison de plusieurs matériaux et granulométries, mélangés ensemble ou compartimentés, pour atteindre ces objectifs.

Bibliographie

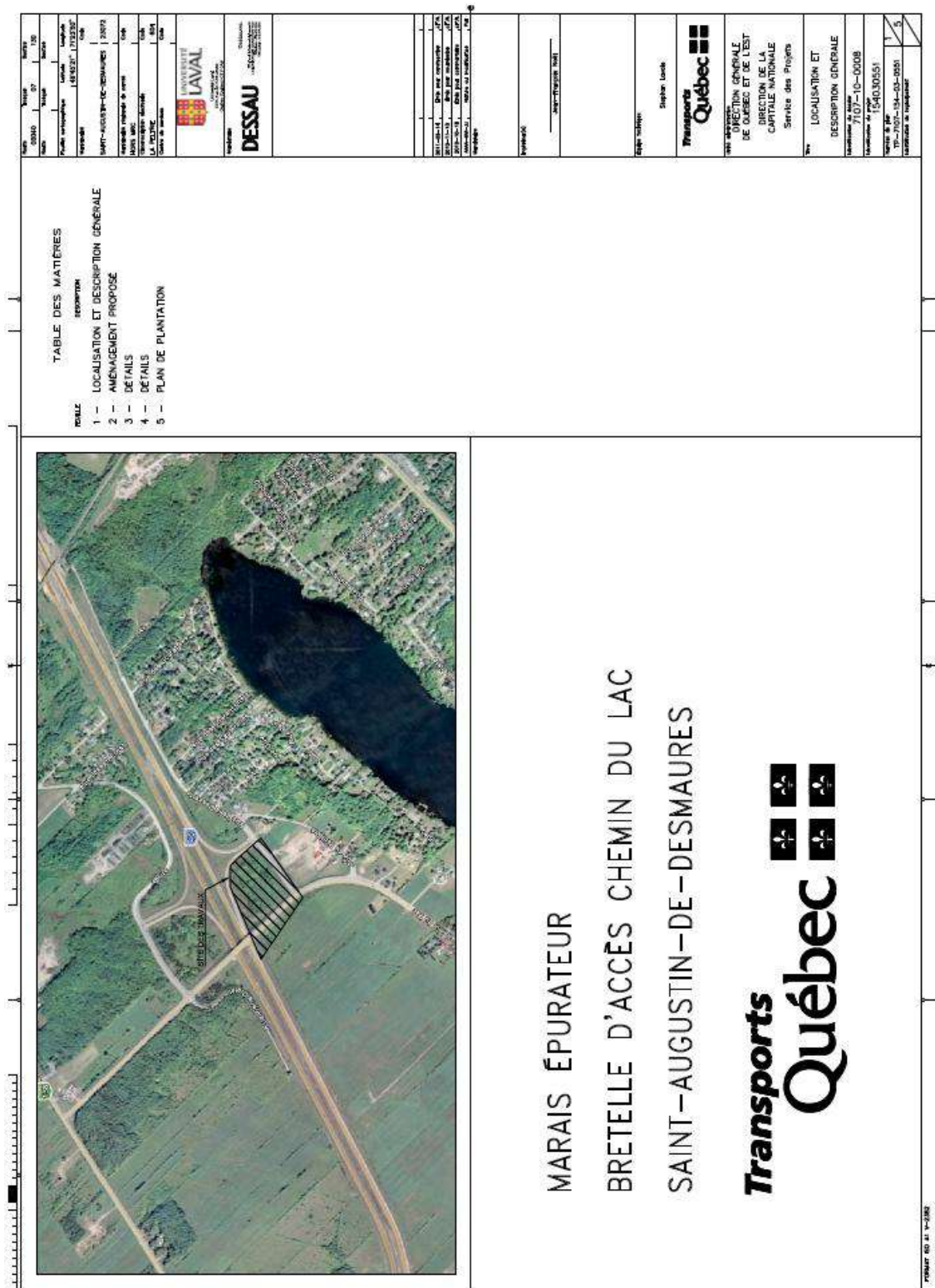
- APHA. 2005. *American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) et Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 21st edition*. New York: American Public Health Association.
- Atteia, Olivier. 2005. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Paris : Éditions Tec & doc. 398 p.
- Berg, U., D. Donnert, A. Ehbrecht, W. Bumiller, I. Kusche, P.G. Weidler, et R. Nüesch. 2005. « "Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water ». *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* Vol. 265, n°1–3, p. 141-148.
- Bourget, Alexandre. 2011. [Thèse]. *Coagulation à l'alun et recouvrement actif de calcaire pour contrer l'eutrophisation du lac Saint-Augustin (Québec)*: essais *In situ* en enclos. Thèse (de maîtrise). Université Laval, 279 p.
- Brantley, Susan Louise, James David Kubicki, et Art F White. 2008. *Kinetics of Water-Rock Interaction*. New York : Springer, 833 p. ISBN : 9780387735634.
- Brin, Marie-Eve. 2007. *Étude de la biodisponibilité des contaminants (éléments traces métalliques et phosphore) contenus dans les sédiments du lac Saint-Augustin (Québec)*.
- Carré, Jean, Michel Joyeux, et Antoine Montiel. 2007. « Risques sanitaires associés aux traceurs fluorescents utilisés en hydrologie ». *Environ. Risques Santé*. Vol. 6, n°6, p. 10.
- CEAEQ. 2014a. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Méthode d'analyse. Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau*: dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique.
- . 2014b. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Méthode d'analyse. Détermination des métaux à l'état de trace en conditions propres dans l'eau*: méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse.
- . 2011. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Méthode d'analyse. Détermination des orthophosphates dans l'eau*: méthode colorimétrique automatisée à l'acide ascorbique.
- . 2012. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Méthode d'analyse. Détermination des solides en suspension totaux*: méthode gravimétrique.
- Charbonneaux, Patrick. 2006. « Sels de voirie : une utilisation nécessaire, mais lourde de conséquences ». *Nat. Can.* Vol. 130, n°1, p. 75-81.
- Constantin, Boris. 2013. [Thèse]. *Dragage des sédiments contaminés du lac Saint-Augustin (Québec) et séparation des phases solide-liquide*: essai pilote sur plateforme. Thèse (de maîtrise). Université Laval, 199 p.
- Crittenden, John C., R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, et George Tchobanoglous. 2005. « Water Treatment : Principles and Design, 2e édition. Chapitre 6: Réacteurs ».
- Delmas, Henri, et Anne-Marie Wilhelm. 2004. *Ecoulements dans les réacteurs*: distribution des temps de séjour.

- Dessau. 2011. *Aménagement d'un marais épurateur à Saint-Augustin-de-Desmaures, Cahier de devis émis pour construction.*
- . 2010. *Conception du lit filtrant. P030993-330.*
- Dominguez, Gerardo-José. 2005. [Thèse]. *Utilisation d'une couche de recouvrement pour l'isolement des sédiments contaminés du lac Saint-Augustin, Québec. Génie civil. Thèse (de maîtrise). Université Laval, 151 p.*
- Environnement Canada. 1999. *Liste des substances d'intérêt prioritaire. Sels de Voirie.*
- Espiau, Pierre. 1987. « Contributions à l'étude du complexe absorbant des sols acides à charges mixtes : application aux andosols du Velay ». *Cah. ORSTOM Série Pédologie.* p. p. 79-94.
- Freundlich, Herbert. 1926. « Colloid and Capillary Chemistry ». *J. Chem. Educ.* Vol. 3, n°12, p. 1454-1455.
- Fuerhacker, Maria, Tadele Measho Haile, Bernhard Monai, et Axel Mentler. 2011. « Performance of a filtration system equipped with filter media for parking lot runoff treatment ». *Desalination.* Vol. 275, n°1-3, p. 118-125.
- Galvez-Cloutier, Rosa. 2010. *Évaluation pilote d'éco-procédés pour le traitement du ruissellement routier : suivi de l'écosystème et performance.*
- Galvez-Cloutier, Rosa, Marie-Eve Brin, Gerardo-José Dominguez, Serge Leroueil, et Sylvain Arsenault. 2003. « Quality Evaluation of Eutrophic Sediments at St. Augustin Lake, Québec, Canada ». *ASTM Spec. Tech. Publ.* Vol. 1442, p. 35-52.
- Galvez-Cloutier, Rosa, Serge Leroueil, et JC. Pérez-Arzola. 2006. *Le lac Saint- Augustin, sa problématique d'eutrophisation et le lien avec les produits d'entretien de l'autoroute Félix-Leclerc. Rapport technique final 03605'3_06 présenté au ministère des Transports du Québec.*
- Giles, Charles H, David Smith, et Alan Huitson. 1974. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ». *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 47, n°3, p. 755-765.
- GRAIE. 2011. *Fiche n°71: Vérification du débit et de la vitesse par la méthode de traçage.*
- Hendricks, David W. 2011. *Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical, and biological.* Boca Raton : CRC Press.
- Hinsinger, P. 2001. « Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review ». *Plant Soil.* Vol. 237, n°2, p. 173-195.
- Ho, Y. S., J. C. Y. Ng, et G. McKay. 2000. « Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review ». *Sep. Purif. Rev.* Vol. 29, n°2, p. 189-232.
- Hoblea, Fabien. 1994. *Méthode de réalisation d'un traçage - Application au massif du Granier.*
- Karageorgiou, Kostantinos, Maximos Paschalis, et Georgios N. Anastassakis. 2007. « Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent ». *J. Hazard. Mater.* Vol. 139, n°3, p. 447-452.
- Laliberté, Jean-Philippe. 2012. [Thèse]. *Utilisation des méthodes multicritères d'aide à la décision pour le*

- choix d'un meilleur scénario de gestion des sédiments contaminés: cas du lac Saint-Augustin. Thèse (de maîtrise). Université Laval, 251 p.
- Langmuir, Irving. 1918. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. » *J. Am. Chem. Soc.* p. 1361-1403.
- Laveuf, Lucien. 1990. « Mesures de débits en réseau d'assainissement par déversoirs. Limites des formules hydrauliques classiques. Propositions d'amélioration. » *Bull Liaison Labo P Ch.* Vol. 170, p. 69-82.
- Lecomte, Marcel. 2012. *Utilisation de la fluorescéine*.
- Lencastre, Armando. 1996. « Hydraulique générale ».
- LVM inc. 2011. *Résultats d'analyses de la teneur en calcite d'un matériau granulaire*.
- MDDEFP. 2014. « Critères de qualité de l'eau de surface ». Disponible sur : < http://www.mddefp.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp > (Consulté le 18 novembre 2013).
- . 2013. « Guide technique supplémentaire - La réalisation d'étude de délimitation des panaches de l'effluent ». Dans : *Environ. Can.* [En ligne]. Disponible sur : < <https://www.ec.gc.ca/esee-eem/default.asp?lang=Fr&n=E93AE5BC-1&offset=3&toc=show> > (Consulté le 7 mars 2014).
- Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater engineering. Treatment and reuse*. Boston : McGraw-Hill,
- Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie. 2012. « La route en hiver. Viabilité hivernale : maintenir la circulation. Traitements utilisés pour le déneigement des routes. » Disponible sur : < <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-La-route-en-hiver-.html> > (Consulté le 5 juin 2014).
- Morteau, Bertrand. 2011. [Thèse]. *Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par MEC adapté et lit filtrant réactif*. Université Laval, 448 p.
- . 2006. *Développement d'une chaîne de traitement pour l'atténuation des contaminants provenant des produits d'entretien de l'autoroute Félix-Leclerc : Lit Filtrant et Marais Épurateur Adapté*.
- Myers, Drew. 1999. « Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Application, Second Edition, John Wiley & Son Inc. » Universitätsbibliothek,
- Pansu, Marc, et Jacques Gautheyrou. 2006a. « Anion Exchange Capacity ». Dans : *Handb. Soil Anal. Mineral. Org. Inorg. Methods* [En ligne]. p. 755-766. Disponible sur : < http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-31211-6_27.pdf > (Consulté le 3 septembre 2013).
- . 2006b. « Isoelectric and Zero Charge Points ». Dans : *Handb. Soil Anal. Mineral. Org. Inorg. Methods*. p. 645-656.
- Papin, Arnaud. 2010. *Influence des matières en suspension sur le dosage du phosphore dans l'eau naturelle*.
- Parant, Marie-Anne. 2007. [Thèse]. *Évaluation de la performance en essais en colonnes d'un recouvrement actif pour contrer l'eutrophisation du lac Saint-Augustin (Québec)*. Thèse (de maîtrise). Université Laval, 193 p.

- Pienitz, Reinhard, Karine Roberge, et Warwick F. Vincent. 2006. « Three hundred years of human-induced change in an urban lake: paleolimnological analysis of Lac Saint-Augustin, Québec City, Canada ».
- Pilote, Régis, Christian Corbeil, et Sylvain Arsenault. 2002. *Gestion des apports en phosphore pour améliorer la qualité de l'eau du lac Saint-Augustin. Préparé pour La grande corvée par EXXEP Environnement. 38 pages.*
- Ravier, R. Hours, et G. Schneebeli. 1955. *Emploi des traceurs en hydrologie. Bulletin de l'association française des eaux.*
- Roberge, Karine, Reinhard Pienitz, et Sylvain Arsenault. 2002. *Eutrophisation rapide du lac Saint-Augustin, Québec : étude paléolimnologique pour une reconstitution de la qualité de l'eau.*
- Soumis-Dugas, Gabriel, Gaëlle Triffaut-Bouchet, Rosa Galvez-Cloutier, et Louis Martel. 2009. « Ecotoxicological Assessment of an In-Lake Remediation Method ». Vol. Journal of ASTM International, Vol.6, No.4, Paper ID JAI102181, p. 14.
- Villermaux, Jacques. 1993. *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. 2e éd. rev. et augm.* Lavoisier Tec & Doc, 448 p. ISBN : 2852067595.

6 Annexe A : Plans du LFA (2010)



Annexe B : Sonde YSI 6600 V2 Calibration

Premières étapes

- Fixation de la sonde : Installer la sonde YSI sur un portoir avec 2 ou 3 pinces. Bien la fixer pour éviter qu'elle ne tombe ! (capteurs très fragiles).
- Branchement de l'appareil de mesure sur la sonde : Brancher la sonde sur son appareil de mesure et allumer l'appareil.
- Vérifier qu'il y a suffisamment de batterie avant de commencer la calibration.
- Placement du bécher : Rincer les 3 sondes avec de l'eau nano au-dessus d'un bécher de 1 L et essuyer en taponnant délicatement avec un Kimwipe. Eviter d'essuyer ou de frotter les sondes pour leur bon fonctionnement (électricité statique).

Calibration de la sonde pH (embout avec électrode de verre)

- Pour la calibration, utiliser la solution « Buffer Solution » pH = 7 (liquide jaune). Si le vial est vide, le nettoyer et le remplir de nouveau (utiliser la Buffer Solution). Ne pas oublier de conditionner le tube.
- Après avoir mis la sonde pH dans la solution tampon à pH 7 > Appuyer sur Sonde Run (Mesure Sonde). Bien immerger la sonde au complet dans la solution tampon pour une bonne lecture.
- Vérifier la valeur du pH > ok. (La stabilisation du pH peut prendre quelques minutes).

Si la sonde n'est pas calibrée :

- Sonde Menu > ok
- Calibrate > pH > 1 point > renseigner pH = 7 > Enter
- Le tableau de lecture apparait > Enter pour calibrer à 7 > Enter pour sortir et revenir au menu de calibration > Escape pour revenir au menu principal.

Calibration de la sonde conductivité

S'assurer d'avoir préparé à l'avance une solution standard de KCl à 0,01 M soit équivalent à une conductivité de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour 25°C. Sinon il faut en préparer, voir ci-dessous :

Préparation de la solution : du KCl solide est déjà séché dans le dessiccateur. Peser 745,5 mg de KCl et le mettre dans une fiole de 1 L. Compléter jusqu'au trait de jauge.

- Remplir un tube de 50mL avec cette solution standard de KCl. Ne pas oublier de conditionner les récipients (bouteille et tube).
- Après avoir mis la sonde dans la solution de KCl > Appuyer sur Sonde Run. Bien s'assurer que toute la cellule noire est immergée dans la solution standard.
- Vérifier la valeur de la conductivité > ok

Pour vérifier la conductivité, il faut se référer au tableau ci-dessous, afin d'avoir la correspondance entre la température et la conductivité :

Conductivité du KCl 0,01 M en fonction de la température.

Température (C°)	$\sigma(\text{KCl})$ (mS/cm)
18	1,225
19	1,251
20	1,278
21	1,305
22	1,332
23	1,359
24	1,386
25	1,413

Si la sonde n'est pas calibrée :

- Sonde Menu > ok
- Calibrate > Conductivity > SpCond > on rentre la valeur 1,413 mS/cm. C'est une calibration automatique correspondant à 25°C. Faire cette calibration.

Autre méthode par le calcul avec le tableau ci-dessus :

- Calibrate > Conductivity> Cond > rentrer la valeur du standard calculé avec la température affichée sur le boîtier de lecture > Enter
- Le tableau de lecture apparait > Enter > Enter pour sortir et revenir au menu de calibration.
- Escape pour revenir au menu principal.

Pour calculer la bonne valeur de la conductivité, il faut se placer entre les deux valeurs de température et utiliser la formule ci-dessous (interpolation linéaire).

$$\sigma_x = \sigma_n + (\sigma_{n+1} - \sigma_n) \cdot (T_x - T_n) \quad (37)$$

Avec :

- σ_x : la conductivité calculée ;
- σ_{n+1} : la conductivité correspondant à la température supérieur à celle du standard ;
- σ_n : la conductivité correspondant à la température inférieure à celle du standard ;
- T_x : la température du standard ;
- T_n : la température inférieure à celle du standard.

Annexe C : Détermination du phosphore réactif dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : acide ascorbique avec spectrophotométrie

Application

Le phosphore réactif est celui qui réagit au test colorimétrique sans digestion préalable. La plupart du phosphore réactif est mesurée sous forme d'orthophosphate, mais il peut avoir une petite partie de phosphates condensés qui sont généralement présents sous forme hydrolysée et donc non disponibles pour la détermination.

Cette méthode est appropriée pour la détermination du phosphore réactif en suspension ou dissout dans n'importe quel type d'eau (dans les eaux naturelles et traitées ainsi que dans les eaux usées domestiques et industrielles).

La gamme de détection pour cette méthode est de 10 µg/L à 100 mg/L.

Principe et théorie

Principe de fonctionnement de l'appareil : une source de lumière polychromatique (lampe) émet un faisceau de lumière en direction du monochromateur lequel décompose la lumière et dévie les rayons suivant leur longueur d'onde (apparition de radiations colorées). La fente permet d'isoler une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. Cette radiation est dirigée vers la cellule contenant la solution à analyser puis un photodétecteur transforme le signal lumineux en signal électrique, proportionnel à la quantité de photons du flux lumineux. Finalement, un ordinateur traite le signal électrique pour calculer l'absorbance qui est proportionnelle à l'intensité du courant et donc liée à la concentration de la solution selon la loi de Beer Lambert.

Principe de fonctionnement de la méthode : Le molybdate d'ammonium et le tartrate d'antimoine et de potassium, en milieu acide, réagissent avec l'orthophosphate pour former l'acide phosphomolybdique. Ce dernier est réduit par l'acide ascorbique à un complexe de molybdène de couleur bleue. L'intensité de la couleur bleue est proportionnelle à la concentration de phosphore réactif, qui est mesurée dans un spectrophotomètre à 880 nm. La concentration est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage.

Interférence

Interférence positive : l'arséniate réagit avec le molybdène en produisant une couleur bleue intense. Des concentrations aussi faibles que 0,1 mg As/L interfèrent avec la détermination du phosphate.

Interférences négatives : Le chrome hexavalent et les nitrites interfèrent sur les résultats, en donnant des valeurs de 3% plus bas à des concentrations de 1 ppm et entre 10% et 15% plus bas à des concentrations de 10 mg/L.

Le sulfure de sodium (Na_2S) et l'ion silicate n'interfèrent pas sur les résultats, s'ils sont dans des concentrations de 1,0 mg / L et 10 mg / L, respectivement.

Échantillonnage et Conservation

Faire la récolte en bouteilles de verre ou polyéthylène, précédemment rincés avec l'acide chlorhydrique (HCl) 1:1. Maintenir les échantillons à 4°C (chambre froide). Faire la détermination avant les 48 heures du prélèvement des échantillons.

Appareillage et instrumentaux

- Spectrophotomètre à une longueur d'onde 880 nm.
- Cellule en verre de 5x1cm.
- Balance analytique.
- Pipettes à volume variable.
- 1 fiole jaugée de 1 L.
- Matériel en verre d'une capacité comprise entre 100 et 500 mL.
- Appareillage de filtration sous vide.
- Filtres à membrane de 0,45 µm diamètre des pores.

Note : Toute la verrerie et les bouteilles d'échantillonnage doivent avoir un lavage spécial, sans détergent contenant du phosphore. Le lavage de tout le matériel est effectué avec de l'eau chaude puis rincez avec l'acide chlorhydrique 1 :1 et finalement rinçages trois fois avec de l'eau déionisée.

Préparation des solutions

Préparation de 500 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4), 5N.

- Dans une fiole jaugée de 500 mL avec 300 mL d'eau déionisée, verser sous la hotte 70 mL de H_2SO_4 concentré et mélanger.
- Compléter jusqu' au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Note : Il s'agit d'une réaction exothermique, raison pour laquelle il faut immerger la fiole dans un bain d'eau froide et laisser reposer pendant 6 heures ou, à la veille de la préparation, laisser la fiole avec 300 mL d'eau déionisée dans la chambre froide et le lendemain continuer la préparation sous la hotte et laisser reposer pendant une heure.
- Vérifier le niveau une fois que la réaction est complétée.
- La solution est stable pendant 6 mois. Conserver dans une bouteille de polyéthylène avec bouchon.

Préparation de 500ml de solution de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$.

- Dans une fiole jaugée de 500 mL contenant 200 mL d'eau déionisée, dissoudre 20 g de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24}$.
- Homogénéiser puis compléter jusqu'au trait de jauge.
- La solution est stable 6 mois. Conserver dans une bouteille en verre avec bouchon.

Préparation de 100 mL de solution d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 0,1 M

- Peser 1,7612 g d'acide ascorbique dans un contenant en plastique.
- Dans une fiole contenant 70 mL d'eau déionisée, verser l'acide ascorbique à l'aide d'une pissette.
- Homogénéiser puis compléter jusqu'au trait de jauge.
- La solution est stable pour une semaine à 4°C. Conserver la solution dans une bouteille en verre ambré avec bouchon.

Préparation de 500 mL de solution de tartrate d'antimoine et potassium.

- Peser 1,3715 g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ou 1,47 g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
- Dans une fiole jaugée de 500 mL contenant 300 mL d'eau déionisée, dissoudre le tartrate d'antimoine et potassium.
- Homogénéiser puis compléter jusqu'au trait de jauge.
- La solution est stable 2 mois à 4°C. Conserver la solution dans une bouteille en verre opaque avec bouchon.

Préparation de 100 mL de réactif combiné.

- Dans un bécher de 300 mL, verser les quantités suivantes de solutions déjà préparées dans l'ordre donné ci-dessous, et à l'aide d'un agitateur magnétique mélanger continuellement :
- 50 mL d'acide sulfurique 5N.
- 5 mL de tartrate d'antimoine et potassium.
- 15 mL de molybdate d'ammonium.
- 30 mL d'acide ascorbique.
- Vérifier que la solution vire de l'incolore au jaune à l'ajout de l'acide ascorbique.
- Le réactif combiné est stable pendant 4 heures. Note : Les solutions, qui font partie du réactif combiné, doivent être à température ambiante avant d'être mélangées.

Préparation de 1 L de solution mère de phosphate de potassium dihydrogène (KH_2PO_4) à 50 mg/L.

- Peser dans un contenant 0,2195 g de phosphate de potassium dihydrogène (KH_2PO_4).
- Dans une fiole jaugée de 1 L contenant 600 mL d'eau déionisée, et à l'aide d'une pissette, verser le KH_2PO_4 .
- Homogénéiser et remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée.
- Cette solution est stable 6 mois à 4°C. Conserver dans une bouteille avec bouchon.

Préparation de 1 mL de solution de phosphate de potassium (KH_2PO_4) à 5 mg/L. (solution de travail)

- Prélever 100 ml de solution mère et verser dans une fiole jaugée de 1000 ml.
- Remplir au trait jauge à l'eau déionisée et homogénéiser.
- Cette solution est stable un mois à 4°C. Garder dans une bouteille avec bouchon.

Calibration de la méthode

De la solution de travail à 5 mg/L, préparer la courbe d'étalonnage avec les concentrations suggérées dans le tableau ci-dessous.

Solutions standards pour la courbe d'étalonnage du phosphore.

Volume de solution de travail (mL)	Volume final (mL)	Concentration de Phosphore ($\mu\text{g/L}$)
0	100	0
0,2	100	10
1	100	50
2	100	100
3	100	150
4	100	200
5	100	250

- Effectuer la mise à zéro de l'instrument avec une lecture de la cellule contenant de l'eau déionisée.
- Mesurer l'absorbance des standards avant d'ajouter le réactif combiné. Il s'appelle AbsBlanc.
- Préparer des tubes coniques avec 10.5 mL de standard acidifié à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide sulfurique 5N et les acidifier avec trois gouttes d'acide sulfurique 5N.
- Ajouter 2 mL du réactif combiné et homogénéiser.
- Mesurer l'absorbance des solutions à 880 nm de longueur d'onde, entre 10 et 30 minutes après l'ajout du réactif combiné. Cette mesure s'appelle Absstandar. Le premier standard contenant de l'eau déionisée acidifiée avec le réactif combiné, s'appelle Abszero.
- Faire le graphique de (Absstandar-AbsBlanc) en fonction de la concentration des standards exprimée en $\mu\text{g/L}$.

Analyse des échantillons

- Allumer le spectrophotomètre UV au moins 30 min avant d'effectuer les analyses.
- Sélectionner la longueur d'onde adéquate : 880 nm.
- Filtrer avec une pompe à vide les échantillons à analyser avec un filtre de 0,45 μm de taille de pore.
- Remplir les tubes coniques avec 10.5 mL d'échantillon acidifié à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 5N.

- Ajouter 2mL du réactif combiné et homogénéiser.
- Rincer la cellule avec l'eau déionisée
- Rincer la cellule avec l'échantillon.
- Remplir la cellule avec l'échantillon et la placer dans le spectrophotomètre.
- Fermer la tape du spectrophotomètre.
- Mesurer l'absorbance des solutions à 880 nm de longueur d'onde (il s'appelle Abséchan.) entre 10 et 30 min. après l'ajout du réactif combiné.
- Après la lecture, rincer la cellule avec de l'eau déionisée et l'échantillon à analyser

Note : Ne pas toucher les côtés transparents de la cellule.

Calcul et expression du résultat

La courbe de calibration est une droite représentée par l'équation suivante :

$$Abs_{standard} - Abs_{blanc} = a \cdot x + b \quad (38)$$

Avec :

$Abs_{standard}$: absorbance mesurée du standard ;

Abs_{blanc} : absorbance mesurée du blanc ;

x : concentration du standard ($\mu\text{g P/L}$) ;

a : pente de la droite ;

b : ordonnée à l'origine de la droite.

La concentration de phosphate dans l'échantillon est calculée comme suit :

$$C = \frac{(Abs_{échan} - Abs_{blanc} - b) \cdot FD}{a} \quad (39)$$

Avec :

C : concentration de phosphate dans l'échantillon ($\mu\text{g P/L}$) ;

$Abs_{échan}$: absorbance mesurée de l'échantillon ;

Abs_{blanc} : absorbance mesurée du blanc ;

a : pente de la droite ;

b : ordonnée à l'origine de la droite ;

FD : facteur de dilution de l'échantillon.

Contrôle de qualité analytique

Contrôle de précision : l'analyse doit être effectuée en duplicata (au moins 1 duplicata tous les 10 échantillons). Vérifiez que la dispersion des doublons est inférieure à un RSD de 10%, sinon revoir la procédure.

Bibliographie

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition 2005, 4500 – PA, B y E, pp 4-146 - 4-151, 4-153 - 4-155 .

HACH DR 5000 Laboratory & field instruments :Sample preparation

Annexe D : Détermination d'anions inorganiques: Fluorure, chlorure, nitrate, phosphate et sulfate en eaux superficielles et interstitielles. Méthode : chromatographie liquide à haute performance

Application

Détermination des anions inorganiques : Fluorure, chlorure, nitrate, phosphate et sulfate en eaux naturelles. Les limites de concentrations pour la méthode sont d'environ 0,1 mg/L pour les fluorures et chlorure; et de 0,2 mg/L pour les nitrates, les phosphates et sulfates.

Principe et théorie

La chromatographie, méthode d'analyse physico-chimique, permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse par entraînement au moyen d'une phase mobile (liquide ou gaz) le long d'une phase stationnaire inerte (colonne).

Le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue, grâce à un fluide appelé phase mobile, qui l'entraîne à travers la colonne. Dans cette colonne d'échange anionique les anions, appelés solutés, sont élués de la colonne les uns après les autres en fonction de leur solubilité dans la phase mobile et de leur affinité pour la phase stationnaire qui tend à les retenir. Finalement on obtient donc la séparation des constituants du mélange initial.

La détection se fait à l'aide d'un détecteur de conductivité, qui est placé à la sortie de la colonne et couplé à un enregistreur. Il permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige vers l'enregistreur un signal constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul. Le passage de chaque soluté séparé conduit à l'enregistrement d'un pic.

L'identification des anions d'intérêt est effectuée en comparant les temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) dans le chromatogramme, avec leurs étalons respectifs injectés dans la même série d'analyse. La quantification se fait à l'aide d'une courbe d'étalonnage avec la hauteur des pics chromatographiques en fonction de la concentration. En effet, l'amplitude des ces pics ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans la mélange.

Interférences

Toute substance dont le temps de rétention est identique aux anions à mesurer et qui est capable de produire un signal dans le détecteur sera une interférence.

Des hautes concentrations des mêmes ions à déterminer peuvent interférer avec la détermination d'un ion dont le temps de rétention est autour des autres.

Échantillonnage et Conservation

Faire la récolte des échantillons dans des bouteilles en polyéthylène ou polypropylène de 0,5 à 1 L. Pour la détermination des nitrates et/ou phosphates, effectuer l'analyse dès que possible (48h) maintenir l'échantillon à 4 °C. Pour la détermination de sulfate, de fluorure et de chlorure, le temps d'analyse est jusqu'à 28 jours, tout en maintenant l'échantillon à 4 °C. Si nécessaire, une conservation plus longue, de geler au congélateur jusqu'à 6 mois.

Appareillage et instrumentaux

- Chromatographe liquide de Haute performance (HPLC) marque Water, composé par :
Pompe binaire HPLC Water 1525.
Échantillonneur automatique water 717 plus.
DéTECTEUR de conductivité Water 432.
- Balance analytique.
- pH- mètre.
- Appareillage de filtration au vide.
- Filtre de 0,22 µm de pore.
- Seringue de 1ml ou 5 ml.
- Filtre seringue de 0,22 µm de pore.
- Micropipettes à volume variable.
- Tubes en plastique jetables avec bouchon de 10 ml et 50 ml de capacité.
- Eau déionisée.
- Éluant pour HPLC (sodium borate gluconate).

Note : Le matériau utilisé pour le HPLC est réservé exclusivement à ceci.

Préparation de l'éluant (sodium borate gluconate)

Préparation de 1000 ml. d'éluant concentré à 50x.

- 16 g gluconate de sodium. (1648)
- 18g Acide borique. (265)
- 25 g tétraborate de sodium decahydraté. (1627)
- 250 ml de glycérine (775)

Dans une fiole Jaugée de 1000 ml avec environ 300 ml d'eau déionisée, verser tous les composés chimiques, bien mélanger et remplir au trait de jauge avec de l'eau déionisée. Garder dans une bouteille de polypropylène avec bouchon à 41 jusqu'à 3 mois.

Préparation de 1000 ml. d'éluant dilué à 1x.

- 20 ml de sodium borate gluconate concentré
- 120 ml d'acétonitrile (20)

Dans une fiole jaugée de 1000 ml avec 300 ml d'eau déionisée verser le sodium borate gluconate à l'aide d'une éprouvette, sous la hotte mesurer et verser l'acétonitrile à l'aide d'une éprouvette et mettre de niveau avec l'eau déionisée.

Filtrer au vide le composé à 0,22 µm de pore.

Note : Le volume d'éluant à utiliser est le suivant :

- Pour 0.2 ml/min, étant à l'état de sommeil, 288 ml/j.
- Pour 2ml/min, étant au cours des analyses, 120 ml/h.

Préparation des standards

Préparation de 1000mg/L de solution mère standard.

- Sécher les sels indiqués dans le tableau ci-dessous à 105° jusqu'à avoir le poids constant (environ 6 heures).
- Peser la quantité de sel nécessaire dans un contenant selon le tableau 1.
- Dans une fiole jaugée de 1000 ml avec 400 ml d'eau déionisée, verser le sel et à l'aide d'une pissette rincer le contenant en versant le contenu sur la fiole, agiter la fiole pour bien dissoudre les sels et compléter au trait de jauge à l'eau déionisée.

Liste de sels pour préparer les solutions mère pour le HPLC.

Anion	Sel	Poids (g)
Fluorure	NaF	2,2101
Chlorure	NaCl	1,6485
Nitrate	NaNO ₃	1,3708
Phosphate	KH ₂ PO ₄	1,4179
Sulfate	Na ₂ SO ₄	1,4789

Calibration de la méthode

- Préparer au moins 3 solutions standards contenant les anions à partir de la solution mère standard.
- Préparer une solution standard avec la plus faible concentration d'intérêt pour chaque anion.
- Remplir les «vials de 700 µL» à l'aide d'une seringue avec filtre seringue, il doit avoir assez de liquide pour garantir la mesure mais pas trop pour donner place au capuchon.
- Placer les «vials» sur le carrousel.

- Identifier le pic correspondant de chaque anion, faire le graphique de l'aire et de hauteur du pic en fonction de la concentration en mg/l pour chaque anion.
- L'ordre d'élution des anions est le suivant : Fluorure, chlorure, nitrate, phosphate et sulfate.

Fonctionnement du logiciel

Préparation préalable.

- Remplir les deux bouteilles d'éluant pour la pompe (sodium borate gluconate).
- Remplir la bouteille d'éluant pour l'échantillonneur (acétonitrile 12%).
- Vérifier que les bacs de récupération (sortie de la pompe et sortie de l'échantillonneur) soient vides sinon les vider dans le bac de solution neutre.
- Allumer l'échantillonneur automatique water 717 plus
- Allumer la pompe binaire HPLC Water 1525.
- Allumer le détecteur de conductivité Water 432.

Réglage du logiciel LSA as ICPakAHC-Breeze

- Entrer dans le logiciel LSA ICPakAHC-Breeze.
- Créer un nouveau document ou se servir d'un existant pour faire un nouveau.
- Cliquer sur « View Method » > « Processing parameters »
- Sélectionner la méthode Intégration et remplir la liste d'anions à analyser. On peut se servir d'une liste déjà faite, cliquer sur : « Sample Queue » > « File » > « New Sample set method » > « Using Sample set method » Sélectionner une méthode. « Components » et modifier la liste d'anions au besoin.
- Remplir le tableau des échantillons à analyser
- Faire cliquer sur « Sample Queue » > « Components » > « Copy format méthode »
- Utiliser un format déjà fait pour finalement modifier et rentrer le nom des échantillons à analyser dans le même ordre dans lequel ils sont placés dans le carrousel. Dans la partie « Run time » rentrer 10min pour les blancs et 28 min pour les échantillons. Sauvegarder la méthode.

Initier séquence sommeil

- Cliquer sur l'onglet « File » > « New Sample Set » > « Using Sample set Method »
- Cliquer sur « Condition column » : Sélectionner la méthode « sommeil 2 à 0 avec alarme » > « Open »
- Cliquer sur « Run Sample Set »
- Écrire le nom de la méthode « sommeil 2 à 0 avec alarme » > « Run »
- Il sortira le message de « monitor baseline » montré ci-dessous, on doit attendre quelques minutes.
- Les lettres sur l'espace de travail seront rouges, pendant que la méthode est en cours de mise à jour. A la fin de la mise à jour, celles-ci seront noires.

Initier séquence purge de pompe

- Augmenter la pression des pompes à 3000 PSI

- Cliquer « Purge Wizard: Press to purge pump, injector, and detector » pour lancer la sequence purge de pomp.
- Sélectionner : « purge pump » et « purge injector ». Cliquer « Next »
- Sur le devant, insérer une seringue au niveau de la vanne de soutirage, dévisser cette dernière et aspirer 5 ml d'éluant avec la seringue, fermer la vanne et verser le contenu de la seringue sur le béccher à poubelle. Répéter la procédure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles d'air dans la seringue.
- Suivre la même procédure pour la deuxième pompe.
- Essuyer la sortie de la pompe avec papier « kim » > Cliquer « Next »
- Placer le béccher à poubelle au bout du conduit de soutirage de la pompe. Ouvrir la vanne de la pompe et attendre 5 min pendant que la purge de la pompe est effectuée.
- Une fois la purge finie, fermer la vanne de la pompe et rincer le conduit à l'aide d'une pissette. Cliquer « Next » « Finish »

Initier séquence réveil

- Aller dans l'onglet « Sample Queue »
- Cliquer sur « File » > « New Sample Set method » > « Using Sample set Method »
- « Condition Column ». Sélectionner la méthode « reveil 0 à 2 » > « Open »
- Cliquer sur « Run Sample Set ». Écrire le nom de la méthode « reveil 0 à 2 » > « Run »
- Attendre pendant que la méthode est mise à jour.

Équilibrage du système

- Cliquer « Equilibrate System », Sélectionner une méthode à utiliser pour atteindre l'équilibre, puis cliquer sur « Equilibrate » Il prendra environ 25 min.

Lancer les analyses

- Remettre à zéro le détecteur de conductivité.
- Vérifier l'éluant
- Vérifier la conductivité celle-ci doit être de 280 plus ou moins.
- Vérifier le fonctionnement des pompes et la pression doit être d'environ 118 000 psi
- Charger la méthode sauvegardée précédemment et lancer l'analyse.

Rajout de l'éluant frais

- Initier séquence sommeil.
- Ouvrir les deux bouteilles d'éluant,
- Placer une des pompes dans l'autre bouteille,
- Vider cette bouteille dans le contenant pour éluant pas frais.
- Remplir la bouteille avec l'éluant frais.
- Déplacer les deux pompes dans la bouteille avec l'éluant frais.
- Vider la bouteille,

- Remplir la bouteille d'éluant et remettre sa pompe.
- Sécher l'embouchure des bouteilles et fermer celle-ci
- Initier séquence purge de pompe (suivre l'étape 9.2.4)
- Initier séquence sommeil ou séquence réveil selon soit le cas.

A la fin de la manipulation

- Vérifier la quantité d'éluant, si elle est suffisante pour le fonctionnement jusqu'à la nouvelle reprise.
- Initier séquence sommeil – Remplir le notebook du laboratoire.

Contrôle de qualité analytique

Contrôle de la précision : l'analyse doit être effectuée en double exemplaire au moins une fois tous les cinq échantillons. Vérifiez que la dispersion des doublons est inférieure à un RSD de 10%, sinon vous devriez revoir la procédure et répéter l'analyse.

Bibliographie

American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Edition Washington, APHA, 2005. Méthode 4110 A y C, pag.4-3 y 4-6 a 4-7.

Guide de démarrage et d'opération du HPLC water.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, MA. 303 _ Anions 1.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 10 p.

Annexe E : Détermination du chlorure par dosage au nitrate de sodium

Avant chaque manipulation, nettoyer et identifier les échantillons et verreries utilisées. Le nettoyage doit se faire avec de l'eau du robinet, de l'Extran, de l'eau du robinet, de l'eau déminéralisée et de l'eau nano.

Courbe de calibration

La solution mère pour la réalisation des étalons sera réalisée à partir du chlorure de sodium (NaCl) solide.

Préparation de la solution mère

Matériel

- Fiole jaugée de 2 L.
- Spatule
- Coupelle
- Pissette
- Bécher poubelle
- Coupole d'aluminium

Procédure (pour une solution mère de 1000 mg/L).

Préparer 2L de solution mère de chlorure de sodium (NaCl) à 1000 mg Cl/L (1000 ppm)

- Peser environ 4 g de NaCl, mettre dans la coupole et faire sécher à l'étuve pour enlever le plus possible l'humidité;
- Peser 3.2969 g de NaCl une fois enlevé du dessiccateur;
- Dans une fiole jaugée de 2L contenant 1500 mL d'eau déionisée, dissoudre le chlorure de sodium (les 3.2969 g de NaCl);
- Homogénéiser puis compléter jusqu'au trait de jauge, boucher et conserver (si la conservation doit être de plusieurs jours, placer à la chambre froide 4°C).

Préparation des étalons

N.B. : Exemple pour une gamme d'étalons allant de 0 à 500 mg/L de Cl.

Matériel

- 6 fioles jaugées de 100 mL;
- 1 fiole jaugée de 1000 mL (pour l'étalon 3);
- 1 bécher de prélèvement; 1 pipette graduée de 10 mL;
- 1 pipette graduée de 5mL;
- 1 pipette graduée de 1mL.

Procédure

- Verser une petite quantité de solution mère dans un bécher;

- Prélever les différentes quantités nécessaires de solution mère;
- Les introduire dans les différentes fioles jaugées;
- Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

NB : Étalon 3 = étalon standard qui est à vérifier tous les 10 échantillons (étalon préparé dans la fiole de 1000 mL).

Standards pour la calibration de la sonde chlorure.

Numéros d'échantillon	0	1	2	3	4	5	6	7
Concentration finale (mg Cl/L)	0	5	25	50	125	250	375	500
Volume à prélever (mL)	0	0,5	2,5	5,0	12,5	25	37,5	50

Préparation de la solution réactif de nitrate de sodium (NaNO_3) 5M

Matériel

- Fiole jaugée de 100 mL;
- Coupelle;
- Spatule;
- Pissette.

Procédure

Préparer 100 mL de solution de nitrate de sodium NaNO_3 à 5M

- Peser 42,4974 g de nitrate de sodium, NaNO_3 ;
- Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant 50 mL d'eau déionisée, dissoudre 42,4974 g de nitrate de sodium;
- Homogénéiser puis compléter jusqu'au trait de jauge, boucher et conserver.

Dosage des étalons et analyse des échantillons

Matériel

- Sonde chlorure et sonde de référence Orion;
- Barreau aimanté;
- Agitateur magnétique;
- Bécher de 100 mL (selon le nombre d'échantillons à analyser)
- Bécher poubelle

Procédure

- Allumer le pHmètre du laboratoire et le mettre en mode mV;

- Connecter la sonde chlorure avec sa sonde de référence;
- Introduire dans chaque bécher de 100 mL les solutions étalons (environ 50 mL);
- Plonger les sondes;
- Introduire 1mL du réactif dans le bécher (1mL = volume de réactif correspond à 50 mL de solution);

N.B. : Quel que soit le volume d'échantillon analysé, ce qui est important c'est de respecter le même ratio au niveau de l'ajout du réactif (comme ici 1 ml de réactif pour 50 ml de solution, ou 0,5 ml pour 25 ml de solution, ou encore 2 ml pour 100 ml de solution). Ce ratio doit toujours rester le même depuis la calibration jusqu'à la fin de l'analyse.

- Juste après avoir introduit le réactif :
 - faire un mélange rapide (vitesse 8 pendant 10s),
 - puis baisser à vitesse moyenne (vitesse 5 pendant 30s),
 - enfin, baisser encore à vitesse lente (vitesse 2 pendant 60s),

à l'issue des 60s noter la valeur indiquée par l'appareil.

- Sortir les sondes du bécher;
- Nettoyer les sondes avec de l'eau nano sur le bécher poubelle;
- Nettoyer le barreau aimanté avec de l'eau nano sur le bécher poubelle;
- Sécher les sondes à l'aide d'un papier KIMETT;
- Procéder de la même manière pour les autres solutions étalon;
- Procéder de la même manière pour les échantillons;
- A la fin des analyses, nettoyer, sécher et déconnecter la sonde, arrêter l'appareil.

Jeter les déchets dans le bac : solution neutre contaminée

Note : Faire la courbe de calibration avec les données des étalons + réactif (mV en fonction de la concentration) et à l'aide de cette courbe (équation mathématique logarithmique) trouver la concentration des échantillons.

Annexe F : Détermination des éléments en traces métalliques : cadmium, calcium, cuivre, chrome, fer, nickel, plomb, sodium dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : spectrophotométrie par absorption atomique à flamme

Application

Cette technique normative est utilisée pour la détermination du contenu en particules métalliques dans des échantillons liquides ou solides solubilisés : Na, K, Ca, Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, etc., en eaux superficielles et Interstitielles.

Résumé de la Méthode

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme permet le dosage mono-élémentaire des cations majeurs de l'ordre du mg/L dans des échantillons liquides. Cela consiste en l'analyse par nébulisation des échantillons dans une flamme qui atomise les éléments à doser; cette flamme peut être un mélange air/acétylène ou un mélange protoxyde d'azote/acétylène pour les éléments réfractaires (Al, Mo, Sr, etc.).

L'atome à l'état libre est porté à haute température pour favoriser le passage d'un électron externe de l'état fondamental à excité où il y a absorption d'énergie et l'émission d'une longueur d'onde(λ) d'absorption spécifique. C'est l'intensité des radiations émises par les atomes passés à l'état excité dans la flamme qui donnera l'absorbance de l'élément mesuré. Cette absorbance est, selon la loi de Beer-Lambert, fonction de la concentration de l'élément dans la solution.

Interférences

Il est possible d'avoir des perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.

Il y a aussi des perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.

Échantillonnage et conservation

- Faire la récolte des échantillons dans des bouteilles en polyéthylène ou polypropylène de 0,5 à 1 L.
- Utiliser l'appareillage de filtration sous vide avec un filtre de 0,45 μ m de pore pour filtrer les

échantillons.

- Récolter les échantillons filtrés en tubes jetables de 50 ml, acidifier les échantillons à 1% en ajoutant, sous la hotte, de l'acide sulfurique H₂SO₄ (environ 3 gouttes pour chaque tube). Pour vérifier l'acidité, tester avec papier pH.

Appareillage et instrumentaux

- Spectrophotomètre d'adsorption atomique à flamme marque Varian AA 240 FS.
Échantillonneur automatique Varian SPS3.
PC avec logiciel Spectra AA
- Appareillage de filtration sous vide.
- Filtre de 0,45µm de pore.
- Fioles jaugées de 1000 et 2000 ml.
- Bécher de 50 ml
- Pipette de 10 ml.
- Poire
- Pipette pasteur
- Pissette
- Acide nitrique
- Triton
- Solutions standards

Note : Tout le matériel doit être propre (nettoyé avec de l'Extran, rincé avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% (sous la hotte, verser dans une fiole jaugée contenant 600 ml d'eau déionisée 100 ml d'acide chlorhydrique, homogénéiser et compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée), rincer à l'eau déminéralisée et à l'eau déionisée) et sécher.

Préparation du triton X-100 (Polyéthylène glycol C34H62O11)

Préparation de 1000 ml de solution de triton X-100 (C₃₄H₆₂O₁₁) concentrée à 0,01% v/v

- Mettre 400 ml d'eau déionisée dans une fiole jaugée.
- Utiliser la solution intermédiaire à 1% de triton (ou 0,01 v/v), prélever 10 mL de la solution intermédiaire et verser dans une fiole jaugée de 1000 mL contenant un peu d'eau nano.
- Ajouter de l'eau jusqu'au rétrécissement de la fiole.
- Sous la hotte, verser dans un bécher de l'acide nitrique, avec une pipette de 10 ml prélever 10 ml et le verser dans la fiole.
- Compléter doucement jusqu'au trait de jauge avec l'eau déionisée à l'aide d'une pipette pasteur, pour être précis et ne pas trop mousser.

Note : La consommation moyenne de triton pour les analyses est 2500 ml pour 60 échantillons. Il faut bien faire attention avec la quantité de triton à préparer pour qu'il ne manque pas au cours des l'analyses.

Préparation des standards

Préparation de 100 ml. de Standard et acidifie a 1% v/v.

Liste de dilutions pour préparer les solutions mère pour le spectro à flamme.

Cation	Volume de solution mère (ml)	Volume final (ml)	Concentration final (mg/L)
Na	10	100	100
Ca	10	100	100
Cd	3	1000	3
Cu	10	1000	10
Pb	30	1000	30
Zn	2	1000	2
Cr	15	100	15

- Dans une fiole jaugée verser la quantité de solution standard selon le tableau ci-joint.
- Ajouter de l'eau nano jusqu'au rétrécissement de la fiole et mélanger.
- Sous la hotte verser dans un bécher de l'acide nitrique, pipeter 1ml d'acide nitrique et verser ceci dans la fiole.

Mise en route du spectrophotomètre d'AA

Préparation préalable.

- Vérifier que la hotte soit en fonctionnement en passant la main sous elle.
- Vérifier que les 2 bacs de récupération sont vides, sinon les vider dans le bac adéquat (acide inorganique).
- Remplir les deux bouteilles de triton (un pour dilution et l'autre pour rinçage).
- Connecter les deux pompes de la façon illustrée ci-dessous.
- Mettre en place la lampe ou les lampes (jusqu'à 4) selon soit le cas :
 - Pour l'analyse de Ca, Na, K il est nécessaire qu'une lampe soit placée pour les réglages de l'appareil (du milieu pour aligner la fente).
 - Pour l'analyse de Cu, Fe, Zn, Pb, Cr, etc. il faut placer la lampe ou les lampes, tout dépend des métaux à analyser jusqu'à quatre lampes. Pour placer les lampes il faut prendre la lampe par le capuchon métallique, sans jamais toucher le verre, la placer correctement sur le socle et l'enfoncer tout en appuyant sur le bouton blanc à l'arrière, la lampe sera bien branchée si ses trois encoches sont bien alignées au socle.
- Allumer l'échantillonneur automatique SPS 3.
- Allumer le spectrophotomètre d'adsorption atomique à flamme AA240FS.
- Nettoyer la fente de la flamme à l'aide d'une carte de l'appareil, en passant cette dernière plusieurs fois.

- Vérifier la pression de l'air sur le manomètre mural et s'assurer qu'il n'y a pas de liquide dans le manomètre.
- Ouvrir la vanne de la bombonne d'acétylène, ensuite tourner la vanne dorée jusqu'à ce que le manomètre soit à 11 psi.

Réglage du logiciel et du SpectroAA

- Démarrer le logiciel spectr AA
- Créer un nouveau document. Il est possible d'ouvrir un document existant si la méthode de celui-ci est la même que celle que l'on souhaite effectuer.
- Aller dans l'onglet « Develop » > « Add Methode » Rentrer tous les éléments à analyser. > « Edit methods » et remplir tous les paramètres.
- Type/Mode
 - Element : Rentrer le nom de l'élément à analyser.
 - Sampling mode : Sélectionner Autonoma.
 - Instrument mode : Sélectionner Émission pour le sodium, le calcium et le potassium ; pour l'analyse des autres ions métalliques sélectionner Absorbance. Note : Pour le réglage de l'appareil, même si on va analyser du sodium, du potassium ou du calcium on doit sélectionner Absorbance et à la fin du réglage charger à Emission. – Flame Type : Air/Acetylene.
- Measurement
 - Measurement Mode : Sélectionner Integration.
 - Calibration Mode : Cliquer sur Concentration.
 - Smoothing : Entrer le nombre de point à prendre en compte pendant l'intervalle (Valeur de 7 est recommandée).
 - Measurement : Entrer le temps en secondes pendant lequel il prendra les mesures (5 à 10 s).
 - Read delay : rentrer le temps de délais entre les analyses (15-20 s) afin que tout l'échantillon soit épuisé avant d'une nouvelle injection.
 - Standard : Rentrer le nombre de reprises de valeurs pour mesurer les standards (valeur de 3 normalement utilisé).
 - Sample : Sélectionner le nombre de reprises de valeurs pour mesurer un échantillon (valeur de 3 est normalement utilisée).
- Optical
 - Pamp Position : Sélectionner la position de la lampe, il est possible de sélectionner 4 positions selon l'élément à analyser.
 - Lamp current : intensité de la lampe.
 - Wavelength : Taper la longueur d'onde pour l'élément à analyser

Longueurs d'ondes des éléments à analyser au spectro à flamme.

Élément	Longueur d'onde (nm)
Sodium (Na)	589,0
Calcium (Ca)	422,7
Potassium (K)	769,9
Cuivre (Cu)	324,8
Zinc (Zn)	213,9
Cadmium (Cd)	228,8
Plomb (Pb)	217,0

- Slit Width : sélectionner la longueur de la fente à la quelle on va travailler.
- SIPS
 - Nebulizer uptake rate 5 mL/min.
 - Right Pump : sélectionner None parce qu'on utilise qu'une pompe.
 - Calibration Mode : Il est possible de sélectionner Auto Set Standard Concentrations Pour que lui-même peut choisir les valeurs des standards. Ou Manually Entered Standards pour choisir manuellement les valeurs des standards.
- Standards
 - Il sortira les standards et la concentration qu'il prendra pour faire la courbe de calibration.
 - Lower Valid Concentration : permet de sélectionner la valeur basse de la courbe de calibration.
 - Upper Valid Concentration : permet de sélectionner la valeur la plus haute de la courbe de calibration.
 - Blank Std Conc. : C'est la concentration qui est utilisée pour le standard.
 - Standard Count : Permet sélectionner le nombre de point pour faire la courbe de calibration.
- Calibration
 - Calib. Algorithm. : Permet sélectionner la meilleure méthode algorithmique pour les analyses il est possible de changer la méthode en fonction des valeurs mesurées pendant l'analyse jusqu'à ce qu'elles soient convenables.
 - Recalibration Rate : Il permet de recalibrer dans des délais fixes d'échantillons analysés. Il dépend de la qualité du standard
- Sampler
 - Probe Height : Permet de définir la hauteur à partir du fond du tube où il prélèvera la solution, de 5 à 10 mm est une bonne valeur.
 - Rinse Rate : Permet sélectionner le nombre d'échantillons tout lesquels il ira rincer, une valeur de 10 est courant.
 - Rinse Time : permet sélectionner le temps de rinçage.
 - Bulk Std Position : permet sélectionner la position du tube de standard.

- Notes : Il sert à écrire des notes sur la méthode.
- Cookbook : Il donne le résumé des paramètres saisis dans l'onglet optique, cela permet de vérifier les paramètres étudiés.
- QCP – On travaille avec les paramètres donnés par défaut.

Aligner le brûleur en allumant une lampe. Placer perpendiculairement sur la fente une carte d'alignement pour localiser le chemin de la lumière. Tourner le brûleur en appuyant sur les branches de la poignée de rotation, jusqu'à ce que la fente soit parallèle à la trajectoire de la lumière. Placer la carte au milieu du long de la fente du brûleur. Positionner la carte avec la ligne verticale perpendiculaire à la fente et ajuster la hauteur du brûleur avec la molette double jusqu'à ce que le faisceau lumineux se situe dans la zone cible (centre du rond avec la croix). Vérifier que la fente est parallèle à la trajectoire de la lumière en plaçant la carte dans les extrémités de la fente du brûleur.

- Aller à l'onglet « Instruments » > « Condition pump tube » valeurs de 10 à 15 min.
- Optimiser le signal et la lampe avec la séquence suivante : « Analyse » > « Optimize » > « Optimize lampe »

Tourner lentement l'un des boutons de réglage de la lampe (placés en arrière du socle) tout en regardant la barre de signal lumineux sur l'écran. Si le signal diminue tourner le bouton dans l'autre sens jusqu'à ce que vous trouviez le signal maximum. Si le signal de la lampe HC est trop petit, d'abord vérifier si c'est la bonne lampe qui est branchée. Si c'est le cas appuyez sur « rescale » cela ramènerait le signal en gamme pour l'affichage. Faire la même procédure pour l'autre bouton de réglage. Vérifier que le gain enregistré soit compris entre 40 et 80 % sinon continuer la procédure jusqu'à avoir une valeur adéquate.

« Optimize signal »

Si les analyses sont en émission cliquer sur « signal emission » afin que l'appareil aspire le standard et fasse l'optimisation du signal automatiquement. Si en absorption faire l'optimisation à l'aide de l'échantillonneur automatique.

- Faire cliquer sur :
« Labels »
« Ins/del rows... » Celle permet d'ajuster le nombre d'échantillons à analyser.
- Sauvegarder le document.
- Cliquer sur l'onglet « Analyse »
« Selec » et choisir les échantillons à analyser «Start »

La procédure d'analyse démarre.

A la fin de la manipulation

- Garder les données dans un document personnel.
- Rincer la pompe, cliquer sur
« Rinse »
« Start pump » une valeur de 10 min est correcte.
- Fermer le logiciel
- Éteindre le spectrophotomètre d'adsorption atomique AA 240 FS
- Éteindre l'échantillonneur automatique SPS 3.
- Fermer la vanne murale.

- Fermer la vanne de la bombonne.
- Vider les bacs de récupération.
- Vider les tubes à essai dans le bac correspondant et laisser les supports à tubes bien placés.
- Remplir le notebook du laboratoire.
- Nettoyer le bruleur à l'eau nano (après qu'il ne soit plus chaud)

Contrôle de qualité analytique

Contrôle de la précision : Pour une analyse de soixante échantillons on doit placer au moins trois replicatas et deux blancs. Vérifiez que la dispersion des replicatas est inférieure à un RSD de 10%, sinon vous devriez revoir la procédure.

Limite de détection

- Na : 0,004 mg/L
- Cu : 0,003 mg/L
- Zn : 0,029 mg/L

Bibliographie

AA 140, 240, 280 Atomic adsorption spectrometer specifications.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21h Edition. Washington, APHA, 2005. Méthodes 3020, 3110, 3111 A y B pp 3-4 al 3-5 y 3-13-3-19.

Lucie Navarrot. Méthodologie du Spectromètre d'adsorption Atomique pour les analyses de métaux de l'eau du lac et de l'eau interstitielles du Lac Saint Agustín pp 35.

Annexe G : Détermination des éléments en traces métalliques : cadmium, calcium, cuivre, chrome, fer, nickel, plomb, sodium dans les eaux superficielles et interstitielles. Méthode : spectrophotométrie par absorption atomique à Fournaise Graphite

Application

Détermination du contenu en particules métalliques dans des échantillons liquides ou solides solubilisés : Na, K, Ca, Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, etc., en eaux superficielles et interstitielles.

Principe et théorie

La spectrométrie d'absorption atomique à four permet le dosage mono-élémentaire des cations en traces de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (ppb) dans des échantillons liquides. Pour cela, un tube en graphite placé dans l'axe optique du spectromètre est chauffé par effet de Joule suivant un programme électrothermique adéquat et balayé par un gaz inerte. Une gouttelette de l'échantillon est introduite à l'intérieur du tube en graphite, ensuite le cycle thermique se déroule en trois étapes principales : séchage, décomposition et atomisation.

Le séchage permet de chauffer l'échantillon, dans le four de graphite, à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du solvant à fin d'évaporer le solvant et les composants volatiles de la matrice. L'étape suivante est la calcination en augmentant la température, pour enlever plus de matériau (matière organique) de l'échantillon que possible, sans perte de substance à analyser.

Pendant la calcination la matière solide est décomposée pendant que les matériaux réfractaires tels que les oxydes, sont inchangés. Pendant l'étape d'atomisation à de très hautes températures (2550°C), la création d'atomes libres dans le chemin optique permet de mesurer l'absorbance avec une très bonne sensibilité.

Interférences

Interférences spectrales sont causées par un élément en raison du chevauchement entre la longueur d'onde de cet élément qui interfère et l'analyte d'intérêt. Ils sont également causés par le rayonnement, l'absorption, la réflexion et l'émission des corps opaques produits pendant le cycle d'atomisation.

Interférences par incandescence. Celles-ci sont présentées par la saturation de l'émission du signal du détecteur, par le filament du tube en graphite, en particulier à des longueurs d'onde d'environ 500 nm et à des températures supérieures à 2500°C .

Interférences de mémoire : Produites lors de l'analyse des échantillons d'un élément avec concentrations

élevées, produisant des signaux erronés dans les lectures suivantes par l'accumulation de celui-ci au sein du type tube de graphite. Cette interférence peut être éliminée en attribuant de températures de nettoyage (100 °C à 200 °C après la température d'atomisation) ou en utilisant des tubes avec couvercle pyrolytique.

Échantillonnage et conservation

- Faire la récolte des échantillons dans des bouteilles en polyéthylène ou polypropylène de 0,5 à 1 L.
- Utiliser l'appareillage de filtration sous vide avec un filtre de 0,45 µm de pore pour filtrer les échantillons.
- Récolter les échantillons filtrés en tubes jetables de 50 ml, acidifier les échantillons à un pH<2 en ajoutant, sous la hotte, de l'acide nitrique HNO₃ (environ 3 gouttes pour chaque tube). Pour vérifier l'acidité, tester avec papier pH.
- Conserver les échantillons à 4 °C, jusqu'à leur analyse. Il est préférable de faire l'analyse entre les 6 mois après le prélèvement de l'échantillon.

Appareillage et instrumentaux

- Spectrophotomètre d'adsorption atomique à fournaise graphite marque Varian AA 240 FS conformé par :
Échantillonneur automatique PSD 130 Varian
PC avec logiciel Spectro AA
- Appareillage de filtration sous vide.
- Filtre de 0,45µm de pore.
- Fioles jaugées de 1000 et 2000 ml.
- Bécher de 50 ml
- Pipette de 10 ml.
- Poire
- Pipette pasteur
- Pissette
- Acide nitrique
- Triton
- Solutions standards

Note : Tout le matériel doit être propre (nettoyé avec de l'Extran, rincé à l'eau déminéralisée, lavé avec une solution à 10% d'acide nitrique HNO₃, « sous la hotte, verser dans une fiole jaugée contenant 600 ml d'eau déionisée 100 ml d'acide nitrique, homogénéiser et compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée » , rincer à l'eau déionisée au moins 3 fois) et sécher.

Préparation du triton X-100 (Polyéthylène glycol C34H62O11)

Préparation de 1000 ml de solution de triton X-100 (C34H62O11) à 0,002% v/v et acidifié à 0,01% v/v

- Mettre 400 ml d'eau déionisée dans une fiole jaugée.
- Utiliser la solution intermédiaire à 1% de triton (ou 0,01 v/v), prélever 2 mL de la solution intermédiaire et mettre dans une fiole jaugée de 1000 mL.
- Ajouter de l'eau jusqu'au rétrécissement de la fiole.
- Sous la hotte, verser dans un bécher de l'acide nitrique, avec une pipette prélever 0,1 ml et verser dans la fiole.
- Compléter doucement jusqu'au trait de jauge avec l'eau déionisée à l'aide d'une pipette pasteur, pour être précis et ne pas trop mousser.

Note : La consommation moyenne de triton pour les analyses est d'environ 5 ml par échantillon. Il faut bien faire attention avec la quantité de triton à préparer pour qu'il ne manque pas au cours des l'analyses.

Préparations de la Matrice et des solutions standards

Préparation de la Matrice : La matrice, d'une manière générale, est une solution de 0,1% v/v d'acide nitrique (HNO₃).

- Préparation de 100 ml de matrice : dans une fiole jaugée de 100 ml contenant de l'eau déionisée verser sous la hotte 0,1 ml d'acide nitrique (HNO₃) homogénéiser et compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée.

Préparations des standards acidifiés à 1% v/v

- Dans une fiole jaugée contenant de l'eau déionisée, verser la quantité de solution standard selon le tableau ci-joint à l'aide d'une pipette, homogénéiser et ajouter de l'eau déionisée jusqu'à au trait de jauge.
- Prendre le volume indiqué de la solution préparée (1er solution) et verser dans une deuxième fiole, ajouter de l'eau déionisée jusqu'à au trait de jauge.
- Finalement, prendre le volume indiqué de la dernière solution (2ème solution) et verser dans une autre fiole et ajouter d'eau déionisée jusqu'au rétrécissement de la fiole et mélanger.
- Sous hotte verser dans un bécher de l'acide nitrique (HNO₃), pipeter 1ml d'acide nitrique et verser ceci dans la fiole.
- Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée.

Note : Le volume de la fiole pour toutes les dissolutions sera la même que celle indique dans le tableau sous le nom volume final.

Liste de dilutions pour préparer les solutions mère pour le spectro à four graphite.

Cation	Volume final (ml)	Volume de Standard (ml)	Volume de 1 ^{re} dilution (ml)	Volume 2 ^e dilution (ml)	Concentration final (µg/L)
Al	50	0,25	1,5	5	15
Ca	100	0,5	2,0	5	5
Cd	100	0,5	1,0	2	1
Cr	50	0,25	1,5	5	15
Cu	50	0,5	3,0	10	30
Fe	50	0,25	1,5	5	15
Na	100	0,5	4,0	10	2
Ni	50	0,5	3,0	10	30
Pb	50	0,5	3,0	15	45
Zn	100	0,5	1,0	1	0,5

Mise en route du spectrophotomètre d'AA

Préparation préalable

- Vérifier si le bac de vidange est bien présent sous la table et le tuyau à l'intérieur.
- Vérifier la présence de la bouteille de triton et si il reste suffisamment de triton.
- Allumer le bain réfrigérant (interrupteur arrière en premier et le bouton ON en avant en second), la température doit être de 20°C.
- Allumer le spectrophotomètre d'absorption atomique (Spectro AA) à fournaise graphite.
- Ouvrir l'arrivée d'Argon : ouvrir la valve murale et la bombonne. Sur la bombonne, ouvrir les 2 robinets : Jauge de gauche : arriver à une pression de 30 psi. Attention, vérifier cette valeur avant les étapes d'optimisation et d'analyse car la pression a tendance à se modifier.
- Jauge de droite permet de vérifier que la bombonne contient suffisamment d'argon. Pour cela, elle doit indiquer au minimum 200 psi (quantité minimum nécessaire pour réaliser l'analyse de 50 échantillons).
- Ouvrir l'ordinateur et le logiciel : SpectrAA, Worksheet Oriented AA Software.

Réglage du logiciel SpectrAA.

- Ouvrir la fenêtre Worksheet
Cliquez sur « New » pour ajouter une nouvelle méthode et enregistrer sous varian>Sp>Data ou cliquez sur « New Form » pour choisir une méthode déjà réalisée.
- Ouvrir la fenêtre Develop
Cliquez sur l'onglet « Add Methods » pour ajouter des éléments à analyser.
Sur « Load from » choisir cookbook
Sur « Method type » choisir « Fournaise » puis appuyer sur « OK ».

Cliquer sur « Edit Methode » et remplir tous les parametres.

a. Type/mode : « Automix »

b. Measurement Mode :

- Measurement Mode « Peak area »
- Calibration mode : Concentration
- Replicates : de 2 à 3 fois chaque lecture

c. Optical : Insérer la lampe en la position désirée d'accord aux éléments à analyser sinon en position 3.

- Lamp current, Waverlenght : remplir d'accord au tableau ci-joint.

Liste de dilutions pour préparer les solutions mère pour le spectro à four graphite.

Cation	Courant de lampe (mA)	Longueur d'onde (nm)
Al	10	396,2
Ca	10	422,7
Cd	4	228,8
Cr	7	357,9
Cu	4	327,4 – 324,8
Fe	5	248,3
Na	5	589,6
Ni	4'	232,0
Pb	5	283,3
Zn	5	213,9

- Background Correction : correspond à la correction du bruit de fond.

d. Furnace : Vérifier les données sur le manuel « Analytical Methods for graphite Tube Atomizers ».

e. Standard : Entrer la concentration du standard et les points souhaités pour la courbe de calibration.

- Lower Valid concentration : Limite de détection = 0
- Upper Valid Concentration : Rentrer la valeur maximale de lecture en ppb ou µg/L.
- Standard units : µg/L.

f. Calibration : indiquer le nombre de contrôle à faire

- Calibration algorithm : sélectionner la méthode de calibration. Les plus courantes sont « linear origin » et « New Rational ».
- Recalibration rate : permet de refaire la courbe de calibration, elle peut être à tous les 30 échantillons ou en fonction du nombre d'échantillons à analyser.
- Reslope St N : Permet de sélectionner le nombre de point pour faire la courbe de calibration.

N.B. : La calibration est une étape difficile sur cet appareil du fait que les concentrations mesurées soient très faibles. Afin d'éviter les problèmes au niveau analytique, il est conseillé de faire qu'une seule courbe de calibration (au début de tout le processus d'analyse). Pour cela, il faut indiquer dans « Recalibration rate » et « Reslope rate » un chiffre plus élevé que le nombre total d'échantillon dans le carrousel. Cependant, il est fortement recommandé d'intégrer parmi les échantillons des duplicatas et des standards pour vérifier la cohérence des résultats.

g. Sampler : Ingreaser Reagent tubes

- Bulk position : indique la position du standard, habituellement position 51.
- Make-up position : indique la position de la matrice, habituellement position 52.
- Bulk concentration : indique les concentrations pour faire la courbe de calibration. Elles sont égales à celles de l'onglet standards. Les concentrations sont indiquées par défaut.

h. Note : permet écrire des notes pour les analyses.

i. Cookbook et QCP : Ils contiennent le résumé de la méthode avec toutes les valeurs à utiliser.

- Ouvrir la fenêtre Labels

Total Rows : Inscrire le nombre d'échantillons à analyser.

Set up PSD Carousel : Vérifier que l'emplacement du standard, de la matrice et des échantillons est correct.

- Ouvrir la fenêtre Analysis

Optimize : permet de faire le réglage et l'optimisation de la lampe : HC Lamp (lampe Zeeman), D2 Lamp (Utilisation d'une lampe deuterium). Pour optimiser le signal, il faut tourner les vis situés autour du culot de la lampe afin d'obtenir un signal maximum cliquer sur « rescal » et « finalement » sur « align » quand le signal a cessé de monter.

Noter le % de gain, cette valeur est à indiquer dans le notebook du laboratoire.

Noter le temps d'utilisation de la lampe.

- Remplir les vials de 2 ml avec les échantillons et les standards et les placer dans le carrousel en fonction de ce qui a été programmé dans le logiciel .Mettre les solutions dans le carrousel.
- Pour le réglage du bras, aller au menu principal puis cliquer sur « Instrument » et après :

« furnace facilities » vérifier qu'aucune bulle d'air soit dans la seringue (au dessous du carrousel).

« Rinse » de 2 à 3 fois.

« tube clean », « Tube condition » 2 fois

Pour aligner le tube capillaire, cliquer sur « Align », il doit être perpendiculaire au vial (Figure 1).

Aligner le tube capillaire axé au dessus de l'orifice d'injection de la solution. Le tube ne doit pas toucher l'échantillon lors du dépôt de la goutte.

La deuxième étape est d'aider le tube capillaire à être axé au-dessus de l'orifice d'injection de la solution, pour cela quand le bras mécanique bouge, maintenez-le et utiliser les vis pour l'ajuster au centre de l'orifice et ajuster sa hauteur.

Le tube ne doit pas toucher l'échantillon lors du dépôt de la goutte.

Lorsque tout est aligner, cliquer sur Close

- Aller sur l'onglet « Analysis »

« Start »

La procédure d'analyse démarrée.

- La première étape sera la courbe de calibration, il faut vérifier que l'algorithme de calibration soit correct, sinon aller à l'onglet « calibration » puis « Calibration algorithm » et sélectionner une autre méthode puis aller à l'onglet Analysis » puis « Start » pour réinitialiser la procédure.

Note : La valeur de % RSD indique l'écart type, il sert à mesurer la dispersion d'un ensemble de données. Plus il est faible, plus les valeurs sont regroupées autour de la moyenne et plus les résultats indiqués sont satisfaisants.

- La seconde étape sera l'analyse des échantillons.

A la fin de la manipulation

- Fermer le logiciel.
- Éteindre le spectroAA.
- Éteindre le bain réfrigérant
- Fermer la bombonne et la valve murale d'argon.
- Nettoyer le tube noir où le tube capillaire se rince. Aspirer avec une pipette pasteur et rincer à l'eau nano.
- Vider le bac de vidange dans le bac correspondant (acide inorganique).
- Remplir le notebook (livre rouge) du laboratoire.

Contrôle de qualité analytique

Contrôle de la précision : Pour une analyse de soixante échantillons on doit placer au moins trois doublons, un blanc et un standard. Vérifiez que la dispersion des doublons est inférieure à un RSD de 10%, sinon vous devrez revoir la procédure.

Limite de détection

Les limites de détection qui ont été déterminées sont :

Cd : 0,0038 µg/L

Pb : 0,0035 µg/L

Bibliographie

VARIAN, Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Edition. Washington, APHA, 2005. Méthodes 3020, 3110, 3111 A y B pp 3-4 al 3-5 y 3-13-3-19.

Spectrophotomètre d'adsorption atomique à fournaise graphite de marque varian, Méthodologie d'utilisation

simplifiée.

Annexe H : Détermination de la concentration de matière en suspension (MES) : Méthode Gravimétrique

Application

C'est une méthode de dosage des matières en suspension dans les eaux superficielles et interstitielles par filtration. Le domaine d'application se situe entre 1 et 20 000mg/l. Une limite de détection plus basse peut être obtenue en filtrant un volume d'échantillon plus grand.

Principe et théorie

Selon la définition ISO des matières en suspension (Afnor, 1999a) indique qu'il s'agit des « matières éliminées par filtration ou centrifugation dans des conditions définies ». Les matières en suspension comportent des matières organiques et des matières minérales. Toutes les matières en suspension ne sont pas décantables, en particulier les colloïdes retenus par la filtration. Actuellement, deux techniques sont utilisées pour la détermination de matières en suspension; elles font appel à la séparation par filtration directe ou par centrifugation. Cette dernière méthode est réservée au cas où la durée de filtration dépasse une heure.

Un volume aliquote d'eau est filtré au vide dans un filtre préalablement pesé. Le poids de matière filtrée est déterminé par différence de pesée après séchage à 105°C. Le résultat est exprimé en mg de matière en suspension par litre d'échantillon.

Interférences

Les échantillons d'eau ne sont pas toujours très stables, c'est à dire que leur teneur en matière en suspension dépend de la durée de conservation, des moyens de transport, du pH et d'autres circonstances. Les échantillons contenant environ plus de 1000 mg/L de matière dissoute peuvent nécessiter un traitement particulier (rinçage plus profond).

Échantillonnage et conservation

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant en plastique ou verre et conserver à 4°. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder les 7 jours.

Appareillage et instrumentation

- Flacons de prélèvement ;
- Filtre de 0,45 de pores ;
- Pinces de préférence à bouts plats ;
- Support de filtration ;
- Appareillage de filtration au vide ;

- Balance de précision au centième de milligramme ;
- Étuve ;
- Dessiccateur ;
- Pissette.

Analyse de échantillons

Conditionnement des filtres.

- Déposer un filtre dans une cupule ou un creuset d'aluminium, préalablement identifiés ;
- Faire sécher dans l'étuve à 105 °C pendant deux heures ;
- Laisser refroidir le filtre dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température du filtre atteigne la température ambiante, environ 4 heures.

Dosage :

- Peser le filtre et la cupule d'aluminium à l'aide d'une balance analytique (sensibilité de 0,01 mg) immédiatement avant de l'utiliser et noter le poids ;
- Placer le filtre sur l'entonnoir à filtration en notant bien son numéro ;
- Homogénéiser l'échantillon ;
- Filtrer un volume d'échantillon homogène à travers le filtre de façon à mesurer un maximum de 200 mg de matières en suspension (formation d'une couche mince sur le filtre). Si la filtration de l'échantillon prend plus de 10 minutes, reprendre l'analyse en diminuant le volume d'échantillon filtré ;
- Noter le volume d'échantillon filtré ;
- Laver le cylindre et l'entonnoir avec 3 portions de 20 mL d'eau déionisée que l'on videra sur le filtre en s'assurant que tout le filtre soit bien rincé. Attendre que l'eau soit filtrée avant l'ajout d'une autre portion d'eau. S'il est connu que l'échantillon contient une grande quantité de solides dissous (haute concentration en sels), fermer la vanne de vide; rincer; laisser l'eau de rinçage en contact avec le filtre pendant au plus une minute; ouvrir la vanne de vide; laisser la solution s'écouler ou, augmenter à 5 portions de 20 ml d'eau déionisée pour le rinçage du filtre ;
- Maintenir la filtration sous vide 3 minutes après le dernier rinçage ;
- Remettre le filtre dans sa cupule sur un autre filtre de même type non conditionné, pour empêcher au filtre à s'adhérer à la cupule ;
- Faire sécher le tout à l'étuve à 105 °C pendant une nuit, ou au moins 6 heures ;
- Laisser refroidir le tout dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température du filtre atteigne la température ambiante, environ 4 heures ;
- Peser le filtre sec et noter le poids.

Analyse des données

Les résultats sont exprimés d'après l'équation suivante :

$$MES = \frac{(A - B) \cdot 1000}{D} \quad (40)$$

Avec :

MES : quantité de matières en suspension (mg/L) ;

A : poids du filtre + solides (mg) ;

B : poids du filtre vierge (mg) ;

D : volume d'échantillon utilisé (mL).

Contrôle de qualité

Analyser au moins 10% de tous les échantillons en double.

Les résultats des duplicata ne doivent pas varier de plus de 5 mg/L, si la concentration de solides en suspension est inférieure à 10 fois la limite de quantifications de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Bibliographie

AFNOR, 1999. Qualité de l'eau. Dosage des matières en suspension. Méthode par filtration sur filtre en fibre de verre. Norme NF EN 872. Qualité de l'eau, 2, 113-122.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, 2005, 2540D.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.
http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf.

Annexe I : Certificat d'analyse du CEAEQ pour l'échantillonnage du 11/10/12



Certificat d'analyse

Direction de l'analyse et des
études de la qualité du milieu
2700 rue Einstein
Québec (Québec)
G1P 3W8

Client: Université Laval - Dép. de génie civil
Faculté des sciences et de génie
Pavillon Adrien-Pouliot
Québec (Québec) G1V 0A6

Nom de projet: Marais épurateur
Responsable: Michaux Arthur
Téléphone:
Code projet client:

Date de réception: 12 octobre 2012
Numéro de dossier: Q053403
Bon de commande:
Code projet CEAEQ: 1736

Numéro de l'échantillon : Q053403-01

Préleveur: Michaux Arthur
Description de l'échantillon: Ent.BR
Description de prélèvement:
Point de prélèvement:
Nature de l'échantillon: eau naturelle de surface

Date de prélèvement: 11 octobre 2012

Chlorures

Méthode: MA. 303 - Anions 1.1

Date d'analyse: 29 octobre 2012

	Résultat	Unité	LDM
Chlorures	230	mg/l	0,06

Métaux communs

Méthode: MA. 203 - Mét. 3.2

Date d'analyse: 16 novembre 2012

	Résultat	Unité	LDM
Aluminium	0,18	mg/l	0,005
Bore	0,058	mg/l	0,002
Baryum	0,12	mg/l	0,0003
Calcium	81	mg/l	0,02
Cadmium	0,0005	mg/l	0,0003
Chrome	<0,001	mg/l	0,001
Cuivre	0,004	mg/l	0,001
Fer	0,23	mg/l	0,001
Potassium	3,3	mg/l	0,03
Magnésium	11	mg/l	0,02
Manganèse	0,026	mg/l	0,0002
Sodium	160	mg/l	0,02
Nickel	<0,001	mg/l	0,001
Plomb	0,006	mg/l	0,004
Strontium	1,2	mg/l	0,0002
Zinc	0,010	mg/l	0,004

Phosphore total en trace

Méthode: MA. 303 - P 5.2

Date d'analyse: 15 octobre 2012

	Résultat	Unité	LDM
--	----------	-------	-----

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans le consentement écrit du CEAEQ

Version 1 (896200)

Certificat d'analyse (suite de l'échantillon numéro : Q053403-01)

Phosphore total en trace

Phosphore total	12,5 µg/l	0,6
-----------------	-----------	-----

Numéro de l'échantillon : Q053403-02

Préleveur: Michaux Arthur

Date de prélèvement: 11 octobre 2012

Description de l'échantillon: Ent.LFR

Description de prélèvement:

Point de prélèvement:

Nature de l'échantillon: eau naturelle de surface

Chlorures

Méthode: MA. 303 - Anions 1.1

Date d'analyse: 29 octobre 2012

Résultat	Unité	LDM
----------	-------	-----

Chlorures	320 mg/l	0,06
-----------	----------	------

Métaux communs

Méthode: MA. 203 - Mét. 3.2

Date d'analyse: 16 novembre 2012

Résultat	Unité	LDM
----------	-------	-----

Aluminium	0,59 mg/l	0,005
Bore	0,057 mg/l	0,002
Baryum	0,15 mg/l	0,0003
Calcium	91 mg/l	0,02
Cadmium	0,0006 mg/l	0,0003
Chrome	0,001 mg/l	0,001
Cuivre	0,004 mg/l	0,001
Fer	0,45 mg/l	0,001
Potassium	3,9 mg/l	0,03
Magnésium	12 mg/l	0,02
Manganèse	0,038 mg/l	0,0002
Sodium	210 mg/l	0,02
Nickel	0,001 mg/l	0,001
Plomb	0,007 mg/l	0,004
Strontium	1,4 mg/l	0,0002
Zinc	0,012 mg/l	0,004

Phosphore total en trace

Méthode: MA. 303 - P 5.2

Date d'analyse: 15 octobre 2012

Résultat	Unité	LDM
----------	-------	-----

Phosphore total	19,4 µg/l	0,6
-----------------	-----------	-----

Certificat d'analyse (suite de l'échantillon numéro : Q053403-03)

Numéro de l'échantillon : Q053403-03

Préleveur: Michaux Arthur

Date de prélèvement: 11 octobre 2012

Description de l'échantillon: Sort.LFR

Description de prélèvement:

Point de prélèvement:

Nature de l'échantillon: eau naturelle de surface

Chlorures

Méthode: MA. 303 - Anions 1.1

Résultat Unité

LDM

Date d'analyse: 29 octobre 2012

Chlorures	590 mg/l	0,06
-----------	----------	------

Métaux communs

Méthode: MA. 203 - Mét. 3.2

Résultat Unité

LDM

Date d'analyse: 16 novembre 2012

Aluminium	0,017 mg/l	0,005
Bore	0,093 mg/l	0,002
Baryum	0,17 mg/l	0,0003
Calcium	150 mg/l	0,02
Cadmium	0,0007 mg/l	0,0003
Chrome	<0,001 mg/l	0,001
Cuivre	0,002 mg/l	0,001
Fer	0,033 mg/l	0,001
Potassium	4,7 mg/l	0,03
Magnésium	23 mg/l	0,02
Manganèse	0,15 mg/l	0,0002
Sodium	380 mg/l	0,02
Nickel	0,005 mg/l	0,001
Plomb	0,009 mg/l	0,004
Strontium	3,3 mg/l	0,0002
Zinc	0,010 mg/l	0,004

Phosphore total en trace

Méthode: MA. 303 - P 5.2

Résultat Unité

LDM

Date d'analyse: 15 octobre 2012

Phosphore total	2,0 µg/l	0,6
-----------------	----------	-----

Certificat d'analyse (suite de l'échantillon numéro : Q053403-04)

Numéro de l'échantillon : Q053403-04

Préleveur: Michaux Arthur

Date de prélèvement: 11 octobre 2012

Description de l'échantillon: Sort.Syst.

Description de prélèvement:

Point de prélèvement:

Nature de l'échantillon: eau naturelle de surface

Chlorures

Méthode: MA. 303 - Anions 1.1

Date d'analyse: 29 octobre 2012

Résultat Unité

LDM

Chlorures 370 mg/l 0,06

Métaux communs

Méthode: MA. 203 - Mét. 3.2

Date d'analyse: 16 novembre 2012

Résultat Unité

LDM

Aluminium 0,34 mg/l 0,005

Bore 0,066 mg/l 0,002

Baryum 0,17 mg/l 0,0003

Calcium 110 mg/l 0,02

Cadmium 0,0007 mg/l 0,0003

Chrome 0,005 mg/l 0,001

Cuivre 0,004 mg/l 0,001

Fer 0,40 mg/l 0,001

Potassium 6,4 mg/l 0,03

Magnésium 15 mg/l 0,02

Manganèse 0,063 mg/l 0,0002

Sodium 240 mg/l 0,02

Nickel 0,003 mg/l 0,001

Plomb 0,008 mg/l 0,004

Strontium 1,8 mg/l 0,0002

Zinc 0,014 mg/l 0,004

Phosphore total en trace

Méthode: MA. 303 - P 5.2

Date d'analyse: 15 octobre 2012

Résultat Unité

LDM

Phosphore total 76,5 µg/l 0,6

Les résultats ne se rapportent qu'à l'échantillon soumis à l'analyse.

J'atteste avoir formellement constaté ces faits

Certificat approuvé le 19 novembre 2012

Légende:

ABS: Absence

DNQ: Résultat entre la LDM et la LQM

INT: Interférences - Analyse impossible

ND: Non détecté

ST: Sous-traitance

PR: Présence

RNF: Résultat non disponible

NDR: Détecté - Mais ne satisfait pas le rapport isotopique

TNI: Colonies trop nombreuses pour être identifiées

VR: Voir remarque

Ce certificat ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans le consentement écrit du CEAEQ

Version 1 (896200)