Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement

Pauline Robert Sainte

▶ **To cite this version:**

Pauline Robert Sainte. Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2009. Français. NNT : 2009PEST1051 . tel-00539932

HAL Id: tel-00539932

https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00539932

Submitted on 25 Nov 2010

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

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

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ECOLE DOCTORALE « VILLE ET ENVIRONNEMENT »

Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Pauline ROBERT-SAINTE

Contribution des matériaux de couverture à la contamination métallique des eaux de ruissellement

Soutenue le 28 avril 2009 devant le jury composé de :

Ghassan CHEBBO	Directeur de thèse
Marie-Christine GROMAIRE	Co-directeur de thèse
Bernard DE GOUVELLO	Encadrant CSTB
Bernard CHOCAT	Rapporteur
Michel LEGRET	Rapporteur
Samuel JOUEN	Examinateur
Annick TEXIER	Membre invité
Nicolas PAPARODITIS	Membre invité

Thèse préparée au Centre d'Enseignement et de Recherche Eau Ville Environnement
Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. UMR-MA 102 AgroParisTech

En co-financement avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

Remerciements

Contre toute attente, cette page de remerciements s'avère difficile à écrire – pas autant que le texte qui suit heureusement –, tant j'ai peur d'oublier des personnes… Cette thèse a duré environ 3 ans et demi et a été très riche en rencontres, chacune apportant sa pierre à l'édifice et me permettant d'avancer au quotidien dans ce travail.

Pour commencer, je remercie les organismes financeurs de ce travail : l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment et l'Agence de l'Eau Seine Normandie, sans qui cette thèse n'aurait pu être menée à bien.

Un grand merci à mes 3 encadrants, pour leur aide tout au long de ces 3 années et demi. Cet encadrement à 3 têtes a été très productif et m'a permis d'avancer sans trop d'encombres, et de mener ce travail à bien dans des conditions optimales.
Monsieur Ghassan Chebbo, mon directeur, pour son implication et pour l'énergie qu'il investit au quotidien dans le pilotage du programme OPUR, dans lequel s'est inscrite ma thèse. Je suis très fière d'avoir ouvert la phase 3 de ce grand programme. Un grand merci pour ses qualités scientifiques mais aussi pour sa gentillesse, son soutien et sa confiance.
Madame Marie-Christine Gromaire, qui m'a suivie de près au quotidien. Merci pour son aide scientifique précieuse, ses idées toujours intéressantes, et son enthousiasme intact, même dans les moments de doute… Un grand merci également pour ses grandes qualités personnelles : sa gentillesse, ses capacités d'écoute, son amitié et sa présence à mes côtés à chaque instant, dans tout ce que j'ai pu traverser au cours de cette thèse, dans les bons moments comme dans les périodes plus difficiles.
Monsieur Bernard de Gouvello, qui a porté vaillamment la casquette du CSTB dans ce trio d'encadrement… Merci pour ses idées, critiques, et encouragements, ainsi que pour nos discussions toujours constructives… au bureau, dans le RER ou autour d'un café.

Je remercie ensuite les directeurs successifs du CEREVE, Messieurs Jean-Marie Mouchel et Bruno Tassin pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et pour m'avoir permis d'y travailler dans les meilleures conditions possibles. Le CEREVE, avec son ambiance chaleureuse et amicale, restera pour moi le siège d'excellents moments passés à travailler, mais aussi à échanger des idées entres collègues à 17h… Je souhaite que le LEESU lui succède brillamment, en conservant précieusement ces mêmes valeurs.

Je remercie chaleureusement Messieurs Bernard Chocat et Michel Legret pour avoir accepté de rapporter ce travail (en un temps record !), pour l'intérêt qu'ils lui ont porté, leurs commentaires constructifs et leurs compliments au cours de la soutenance. J'espère avoir l'occasion de retravailler avec eux au cours de ma carrière, qui finira peut-être par s'orienter vers la recherche...

Mes remerciements également aux autres membres du jury.
Madame Annick Texier du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, pour son implication importante dans ce travail : toute la partie concernant l'observation microscopique des matériaux n'aurait pu être réalisée sans elle ! Un grand merci pour avoir participé aux différents comités de thèse, pour avoir apporté ses idées et son professionnalisme pour faire avancer cette thèse !
Monsieur Samuel Jouen, pour son intérêt, ses questions pertinentes et les différentes conversations que nous avons pu avoir autour de ce travail de thèse, de part et d'autre de l'Atlantique.
Monsieur Nicolas Paparoditis pour sa présence et ses différentes remarques lors de la soutenance.

J'adresse également mes sincères remerciements à Messieurs Didier Boldo et Arnaud Le Bris du laboratoire MATIS de l'Institut Géographique National, pour leur aide considérable sur la partie classification d'image de ce travail. Les résultats obtenus n'auraient pu être atteints sans leur implication, leur disponibilité et la patience qu'ils ont déployé à former la chimiste que je suis à ces outils très spécifiques.

Ce travail a présenté un volet expérimental important. Je suis donc très reconnaissante à la cellule technique du

CEREVE pour son aide tout au long de cette thèse.
Un grand merci à Monsieur Mohamed Saad, pour son aide sur le terrain… je n'ai pas charrié seule les 12000 litres d'eaux de ruissellement collectés ! Il a largement contribué au bon déroulement des échantillonnages. Merci également pour son aide précieuse au labo et son soutien dans les phases pénibles de vaisselles et de contaminations parfois inexpliquées de l'ICP-AES.
Mille mercis aussi à Mademoiselle Catherine Lorgeoux, même si nous n'avons que très peu été amenées à travailler ensemble… Merci pour son amitié et son soutien au quotidien lors de la phase de rédaction. Elle restera pour moi la déesse de la LC/MS MS !
Enfin, merci à Monsieur Florent Leroy, arrivé un peu trop tard pour participer complètement aux phases d'échantillonnages… son aide sur le terrain a néanmoins été très appréciable (et appréciée !), lors des dernières expérimentations menées dans le cadre de ce travail de thèse. Toujours prêt à relever les défis… il est à la fois celui qui parle aux préleveurs, qui soude (avec talent !) les descentes de gouttières en zinc, et tout ça dans la bonne humeur ! Merci pour tout ça, son amitié et son soutien, tout particulièrement lors de la rédaction.

Tous mes remerciements également à l'équipe de l'atelier du CSTB, Madame Catherine Fasquel et Messieurs Franck Sénécal, Pascal Scipion, Daniel Lambert et Philippe Grivel pour leur travail lors de la réalisation des maquettes expérimentales nécessaires à ce travail de thèse.

Un grand merci à Mesdames Catherine Charleux, Annick Piazza et Patricia Caenbergs pour leur soutien et leur aide logistique et administrative.

Je ne saurais oublier mes condisciples doctorants : en commençant par mes compagnons de promo, Sarah Jung et Benoît Pernet-Coudrier… nous nous sommes serrés les coudes et nous avons mené nos thèses à bien !! Un grand merci à vous deux pour tout, et tout particulièrement pour votre amitié et votre présence à chaque moment difficile. Bon vent à vous deux, mais je sais que l'histoire n'est pas terminée !

D'autres doctorants m'ont brillamment ouvert la voie, parmi lesquels Johnny Gaspéri, Laetitia Moulin, Céline Bonhomme… merci à eux pour leur présence et leur amitié, intacte même après leur changement de statut (pour le premier !) ou leur départ du CEREVE (pour les deux dernières !).

Et d'autres suivent…
Adèle Bressy – mieux connue sous le nom de bisounourse rose à pattes blanches – qui a toujours été d'un soutien précieux, qu'elle soit assurée de ma présence et de mon soutien jusqu'à la fin de sa thèse ! Je vais essayer (mais ce n'est pas gagné…) de soigner ma « bisounours attitude ».
Mais aussi Céline Lacour, Anne Belbéoc'h, Sally Zgheib (qui a partagé mon bureau durant plusieurs mois), Emilie Rioust, Guido Petrucci, Antoine Van de Voorde, Claire Boussard… et tous les autres, parmi lesquels Théodore Koffi Yao, qui a fait le plus gros du travail et rejoindra très rapidement le club des Docteurs!!

Ces 3 années et demi au CEREVE ont également été riches en rencontres de tous types, scientifiques, amicales, et bien souvent les deux à la fois… Les cereviens et cereviennes sont tous extrêmement sympathiques et il me semble difficile de les remercier individuellement… Bruno Tassin, Daniel Thévenot, Régis Moilleron, Gilles Varrault, Brigitte Vinçon-Leite, José-Fréderic Deroubaix, Bruno Lemaire, Françoise Lucas, Martin Seidl, Jean-Claude Deutsch… ; un grand merci à vous tous ! Et aux autres que je n'ai pas cités…

Enfin, je pense à ma famille et tout particulièrement à mes parents – sans qui je n'aurais pu mener ces longues études – pour leur présence permanente à mes côtés et pour leur certitude jamais entamée que j'allais mener ce projet à bien ; ma sœur – toujours présente elle aussi – pour ses encouragements constants ; et mes beaux-parents, qui m'ont quelquefois « prêté » leur véranda pour que je travaille au soleil (quand celui-ci voulait bien se montrer !).

Et bien sûr, un immense merci à Damien, pour son soutien inconditionnel, sa présence quotidienne, sa participation active à la relecture du manuscrit, ses petits plats savoureux et son amour tout simplement…

A vous tous, un grand merci !

Résumé

Ce travail de thèse a visé le développement d'un outil d'évaluation des flux métalliques annuels émis par les matériaux de couvertures à l'échelle d'un bassin versant, dans le contexte architectural et météorologique de l'Île-de-France. La méthodologie mise en place pour tendre vers ce but repose sur (1) l'évaluation des émissions annuelles de métaux par différents matériaux métalliques de couverture classiquement utilisés dans la région grâce à une approche expérimentale sur bancs d'essais, (2) l'établissement d'un cadre méthodologique pour la modélisation des flux métalliques émis à l'échelle annuelle par les toitures d'un bassin versant qui se base d'une part sur la modélisation des émissions métalliques par les matériaux à différentes échelles spatiales et temporelles (en fonction de la pluviométrie, de la géométrie du toit…) à partir des données obtenues sur les bancs d'essais, et d'autre part sur la quantification des surfaces métalliques des toitures d'un bassin versant.

La première partie du travail a donc consisté à développer et à exploiter, sur deux sites différents, des bancs d'essais expérimentaux d'1/2 m², testant 12 matériaux métalliques issus de 5 familles (zinc, cuivre, plomb acier, aluminium), sous différentes mises en œuvre (panneaux, gouttières, crochets de fixation). 13 espèces métalliques ont été quantifiées dans les eaux de ruissellement collectées ce qui a permis (1) d'acquérir une importante base de données de taux de ruissellement annuels par les différents matériaux, mettant en évidence que les taux de ruissellement annuels obtenus peuvent être assez importants, de l'ordre de plusieurs grammes par m² et par an pour les éléments constitutifs des matériaux, (2) de hiérarchiser ces matériaux en fonction de leur potentiel polluant, à travers la définition d'un indice de contamination métallique se basant sur les émissions de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn et permettant de tenir compte des différences de toxicité des métaux.
Une modélisation des émissions métalliques par les matériaux à différentes échelles de temps a été réalisée, conduisant à la conclusion que la hauteur de pluie, ainsi que la durée d'exposition sont des paramètres fondamentaux. Il est apparu que la hauteur de pluie seule est suffisante pour modéliser les émissions métalliques par les matériaux à des échelles de temps longues mais ne suffit pas à modéliser ces émissions sur quelques semaines. Un modèle plus complexe, basé sur une hypothèse d'accumulation / dissolution de produits de corrosion à la surface des matériaux donne des résultats satisfaisant à ces échelles de temps plus courtes.
L'extrapolation spatiale des résultats de ruissellement obtenus sur les bancs d'essais s'est basé sur d'autres expérimentations, d'abord sur bancs d'essais conduisant à la conclusion que la longueur d'écoulement n'a pas d'influence sur la masse de métal entraînée dans le ruissellement, qui peut être calculée à partir de la hauteur de pluie, de la surface projetée et de l'inclinaison du panneau (qui s'avère négligeable quand elle est inférieure à 50°); puis à l'échelle de toits réels pour une étape de validation.

Dans la seconde partie de ce travail, la quantification des surfaces de rampants à l'échelle d'un bassin versant a été effectuée grâce à un outil de classification d'image basé sur l'analyse de la radiométrie des matériaux à partir d'une photo aérienne. Les résultats obtenus sont encourageants, avec environ 75 à 80% des toits qui bien classés à l'issue de la classification. Les principales erreurs reposent sur des confusions de l'outil entre des matériaux de radiométries voisines (ardoise / zinc par exemple, qui peuvent être proches en fonction du degré d'ensoleillement). Un travail exploratoire a été mené pour la prise en compte des éléments singuliers – généralement en métal – des toitures, à partir de l'utilisation des documents techniques unifiés. L'évaluation des surfaces métalliques concernées s'est avérée délicate à mettre en œuvre de façon automatique du fait de la petite dimension de ces éléments, non visibles sur une photo aérienne.

Mots clés : toitures métalliques, eaux de ruissellement, zinc, plomb, cuivre, aluminium, aciers, taux de ruissellement, modélisation, classification d'image.

Abstract

This thesis aimed to develop a tool for the evaluation of annual metallic flows emitted from roofing materials at the scale of a watershed in the architectural and meteorological context of Paris conurbation. The methodology used in this work is based on (1) the assessment of annual metallic emissions from different metallic materials typically used for roofing in the region considered through an experimental test bed, (2) the establishment of a methodological framework for modelling the metallic flow emitted from the roofs of catchment area, which is based both on the modelling of metal emissions from the materials at different spatial and temporal scales (depending on rainfall, geometry of the roof ...) from data obtained on the test bed, and on the quantification of metallic surface areas of roofs in the catchment area.

The first part of the work has been based on the exploitation of experimental test beds of 1 / 2 m², testing 12 metallic materials from 5 families (zinc, copper, lead, steel, aluminium) in various implemented (panels, gutters, fixing brackets, exposed on two different sites. 13 metallic species were quantified in the collected runoff which allowed (1) to acquire a large database of annual runoff rates by different materials, highlighting that the annual runoff rates obtained can be fairly important, with an order of magnitude of several grams per square meter per year for the constitutive elements of materials, (2)to classify these materials according to their polluting potential, through the definition of an index of metal contamination taking into consideration the emissions of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn and the differences in toxicity of metals.
A modelling of metal emissions from the materials at different time scales has been conducted, leading to the conclusion that the rainfall quantity and the duration of exposure are fundamental parameters. It appeared that the rainfall value is sufficient to model metallic emission from materials for long time scales but not enough to model these emissions on a few weeks period. A more complex model, based on an assumption of accumulation / dissolution of corrosion products on the surface of the material gives satisfactory results for these time-scales periods.
The spatial extrapolation of results obtained on the test bed scale was based on other experiments, first on test beds, leading to the conclusion that the length of flow has no influence on the mass of metal entrained in the runoff, which can be calculated from the rainfall quantity, the projected area and inclination of the panel (which is negligible when it is below 50 °), and then at the real roof scale for a validation step.

In the second part of this work, quantification of surface areas of roofs at the scale of the catchment was conducted using a classification tool image analysis based on the radiometry of materials. The results are encouraging, with about 75 to 80% of roofs ranked on the basis of classification. The main errors are due to confusions between materials presenting nearby radiometry (slate / zinc, for example, which can be close depending on the amount of sunshine). Exploratory work was conducted for the consideration of singular elements - usually realized in metal -, from the use of unified technical documents. The evaluation of metal surfaces concerned has proved difficult to implement in an automatic way because of the small size of these elements, not visible on an aerial photo.

Keywords: metal roofing, runoff, zinc, lead, copper, aluminium, steel, runoff rate, modelling, image classification.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 29

I. Les toitures métalliques à Paris – Repères historiques 31

I.1. De Lutèce au Paris du XVIII^{ème} siècle : de la *tégula* à une toiture plus réglementée 31

I.2. La métamorphose de Paris : de la rigueur Haussmannienne à la souplesse toute relative du début du XX^{ème} siècle 31

I.3. Les XX^{ème} et XXI^{ème} : entre modernité et préservation du paysage urbain 33

II. La pollution métallique des eaux pluviales urbaines 33

II.1. Les Rejets Urbains de Temps de Pluie 33

II.2. Les sources de métaux dans les RUTP 34

II.3. Le contexte réglementaire actuel 35

III. Cadre de la thèse 35

III.1. Le programme de recherche OPUR 35

III.2. Le projet TOITEAU 36

IV. Objectifs de la thèse et plan du document 37

PARTIE 1. 39

CONTAMINATION METALLIQUE DES EAUX DE RUISSELLEMENT DE TOITURE : CONTEXTE, ENJEUX ET ETAT DES CONNAISSANCES 39

CHAPITRE 1.1. CONTAMINATION METALLIQUE DES EAUX URBAINES 41

I. Les métaux dans tous leurs états… 41

I.1. Les « métaux lourds » et les « éléments traces métalliques » 41

I.2. Toxicité des métaux 41

II. Circulation et sources des métaux au sein d'une agglomération, par temps sec et temps de pluie 42

II.1. Circulation et sources des métaux véhiculés dans les eaux de ruissellement 42

II.2. Les sources 43

II.2.1. Sources naturelles 43

II.2.2. Sources anthropiques 45

II.3. Le transport par les eaux de ruissellement 47

III. Caractérisation des métaux dans les eaux de ruissellement urbaines 48

III.1. Les toitures 48

III.1.1. Concentrations émises en fonction du type de toiture 48

III.1.2. Répartition entre les phases dissoute et particulaire 50

III.2. Les chaussées 51
III.3. Contribution de chaque source au ruissellement total 52
IV. Apports en rivière : quels impacts ? 52
IV.1. Cadre réglementaire 52
IV.2. Les apports métalliques en Seine 53
IV.2.1. Flux métalliques annuels déversés en Seine 53
IV.2.2. Niveaux de concentrations en métaux : Amont / Aval de Paris 54
IV.2.3. Enrichissement des sédiments en métaux 55
IV.3. Impacts des eaux de ruissellement de toitures sur les organismes aquatiques 55
IV.3.1. Quelques notions importantes 55
IV.3.2. Ruissellement de toiture : quelle spéciation des espèces métalliques ? 57
IV.3.3. Bilan des études écotoxicologiques menées sur les eaux de ruissellement de toitures 58
IV.3.4. Conclusions 59
CHAPITRE 1.2. CORROSION ET LESSIVAGE DES MATERIAUX DE TOITURES 63
I. Utilisation des matériaux métalliques en couverture 63
I.1. Généralités sur les toitures 63
I.2. L'utilisation des matériaux : étude de marché 64
I.2.1. Quels types de matériaux ? 64
I.2.2. Le marché des matériaux de couverture 64
I.3. Caractéristiques des matériaux métalliques de couverture 68
I.3.1. Composition des matériaux 69
I.3.2. Mise en œuvre 70
I.3.3. Coût et durée de vie 72
II. La corrosion atmosphérique 72
II.1. Définitions générales 72
II.1.1. Qu'est ce que la corrosion ? 72
II.1.2. La corrosion atmosphérique 74
II.2. Le contexte urbain : une atmosphère corrosive complexe 74
II.2.1. La ville : une concentration d'hommes et d'activités qui favorise la production de polluants 75
II.2.2. Quels polluants atmosphériques ? 75
II.2.3. Evolution des niveaux de contamination en Ile de France 76
II.3. Quelles solutions pour prévenir la corrosion atmosphérique? 77
III. Corrosion des matériaux de couverture : quels comportements ? 78
III.1. Evolutions des matériaux de couvertures soumis à la corrosion atmosphérique 78
III.1.1. Méthodes d'évaluation des processus de corrosion 78
III.1.2. Le zinc 79

III.1.3. Le cuivre 82
III.1.4. Le plomb 84
III.1.5. L'aluminium 85
III.1.6. Les aciers 86
III.2. Taux de corrosion mesurés 87
III.2.1. Des conditions d'exposition codifiées 87
III.2.2. Synthèse des données de corrosion des matériaux de toitures 87
IV. Le ruissellement sur les matériaux de couverture : mécanismes et processus 89
IV.1. Qu'est-ce que le ruissellement ? 89
IV.1.1. Définition 89
IV.1.2. Evaluation du ruissellement 89
IV.2. Quels processus et paramètres importants ? 90
IV.2.1. Evolution des taux de ruissellement dans le temps 90
IV.2.2. Caractéristiques du matériau 90
IV.2.3. Caractéristiques d'exposition 92
IV.3. Variabilité temporelle des taux de ruissellement 96
IV.3.1. A l'échelle évènementielle 96
IV.3.2. A l'échelle annuelle 98
IV.4. Conclusions 98
IV.5. Synthèse des données de ruissellement des matériaux de toitures 99
CONCLUSIONS DE LA PARTIE 1 105
PARTIE 2. 109
EMISSION DE METAUX PAR DIFFERENTS MATERIAUX DE TOITURES : APPROCHE EXPERIMENTALE SUR BANCS D'ESSAIS 109
CHAPITRE 2.1. TRAVAIL SUR BANCS D'ESSAIS : POURQUOI ET COMMENT ? 111
I. TOITEAU – Quels besoins ? 111
II. Des bancs d'essais : une solution pratique pour tester plusieurs matériaux simultanément 111
III. Conception des bancs d'essais 112
III.1. Rappel de l'objectif du dispositif expérimental 112
III.2. Choix des sites d'études 113
III.2.1. Description 113
III.2.2. Quels équipements ? 113
III.3. Conception des maquettes 115
III.3.1. Paramètres liés au matériau 115

III.3.2. Paramètres liés aux conditions d'exposition ... 117
III.3.3. Répartition des maquettes entre les deux sites ... 119

CHAPITRE 2.2. PROTOCOLES ET METHODES EXPERIMENTALES ... 123
I. Evaluation des taux de ruissellement ... 123
I.1. Conditionnement du matériel utilisé ... 123
I.1.1. Préparation et conditionnement du matériel ... 123
I.1.2. Conditionnement des bidons de collecte : traitement particulier ... 124
I.2. Echantillonnage ... 126
I.2.1. Description de la procédure d'échantillonnage ... 126
I.2.2. Optimisation des étapes ... 127
I.3. Traitement et analyse de l'échantillon ... 128
I.3.1. Fraction analysée ... 128
I.3.2. Préparation à l'analyse ... 129
I.3.3. Protocole analytique ... 129
I.4. De la concentration aux flux annuels émis ... 133
I.5. Incertitudes ... 133
I.5.1. Incertitude sur les volumes collectés ... 134
I.5.2. Incertitude sur la mesure des concentrations ... 134
I.5.3. Incertitudes sur le calcul des flux annuels ... 137
I.5.4. Conclusions ... 137
II. Caractérisation de l'eau de pluie recueillie ... 138
II.1. Mesure du pH ... 138
II.2. Mesure des concentrations ioniques ... 139
II.2.1. Principe et matériel utilisé ... 139
II.2.2. Préparation et analyse ... 139
III. Observation microscopique des matériaux ... 140
III.1. Stratégie d'observation ... 140
III.2. Techniques employées ... 140
III.2.1. Mesures de la couleur des matériaux ... 140
III.2.2. Mesures de la rugosité des matériaux ... 141
III.2.3. Analyses élémentaires en spectrométrie de fluorescence X ... 141
III.2.4. Observations en microscopie optique ... 142
III.2.5. Observations en microscopie électronique à balayage ... 142

CHAPITRE 2.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS ... 145
I. Caractérisation des conditions d'exposition ... 145

I.1. Périodes d'exposition 145
I.2. Données pluviométriques 146
I.2.1. Hauteurs de pluies mesurées 146
I.2.2. Variabilités inter-périodes 147
I.2.3. Evaluation d'autres paramètres liés à la pluie 148
I.2.4. pH et composition ionique de l'eau de pluie 149
I.3. Pollution atmosphérique 150
I.3.1. Contamination globale 150
I.3.2. Evolutions au cours de la période d'exposition 151
I.4. Mesure des retombées atmosphériques 152
I.4.1. En savoir plus sur les retombées atmosphériques 152
I.4.2. Collecte des retombées et évaluation des flux 153
I.4.3. Niveaux de retombées atmosphériques mesurés 154
II. Flux émis à l'échelle annuelle par les matériaux testés 156
II.1. Espèces émises et niveaux de concentration 156
II.1.1. Quelles espèces émises par quel matériau ? 156
II.2.2. Niveaux de concentrations 158
II.2. Flux annuels émis par famille de matériau 161
II.2.1. Tableaux de synthèse des flux mesurés 162
II.2.2. Comparaison entre les 2 sites d'exposition 163
II.2.3. Cas des matériaux non en zinc 164
II.2.4. Cas des matériaux en zinc 167
III. Hiérarchisation des matériaux en fonction de leur potentiel polluant 172
III.1. Quels critères de classement? 172
III.1.1. Les espèces métalliques retenues 172
III.1.2. Les valeurs seuils considérées 173
III.1.3. L'indice de contamination métallique 174
III.2. Emissions des espèces métalliques utilisées comme critères : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn 174
III.2.1. Emissions de cadmium 175
III.2.2. Emissions de nickel 176
III.2.3. Emissions de plomb 176
III.2.4. Emissions de cuivre 177
III.2.5. Emissions de zinc 178
III.3. Classification des matériaux 178
III.3.1. Comparaison des concentrations moyennes annuelles mesurées aux valeurs seuils des différentes réglementations 178

III.3.2. Valeurs des ICM et hiérarchisation des matériaux 180
III.3.3. Conclusions 182
IV. Variabilité temporelle des flux : analyse des facteurs explicatifs 183
IV.1. Analyse des corrélations entre les paramètres d'exposition et les émissions observées 183
IV.1.1. Relations entre les différents paramètres testés 183
IV.1.2. Relations entre les taux de ruissellement et les paramètres explicatifs possibles 184
IV.2. Modélisation des flux de métaux émis 186
IV.2.1. Evolution des flux dans le temps 187
IV.2.2. Modélisation inter-période des émissions 191
IV.2.3. Comparaison des performances des modèles 197
IV.2.4. Conclusions 198
V. Analyse microscopique des matériaux 199
V.1. Analyse élémentaire de la composition des surfaces de matériaux 199
V.2. Evolution des surfaces des matériaux induite par l'exposition 201
V.2.1. Couleur 201
V.2.2. Rugosité 203
V.3. Observations plus fines des surfaces 204
V.3.1. Microscopie optique 204
V.3.2. Microscopie à balayage et analyse EDS 206
V.3.3. Conclusions 211
V.4. Zoom sur les différents zincs 211
V.4.1. Observation des surfaces 211
V.4.2. Spectres EDS 212
V.5. Zoom sur les matériaux en plomb 213
V.5.1. Plomb neuf 213
V.5.2. Plomb ancien 215
V.6. Conclusions 216
V.6.1. Des informations intéressantes, accessibles uniquement par observation des matériaux 216
V.6.2. Quelques limites et perspectives 216
CONCLUSIONS DE LA PARTIE 2 219
PARTIE 3. 225
DE L'ECHELLE DU BANC D'ESSAI A CELLE DU BASSIN VERSANT 225
CHAPITRE 3.1. QUEL MODELE ? 227
I. Les enjeux 227
II. Estimations de flux polluants à grande échelle : ce qui existe 227

II.1. SEWSYS 227
II.1.1. Description et résultats obtenus 227
II.1.2. Limites 228
II.2. Evaluation des émissions de zinc à l'échelle de Paris 229
III. Modèle développé dans ce travail 229
III.1. Comment transposer les taux de ruissellement estimés sur les bancs d'essais à une échelle plus importante ? 230
III.2. Comment identifier et quantifier les surfaces métalliques des toits ? 230
CHAPITRE 3.2. INFLUENCE DE L'INCLINAISON ET DE LA LONGUEUR DE RUISSELLEMENT SUR LES FLUX METALLIQUES EMIS 233
I. De la nécessité de vérifier l'influence de certains paramètres sur les flux métalliques émis par les matériaux 233
II. Premières expérimentations – premières questions 234
II.1. Dispositifs expérimentaux mis en place 234
II.2. Premiers résultats – premières questions 235
II.2.1. Effet de l'inclinaison : les pyramides 235
II.2.2. Effet de forme : carré versus rectangle 237
II.3. Un « effet de longueur » du panneau suspecté 238
III. Effet de la longueur d'écoulement 239
III.1. Dispositif expérimental – Flûte de Pan 239
III.2. Résultats obtenus 240
III.2.1. Concentrations 240
III.2.2. Masses de zinc récupérées 241
III.2.3. Flux mesuré 242
III.3. Conclusions 242
IV. Prise en compte de l'influence de l'inclinaison 242
IV.1. Dans le cas général 242
IV.2. Caractérisation de la fonction f (1 / cos(θ)) 243
IV.3. Application du modèle trouvé aux autres séries de données 244
IV.4. Conclusions sur la transposition des émissions de zinc à des échelles spatiales plus importantes 245
V. Validation à l'échelle de toits réels 246
V.1. Dispositif expérimental mis en place 246
V.2. Description des toits équipés 247
V.2.1. Toit B1 – CSTB de Champs-sur-Marne 247
V.2.2. Ecole Pablo Picasso - Champs-sur-Marne 248

V.3. Périodes d'expositions 248
V.4. Résultats 249
V.4.1. Emissions par les toits réels 249
V.4.2. Comparaison avec les masses estimées utilisant les données des bancs d'essais 249
V.4.3. Conclusion 252
VI. Application à la parcelle 253
VI.1. Description de la parcelle étudiée 253
VI.2. Echantillonnage : stratégie et dispositifs 254
VI.2.1. Pluviométrie et retombées atmosphériques 254
VI.2.2. Prélèvements des eaux de ruissellement de la parcelle 254
VI.2.3. Mesure de débit 255
VI.3. Evènements échantillonnés 255
VI.4. Masses de zinc émises lors des séquences échantillonnées 256
VI.4.1. Méthode de calcul 256
VI.4.2. Masses de zinc émises par la parcelle 257
VI.5. Modélisation des émissions 258
VI.5.1. En cumulé sur l'ensemble de la période 258
VI.5.2. Séquence par séquence 258
VI.5.3. Conclusions 261
CHAPITRE 3.3. QUANTIFICATION DES SURFACES EMETTRICES A L'ECHELLE DU BASSIN VERSANT 265
I. Identification et quantification des surfaces de rampant 265
I.1. Support de travail : les ortho-images 265
I.2. Délimitation des surfaces de rampant 266
I.2.1. Méthode 266
I.2.2. Limites et biais 266
I.3. Classification et quantification des surfaces de rampants 269
I.3.1. Premiers essais avec Erdas 269
I.3.2. Tests de l'outil de classification AVET 272
I.4. Conclusions sur les possibilités d'identification et de quantification semi-automatique des matériaux de rampant 285
II. Identification et quantification des surfaces d'éléments singuliers 286
II.1. De la nécessité de prendre en compte les éléments singuliers 286
II.2. Les Documents Techniques Unifiés 287
II.2.1. Qu'est-ce qu'un DTU ? 287
II.2.2. L'intérêt d'utiliser les DTU pour évaluer les surfaces métalliques des éléments singuliers 289

II.3. Surfaces de métal par mètre linéaire d'élément singulier : synthèse des informations fournies par les DTU 289
II.3.1. Cas des toitures métalliques 289
II.3.2. Cas des toitures en ardoises 291
II.3.3. Cas des toitures en tuiles 292
II.3.4. Exemple d'application pour un toit théorique 293
II.4. Les chaînons manquants pour une évaluation systématique des surfaces d'éléments singuliers 294
II.4.1. Le champ d'application des DTU 294
II.4.2. L'évaluation des mètres linéaires d'éléments singuliers 294
III. Estimations des surfaces métalliques de 3 bâtiments sur un petit bassin versant urbain 295
III.1. Utilisation d'AVET 295
III.2. Estimation manuelle 297
III.3. Comparaison des 2 estimations 298
IV. Ce qu'il faut retenir 299
CONCLUSIONS DE LA PARTIE 3 303
CONCLUSION GENERALE 309
I. Synthèse des résultats de ce travail de thèse 311
I.1. Rappel des objectifs et du cadre méthodologique 311
I.1.1. Objectifs 311
I.1.2. Méthodologie mise en place 311
I.2. Emissions des matériaux 312
I.2.1. Taux de ruissellement annuels 312
I.2.2. Hiérarchisation des matériaux 313
I.3. Modélisation des émissions à différentes échelles de temps et d'espace 313
I.3.1. Analyse des paramètres et modélisation des émissions à différentes échelles de temps 313
I.3.2. Du banc d'essai au toit : effet de la longueur d'écoulement et de l'inclinaison 314
I.4. Quantification des surfaces métalliques des toitures à l'échelle d'un bassin versant 314
I.4.1. Les rampants 314
I.4.2. Les éléments singuliers 315
II. Perspectives 315
II.1. Pour aller plus loin en terme de modélisation des émissions de métaux à l'échelle d'un bassin versant 315
II.1.1. Travail sur les taux de ruissellement à appliquer 315

II.1.2. Quantification des surfaces métalliques des toits 316
II.1.3. Validation du modèle à l'échelle d'un bassin versant 316
II.2. Perspectives de recherche 317
II.2.1. Quels impacts des métaux émis par les toitures ? 317
II.2.2. Réduction des émissions par les toitures 318
II.2.3. Quelles autres émissions par les matériaux de toitures ? 318
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 321
ANNEXES 335

Liste des figures

Figure 1 : Tableau de la classification périodique des éléments de Mendeleïev 42

Figure 2 : Schéma simplifié des flux de métaux au niveau d'une agglomération. 43

Figure 3 : Emissions de Zinc, Cadmium, Cuivre et Plomb (en µg.L^{-1}) par les 11 toitures parisiennes étudiées par (Gromaire-Mertz, 1998) 49

Figure 4 : Les points singuliers sur une toiture 63

Figure 5 : Marché des petits et grands éléments de couverture : répartition du marché et type d'usage (en millions de m^2) 65

Figure 6 : Marché des petits éléments de couverture (en millions de m^2) 65

Figure 7 : Marché des grands éléments de couverture (en millions de m^2) 66

Figure 8 : Utilisation des différentes familles de matériaux de couverture, en Ile-de-France et dans le quartier du Marais. 68

Figure 9 : Réalisation d'une toiture à tasseau : description de la technique (gauche), toit terminé (droite) 71

Figure 10 : Réalisation d'une toiture à joints debout : description de la technique (gauche), toit terminé (droite) 71

Figure 11 : Rive débordante réalisée en métal dans le cas d'un toit en tuile canal 72

Figure 12 : Echelle de prix des matériaux métalliques 72

Figure 13 : Durée de vie des matériaux métalliques 72

Figure 14: Echelle galvanique des matériaux usuels 78

Figure 15 : Formation des produits de corrosion du zinc 82

Figure 16 : Formation des produits de corrosion du cuivre 84

Figure 17 : Formation des produits de corrosion du plomb. 84

Figure 18 : Taux de corrosion mesurés pour différents matériaux, en relation avec le niveau en ions Cl^- (à gauche) et le niveau de SO_2 dans l'atmosphère (à droite) 88

Figure 19 : Evolutions des taux de corrosion du Zinc et du Cuivre dans le temps, dans différents contextes 88

Figure 20 : Localisations des phénomènes de corrosion et de ruissellement 89

Figure 21 : Taux de ruissellement de différents matériaux à base de Zinc 90

Figure 22 : Taux de ruissellement du zinc en fonction de l'âge des matériaux, sur 3 sites d'exposition différents 91

Figure 23 : Masse cumulée ruisselée pour le cuivre (à gauche) et pour le zinc (à droite) , en fonction de la durée d'exposition (He *et al.*, 2001a) 92

Figure 24 : Transposition $S_{mat} \rightarrow S_{proj.}$ 95

Figure 25 : Relation empirique entre taux de ruissellement du zinc et niveau de SO_2 96

Figure 26 : Concentration en cuivre dans les eaux de ruissellement au cours de l'évènement (essai réalisé en laboratoire sur des panneaux précédemment exposés dans différents types de contextes atmosphériques) (He *et al.*, 2001b) 97

Figure 27 : Evolution des taux de corrosion (carrés) et de ruissellement (losange) du zinc au cours des 7 premières années d exposition (He, 2002) 98

Figure 28 : Taux de ruissellement du zinc (à gauche) et du cuivre (à droite) en fonction du taux de SO_2 atmosphérique, synthèse des données bibliographiques 101

Figure 29 : Relation entre la quantité de pluie précipitée et le taux de ruissellement du zinc et du cuivre 101

Figure 30 : Pluviomètre à Créteil 114

Figure 31 : Echantillonneurs passifs 115

Figure 32 : Photos des différents types de maquettes exposées, de gauche à droite : panneau, gouttière, crochets de fixation 119

Figure 33 : Vue générale du dispositif expérimental, site de Champs-sur-Marne 120

Figure 34 : Vue générale du dispositif expérimental, site de Créteil 121

Figure 35 : Procédure d'échantillonnage, 1 : pesée des bidons, 2 : acidification, 3 : homogénéisation, 4 : échantillonnage 127

Figure 36 : Schéma général de la technique d'ICP-AES 130

Figure 37 : Excitation des éléments : de la solution à l'atomisation 130

Figure 38 : Photographie de l'ICP-AES Vista MPX Varian, utilisé pour les analyses de métaux 131

Figure 39 : Hauteurs de précipitation, par période 147

Figure 40 : Répartition mensuelle de la pluviométrie, pour 2007 et en moyenne dur les 10 dernières années. Paris-Montsouris 148

Figure 41 : Niveau de SO_2 atmosphérique, variations inter-période 151

Figure 42 : Niveau de NO_2 atmosphérique, variations inter-période 151

Figure 43 : Niveau de O_3 atmosphérique, variations inter-période 152

Figure 44 : Banc référence en plexiglas, Champs. 154

Figure 45 : Représentation sous forme de boites à moustaches des concentrations en zinc (en $\mu g.L^{-1}$), pour les différents matériaux testés, à Créteil 160

Figure 46 : Profils des émissions annuelles des matériaux en plomb neuf (à gauche), en plomb ancien (à droite) 165

Figure 47 : Profils des émissions annuelles du zinc neuf, de l'anthra-zinc, du zinc ancien et de l'acier galvanisé, pour chacun des deux sites 168

Figure 48 : Taux de ruissellement de Zinc des panneaux à base de zinc 170

Figure 49 : Flux annuels de cadmium émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite) 175

Figure 50 : Flux annuels de nickel émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite) 176

Figure 51 : Flux annuels de plomb émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite) 177

Figure 52 : Flux annuels de cuivre émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite) 178

Figure 53 : Flux annuels de Zinc émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et

sous forme de gouttières (à droite) 178

Figure 54 : Quantité cumulée de zinc recueilli dans les eaux de ruissellement pour les trois matériaux en zinc testés, en fonction de la durée d'exposition 187

Figure 55 : Quantité cumulée de zinc recueilli dans les eaux de ruissellement pour les trois matériaux en zinc testés en fonction de la hauteur de pluie précipitée 188

Figure 56 : Taux de ruissellement en zinc des matériaux en zinc, pour chacune des périodes d'exposition en lien avec la hauteur de pluie correspondante, site de Créteil 189

Figure 57 : Evolution des taux de ruissellement en zinc (non normalisés – à gauche ; puis normalisés par rapport à H – à droite) au cours de l'exposition. Cas du zinc neuf et de l'anthra-zinc sur le site de Créteil. 190

Figure 58 : Evolutions des concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) de Cu par les matériaux en cuivre sur chacun des deux sites– Cuivre neuf à gauche, Cuivre ancien à droite 190

Figure 59 : Evolutions des concentrations de Pb (en $\mu g.L^{-1}$) par les matériaux en plomb sur chacun des deux sites – Plomb neuf à gauche, Plomb ancien à droite 191

Figure 60 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 1 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil 192

Figure 61 : Taux de ruissellement en zinc en fonction du flux de pluie correspondant. Matériaux neufs en zinc, Créteil. 193

Figure 62 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 2 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil 194

Figure 63 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 3 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil 195

Figure 64 : Spectre de fluorescence X obtenu pour l'anthra-zinc 200

Figure 65 : Aspects des surfaces des matériaux : comparaison entre avant et après exposition 202

Figure 66 : Evolutions de la rugosité des matériaux pendant leur exposition 203

Figure 67 : Zinc naturel. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8) 204

Figure 68 : Acier inoxydable. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8) 205

Figure 69 : Acier galvanisé prépeint. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8) 205

Figure 70 : Zinc neuf, coupes observées en microscopie optique, avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite) 206

Figure 71 : Après exposition : coupe d'acier inoxydable (à gauche), coupe d'acier galvanisé prépeint (à droite) 206

Figure 72 : Zinc neuf avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite). Echantillons métallisés, SEI (x400) 207

Figure 73 : Acier inoxydable avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite). Echantillons métallisés, SEI, x140 207

Figure 74 : Spectres EDS du zinc naturel : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage

(au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)..... 208

Figure 75 : Spectres EDS de l'acier inoxydable : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage (au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)..... 209

Figure 76 : Spectres EDS de l'acier galvanisé prépeint : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage (au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)..... 209

Figure 77 : Observation de la patine du zinc ancien au MEB, en BEI (à gauche) et en SEI (à droite), x 140 210

Figure 78 : Spectres EDS pour le zinc ancien après exposition, sans nettoyage (au dessus), avec nettoyage (en dessous)..... 211

Figure 79 : Observation au MEB des surfaces du zinc naturel (à gauche), de l'anthra-zinc (au centre) et du quartz-zinc (à droite), SEI, x400..... 211

Figure 80 : Observation au MEB de la surface de l'anthra zinc après l'exposition de 14 mois, SEI, x400 212

Figure 81 : Spectres EDS du zinc naturel (en haut), de l'anthra-zinc (au centre) et du quartz-zinc (en bas), avant exposition..... 212

Figure 82 : Spectre EDS de l'anthra-zinc, après exposition..... 213

Figure 83 : Spectres de fluorescence X du plomb neuf, avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite) 213

Figure 84 : Spectres EDS du plomb neuf, avant exposition (en haut) et après exposition (en bas)..... 214

Figure 85 : Observation au MEB de la surface du plomb neuf, après l'exposition de 14 mois, SEI, x150 214

Figure 86 : Analyses de surface du plomb ancien – en fluorescence X (en haut), en EDS (en bas) 215

Figure 87 : Espèces émises par les différents panneaux, classés selon la hiérarchisation établie par cette étude..... 220

Figure 88: Espèces émises par les différentes gouttières, classées selon la hiérarchisation établie par cette étude..... 221

Figure 89 : Schéma de principe du modèle à créer à l'échelle du bassin versant..... 230

Figure 90 : Photographie du carré et des pyramides en zinc naturel neuf..... 234

Figure 91 : Evolution des concentrations de zinc mesurées dans les eaux de ruissellement des pyramides et du carré, au cours de la période d'exposition 236

Figure 92 : Division des surfaces du rectangle et du carré 238

Figure 93 : Photographie du dispositif « flûte de pan »..... 239

Figure 94 : Concentrations recueillies en fonction de la longueur d'écoulement du panneau et de la période d'exposition 240

Figure 95 : Concentrations de zinc recueillies en fonction du rapport T/H..... 241

Figure 96 : Masses de zinc (en mg) recueillies (avec écart de confiance à 95%) et flux annuel calculé sur chaque banc, en fonction de la longueur d'écoulement..... 241

Figure 97 : Représentation du calage du modèle à partir des données des bancs pyramidaux 244

Figure 98 : Application du modèle à l'ensemble des maquettes en zinc naturel 245

Figure 99 : Dispositif de collecte des eaux de ruissellements sur les toits réels..... 246

Figure 100 : Photographie de la face est du bâtiment B1 – CSTB – Champs-sur-Marne 247

Figure 101 : Schéma de la portion de toit équipé à l'école Picasso – Champs-sur-Marne 248

Figure 102 : Vue aérienne (InterAtlas 2005) de la parcelle étudiée 253

Figure 103 : Vue aérienne (InterAtlas 2005) de l'Îlot 2, et des points de mesures 254

Figure 104 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées (en blanc) 259

Figure 105 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées (en blanc) – Modèle calé 260

Figure 106 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées lors des 3 simulations effectuées 261

Figure 107 : Extrait de la BD-Ortho, de la BD-Topo et de la BD-Ortho masquée (Paris) 266

Figure 108 : Conséquence de la prise de vue aérienne : décalage entre image et emprise du bâtiment au sol 267

Figure 109 : Décalage entre l'orthophoto et la BD-Topo (tracé vert) utilisée pour masquer le non-bâti – Photo InterAtlas 2005 267

Figure 110 : Illustration du problème de la non-saisie de certaines petites cours intérieures 268

Figure 111 : Illustration de bâtiments dont l'emprise est caricaturée par la BD-Topo 268

Figure 112 : Illustration du problème d'actualité des données entre BD-Topo et orthophotographie 269

Figure 113 : BD-Ortho du basin versant du Marais, sans traitement (à gauche), après délimitation du bassin et application du masque (à droite) 270

Figure 114 : Classification des toits réalisée par Erdas 271

Figure 115 : Bruitage de la classification des matériaux par Erdas 272

Figure 116 : Processus de classification 273

Figure 117 : Principe de la segmentation pyramidale 274

Figure 118 : Segmentation de l'image en régions de radiométries homogènes – Photo InterAtlas 2005 274

Figure 119 : Chevauchement des distributions de la radiométrie pour certaines classes – Canal intensité 276

Figure 120 : BD-Ortho et images de labels des classifications obtenues avec la méthode ML et du Chi2 278

Figure 121 : MAP – Rouge/log_rg : classification et évaluation de la classification par comparaison avec la vérité terrain (en vert : bien classé, en rouge : mal classé, en gris : pas de donnée témoin, en noir zone : non classée). 279

Figure 122 : BD-Ortho à 50 cm (à gauche), photo aérienne à 20 cm (à droite) 280

Figure 123 : Orthophoto de Noisy-le-Grand (93) – Clos Saint-Vincent et ses environs – Photo InterAtlas 2005 281

Figure 124 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Centre ville 282

Figure 125 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Zone pavillonaire 282

Figure 126 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Grands ensembles 283

Figure 127 : Zones saisies manuellement, utilisées comme vérités terrain 284

Figure 128 : Photographies illustrant l'emploi de métaux pour les éléments singuliers des toitures, avec de gauche à droite et de haut en bas : étanchéités de fenêtres de toit, rive et noue métalliques mises en œuvre sur un chien-assis, rive contre un mur et noue d'évaluation des eaux pluviales sur un toit présentant plusieurs pans, raccords de pénétration de cheminée. 286

Figure 129 : Plan de masse du toit exemple 287

Figure 130 : Ortho image de l'Îlot 2 (InterAtlas 2005), et image de labels obtenue avec AVET (Classification Chi2 / Canaux rg / log_rg) 295

Figure 131 : Schéma de synthèse de la méthodologie suivie 311

Liste des tableaux

Tableau 1 : Flux annuels à l'échelle européenne des émissions métalliques des sources productrices d'énergie (en t.an^{-1}) et taux d'émissions (en g.t^{-1}) de chaque type de combustible. Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001). 45

Tableau 2 : Flux annuels à l'échelle européenne des émissions métalliques des principales sources industrielles (en t.an^{-1}). Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001) 46

Tableau 3 : Flux annuels à l'échelle européenne de métaux émis par les usines d'incinération (en t.an^{-1}). Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001) 47

Tableau 4 : Niveaux de concentrations (en µg.L^{-1}) en métaux dans les eaux de ruissellement de toitures, à l'échelle de l'évènement 48

Tableau 5 : Niveaux de concentration (en µg.l^{-1}) en métaux dans les ruissellements de toitures en fonction du matériau 50

Tableau 6 : Pourcentage (%) de métaux présents sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures 50

Tableau 7 : Niveaux de concentrations (en µg.L^{-1}) en métaux dans les eaux de ruissellement de chaussées, à l'échelle de l'évènement 51

Tableau 8 : Contributions (en %) des différentes eaux de ruissellement à la contamination métallique totale des eaux de ruissellement du bassin du Marais 52

Tableau 9 : Flux métalliques annuels (en t. an^{-}1) déversés en Seine 53

Tableau 10 : Niveaux de concentration en Cd, Cu et Ni en différents points du bassin de la Seine (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007) 54

Tableau 11 : Valeurs des 72h-EC_{50} mesurées en utilisant des eaux de ruissellements issues de différents matériaux en zinc 59

Tableau 12 : Utilisation des matériaux métalliques : comparaison entre la France et la région Ile-de-France, pourcentages par rapport à l'ensemble des matériaux et par rapport aux matériaux métalliques seuls 67

Tableau 13 : Composition des matériaux employés en couverture (en pourcentage massique) 69

Tableau 14 : Evolutions des niveaux de contamination atmosphériques en SO2, NOx et O3 (en µg.m-3) pour l'agglomération parisienne entre 1992 et 2007 (par pas de 5 ans). 77

Tableau 15 : Quels produits de corrosion dans quel type d'atmosphère ? 82

Tableau 16 : Ordres de grandeur des taux de corrosion pour différents matériaux dans 4 contextes différents 87

Tableau 17 : Taux de ruissellement mesurés et recalculés et écarts mesurés entre les deux inclinaisons dans chacun des cas 95

Tableau 18 : Ordre de grandeur des taux de ruissellement dans 4 contextes différents 100

Tableau 19 : Tableau de synthèse des matériaux et types d'usages testés sur chacun des sites (x : Champs-sur-Marne, + :Créteil) 120

Tableau 20 : Composition de l'eau de pluie synthétique dopée utilisée pour la validation du protocole de lavage 125

Tableau 21 : Protocoles de lavages testés 125

Tableau 22 : Performances des protocoles de lavage testés 125

Tableau 23 : Paramètres d'analyse en mode simultané Vista MPX (Varian) 131

Tableau 24 : Limites de détection en µg.L^{-1} de l'ICP-AES 131

Tableau 25 : Comparaison des concentrations (et leurs écarts types) en métaux mesurées et théoriques pour l'échantillon certifié SPS-WW1 (en µg.L^{-1}) 132

Tableau 26 : Incertitude sur les volumes collectés, écarts observés 134

Tableau 27 : Gammes de concentrations rencontrées dans les échantillons 135

Tableau 28 : Incertitudes sur les concentrations mesurées et sur les flux annuels calculés 137

Tableau 29 : Périodes d'exposition 146

Tableau 30 : Précipitations totales durant la période d'exposition et rapportées à une année (en mm) . 146

Tableau 31 : Caractéristiques pluviométriques pour chaque période d'exposition 149

Tableau 32 : Niveaux de pollution mesurés sur la période d'exposition (en µg.m^{-3}) 150

Tableau 33 : Dépôts atmosphériques mesurés en mg. m^{-2} an^{-1} sur chacun des sites d'étude 154

Tableau 34 : Comparaison des valeurs de retombées atmosphériques (en mg. m^{-2} an^{-1}) mesurées à Créteil : retombées totales en 2003, retombées acido-solubles en 2007 156

Tableau 35 : Espèces quantifiées dans les eaux de ruissellement des matériaux testés 156

Tableau 36 : Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations (en µg.L^{-1}) mesurées à Créteil dans les eaux de ruissellement des matériaux mis en œuvre en tant que rampant, apports atmosphériques (1) déduits. (ns = non significatif après soustraction des apports atmosphériques) 158

Tableau 37 : Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations (en µg.L^{-1}) mesurées à Créteil dans les eaux de ruissellement des matériaux mis en œuvre en tant que gouttière, apports atmosphériques (1) déduits. (ns = non significatif après soustraction des apports atmosphériques) 159

Tableau 38 : Comparaison des plages de concentrations (en µg.L^{-1}) en métaux dans les eaux de ruissellement de toiture : rapportées dans la littérature et obtenues lors de cette étude 161

Tableau 39 : Flux annuels émis par les panneaux exposés (en mg.m^{-2} an^{-1}). $1^{ère}$ ligne = Créteil, $2^{ème}$ ligne = Champs 162

Tableau 40 : Flux annuels émis par les crochets de fixation exposés (en mg.m^{-2} an^{-1}). $1^{ère}$ ligne = Créteil, $2^{ème}$ ligne = Champs 162

Tableau 41 : Flux annuels émis par les gouttières exposées (en mg.ml^{-1} an^{-1}). $1^{ère}$ ligne = Créteil, $2^{ème}$ ligne = Champs 163

Tableau 42 : Taux de ruissellement en zinc S_{mat} (exprimés en g.m^{-2} an^{-1} par surface de matériau mis en oeuvre) 171

Tableau 43 : Taux de ruissellement en zinc $S_{proj.}$ (exprimés en g.m^{-2} an^{-1} par surface projetée) 171

Tableau 44 : Comparaison entre les taux de ruissellement expérimentaux moyens annuels et ceux obtenus selon la modélisation utilisant le niveau de SO_2 atmosphérique 172

Tableau 45 : Concentrations maximales (en µg.L^{-1}) admises pour les espèces métalliques considérées, dans les normes choisies 174

Tableau 46 : Concentrations moyennes annuelles (en µg.L^{-1}) dans les eaux de ruissellement des différents matériaux 179

Tableau 47 : ICM calculés pour les panneaux 180

Tableau 48 : ICM calculés pour les gouttières 181

Tableau 49 : Hiérarchisation des matériaux testés, réalisée en utilisant les valeurs seuils du SEQ-Eau 182

Tableau 50 : Matrices de corrélation de Pearson entre les différents paramètres d'exposition évalués, à Créteil et à Champs..... 184

Tableau 51 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les émissions des différents matériaux et les paramètres explicatifs 185

Tableau 52 : Paramètres de corrélation entre masses de métaux recueillies, durée d'exposition et hauteur de pluie, pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre, et chacun des deux sites 188

Tableau 53 : Paramètres de corrélation entre les taux de ruissellement de métaux (en $g.m^{-2}$ an^{-1} ou en $g.ml^{-1}$ an^{-1} (*)) et le flux de pluie correspondant (en mm. an^{-1}) pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre, et chacun des deux sites 193

Tableau 54 : Paramètres d'ajustement du modèle 3, pour tous les matériaux, données de Créteil 196

Tableau 55 : Critères de Nash pour les 3 modèles et l'ensemble des matériaux, sur les 2 sites..... 197

Tableau 56 : Espèces métalliques quantifiées dans le ruissellement (x) et espèces métalliques détectées en fluorescence X (o) 200

Tableau 57 : Variations de couleurs des matériaux pendant leur exposition..... 202

Tableau 58 : Caractéristiques géométriques des pyramides 235

Tableau 59: Flux annuels de zinc mesurés, par rapport à la surface de matériau mise en œuvre et par rapport à la surface projetée 235

Tableau 60 : Caractéristiques géométriques des différents bancs 237

Tableau 61 : Flux annuels de zinc mesurés sur les panneaux en zinc – Carré et rectangulaire..... 238

Tableau 62 : Caractéristiques géométriques des différents bancs de la flûte de pan 239

Tableau 63 : Périodes d'exposition : durées et hauteurs de pluie correspondantes 240

Tableau 64 : Collectes sur les toits réels : périodes de collecte et hauteur de pluies correspondantes . 249

Tableau 65 : Masses métalliques (en g) mesurées pour les toits réels 249

Tableau 66 : Constantes K nécessaires aux évaluations théoriques des émissions des toits réels 250

Tableau 67 : Métrés des éléments métalliques sur les toits réels équipés..... 251

Tableau 68 : Masses métalliques théoriques (en g) émises par les toits réels équipés..... 251

Tableau 69 : Chronique des séquences pluvieuses de mai 2008 à Noisy-le-Grand et séquences échantillonnées (en gras) 256

Tableau 70 : Coefficients de ruissellement sur l'Îlot 2 257

Tableau 71 : Volumes de ruissellement, concentrations et masses de zinc recueillis sur la parcelle étudiée..... 257

Tableau 72 : Emissions de zinc du toit, masses évaluées en utilisant les modèles 1 et 2 d'extrapolation dans le temps et masse mesurée lors des échantillonnages 258

Tableau 73 : Rappel des paramètres d'ajustement du modèle 3, calés pour le zinc naturel exposé à Champs-sur-Marne 259

Tableau 74 : Masses initiales de produits de corrosion disponibles sur le matériau calées dans différentes conditions 260

Tableau 75 : Résultats de la classification : avec le logiciel, et à la main..... 271

Tableau 76 : Résultats obtenus (en %) pour différentes classifications, pour la combinaison de canaux rouge/log_rg 279

Tableau 77 : Résultats obtenus (en %) pour la classification Chi2 et la combinaison de canaux rouge/log_rg, pour la zone entière et les différents tissus urbains rencontrés à Noisy-le-Grand 284

Tableau 78 : Caractéristiques du toit exemple (en ml) 287

Tableau 79 : Liste des DTU relatifs aux toitures utilisés 288

Tableau 80 : Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures métalliques en feuilles (DTU 40.4) .. 290

Tableau 81 : Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures en ardoises (DTU 40.1) 291

Tableau 82 Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures en tuiles (DTU 40.2) 292

Tableau 83 : Surfaces métalliques (en m^2) mises en œuvre sur le toit exemple 293

Tableau 84 : Surfaces projetées (en m²) des rampants, estimées avec AVET sur les 3 bâtiments de l'Îlot 2 296

Tableau 85 : Surfaces projetées des rampants (en m²), estimées manuellement sur les 3 bâtiments de l'Îlot 2 297

Tableau 86 : Linéaires projetés (en ml) des éléments singuliers et surfaces associées (en m^2) pour les bâtiments 2 et 3 298

La pluie, dans la cour où je la regarde tomber, descend à des allures très diverses. Au centre c'est un fin rideau discontinu, une chute implacable mais relativement lente de gouttes probablement assez légères, une précipitation sempiternelle sans vigueur, une fraction intense du météore pur.

A peu de distance des murs de droite et de gauche tombent avec plus de bruit des gouttes plus lourdes, individuées. Ici elles semblent de la grosseur d'un grain de blé, là d'un pois, ailleurs presque d'une bille.

Sur des tringles, sur les accoudoirs de la fenêtre la pluie court horizontalement tandis que sur la face inférieure des mêmes obstacles elle se suspend en berlingots convexes.

Selon la surface entière d'un petit toit de zinc que le regard surplombe elle ruisselle en nappe très mince, moirée à cause de courants très variés par les imperceptibles ondulations et bosses de la couverture.

De la gouttière attenante où elle coule avec la contention d'un ruisseau creux sans grande pente, elle choit tout à coup en un filet parfaitement vertical, assez grossièrement tressé, jusqu'au sol où elle se brise et rejaillit en aiguillettes brillantes.

Chacune de ses formes a une allure particulière: il y répond un bruit particulier. Le tout vit avec intensité comme un mécanisme compliqué, aussi précis que hasardeux, comme une horlogerie dont le ressort est la pesanteur d'une masse donnée de vapeur en précipitation.

La sonnerie au sol des filets verticaux, le glouglou des gouttières, les minuscules coups de gong se multiplient et résonnent à la fois en un concert sans monotonie, non sans délicatesse.

Lorsque le ressort s'est détendu, certains rouages quelque temps continuent à fonctionner, de plus en plus ralentis, puis toute la machinerie s'arrête. Alors si le soleil reparaît tout s'efface bientôt, le brillant appareil s'évapore : il a plu.

Extrait du « Parti pris des choses », Francis Ponge

Introduction Générale

« Gargouille : tuyau d'évacuation de l'eau de pluie par l'avant-toit des constructions médiévales, généralement sous la forme grotesque et caricaturale d'un ennemi personnel de l'architecte ou du propriétaire du bâtiment »

Ambrose Bierce

I. Les toitures métalliques à Paris – Repères historiques

L'histoire des toits de Paris est complexe : en effet, la forme des toits n'a eu de cesse de se transformer, depuis l'Antiquité jusqu'au XIX^{ème} siècle et l'apparition des immeubles Haussmanniens qui ont donné à Paris le visage que nous lui connaissons aujourd'hui (Leclercq *et al.*, 1994). Cette transformation a été plus ou moins rapide au fil des siècles, mais a toujours été accélérée par les différentes modes et le développement de techniques nouvelles liées à la volonté d'alléger le poids du toit dans le but de construire toujours plus haut.

I.1. De Lutèce au Paris du XVIII^{ème} siècle : de la *tégula*[1] à une toiture plus réglementée

Dans l'Antiquité, la cité gallo-romaine de Lutèce est constituée principalement de petites habitations en torchis, parfois en maçonnerie, de plain pied ou à un niveau. La technique de couverture classiquement utilisée pour ces bâtiments est, comme dans l'ensemble de l'Empire Romain, de la tuile plate (la tégula) associée à des couvre-joints à profil demi-circulaire ou en dièdre.

Ce type de couverture sera repris sous une forme largement simplifiée au Moyen-Âge puisque seuls les couvre-joints - plus faciles à fabriquer - sont conservés pour les toitures des bâtiments à partir du XII^{ème} siècle. L'utilisation du chaume et des bardeaux de bois, très utilisés à l'origine, régresse à partir de cette date en raison des incendies.

A partir du XIV^{ème} siècle, la tuile et l'ardoise, plus solides se généralisent peu à peu. La tuile est fabriquée aux abords immédiats de la ville (Le « Palais des Tuileries » témoigne encore aujourd'hui de cette activité), l'ardoise quant à elle vient d'Anjou, de Mézières ou de Charleville, ce qui en fait un produit coûteux, généralement réservé aux couvertures des églises, des collèges ou des hôpitaux (Fierro, 1999).

Peu à peu, des codes architecturaux apparaissent, imposant la hauteur des immeubles et la forme des toits. En 1784, une ordonnance spécifie une hauteur de façade à partir de laquelle l'alignement doit être respecté en rapport avec la largeur de la rue. La toiture prend ainsi une importance toute nouvelle : elle contribue à définir une homogénéité dans le paysage urbain.

I.2. La métamorphose de Paris : de la rigueur Haussmannienne à la souplesse toute relative du début du XX^{ème} siècle.

- *Une révolution architecturale…*

Au milieu du XIX^{ème} siècle, Paris garde encore son visage du Moyen-Âge, avec des rues sombres, étroites et insalubres. Napoléon III veut modifier profondément la ville, pour une meilleure circulation de l'air et des hommes, en adéquation avec les théories hygiénistes, mais aussi en réaction à l'épidémie de

[1] Tuile plate gréco-romaine très employée dans l'Antiquité, généralement constituée d'argile cuite au four.

choléra de 1832. La campagne de rénovation qui est alors mise en place à partir des années 1850 par Haussmann, préfet de la Seine, sera intitulée « Paris embellie, Paris agrandie, Paris assainie ».

Haussmann a l'obsession de la ligne droite, le « culte de l'axe », et est prêt pour leur création à démolir d'anciens bâtiments ou à amputer des espaces structurants tel que le jardin du Luxembourg. De larges boulevards et avenues sont percés de la place du Trône à la place de l'Etoile, de la Gare de l'Est à l'Observatoire… En parallèle de ces grands axes, des circuits d'adduction d'eau ainsi qu'un réseau moderne d'assainissement sont créés.

Mais l'importance des pouvoirs publics ne se limite pas à la réalisation de nouveaux axes et à l'amélioration des conditions de salubrité de la ville, l'ensemble des bâtiments est concerné par de nouvelles règles : tant sur le gabarit des immeubles que sur l'esthétique des façades. C'est ainsi que dès le milieu des années 1850, les immeubles dits « haussmanniens » font leur apparition, les cinq étages carrés deviennent la règle, l'utilisation de la pierre de taille est obligatoire, les maisons mitoyennes doivent avoir « les mêmes hauteurs d'étage et les mêmes lignes principales de façade » (Fierro, 1999) : c'est l'esthétique du rationnel. En 1859, la hauteur des immeubles en fonction de la largeur de la rue est de nouveau réglementée, et les toits doivent impérativement s'inscrire sous une diagonale de 45°.

A partir de 1870, un courant « anti-haussmannien » se développe, permettant notamment un assouplissement des règles liées à la toiture. Grâce aux décrets de 1882 et 1884 qui définissent de nouveaux standards, le toit devient un espace de liberté pour les architectes : les combles ne doivent plus s'inscrire sous une diagonale à 45° mais dans un arc de cercle dont le rayon est fonction de la largeur de la rue, permettant la construction d'un étage supplémentaire en retrait de façade. Le décret de 1902, permettant le développement des combles sur trois à quatre niveaux grâce à une inscription désormais autorisée dans un arc d'un huitième de cercle puis une diagonale à 45°, apporte encore plus d'exubérance aux toitures parisiennes. L'aspect des immeubles change sensiblement et les rues gagnent en richesse et en originalité, au détriment de l'uniformité, si chère à Haussmann.

- *… qui modifie fondamentalement l'usage des matériaux*

Au fil de ces modifications architecturales, c'est l'usage même des matériaux qui a été bousculé (Leclercq *et al.*, 1994).

En effet, le zinc est utilisé dès les années 1850 : il est en général employé en combinaison avec de l'ardoise sur les toits à la Mansart, pour la partie du toit non visible depuis la rue. Son caractère de matériau à caractère industriel en limite pendant longtemps l'usage aux terrassons, cachés des regards, il finit néanmoins par s'imposer et à se substituer au plomb (déjà employé depuis plusieurs décennies) et à la tuile, grâce à ses qualités de fabrication et de mise en œuvre, mais aussi et surtout en raison de son faible poids, de sa résistance et de son coût.

Les années passent et le rouge des toits parisiens s'estompe largement au profit du gris.

I.3. Les XX^{ème} et XXI^{ème} : entre modernité et préservation du paysage urbain

Les formes des toits varient constamment, suivant les modes et les volontés d'homogénéisation du paysage. Du XVIII^{ème} au XX^{ème} siècle, on sera donc passé d'un toit de pente à 45° à un toit dit à la Mansart avec une pente de 60 à 70° puis à un comble à l'impériale avec une courbure du toit qui se relèvera jusqu'au toit-terrasse.

En effet, dès le début du XX^{ème} siècle, avec l'apparition du béton et le développement de l'étanchéité horizontale, les premières terrasses - généralement aménagées en jardin et lieu de loisir - apparaissent dans ce que les architectes appellent le « mouvement moderne ». A partir des années 1950 et avec l'envahissement progressif de ces terrasses par des appareils de ventilation mécanique, le gravier de protection de l'étanchéité est devenu un élément de toiture à part entière.

Le décret de 1902 qui déverrouillait les contraintes haussmanniennes a été appliqué jusqu'au Plan d'Urbanisme Directeur (PUD) de 1967 qui lance un débat sur la ville verticale et élimine totalement la question du toit. En 1977, avec le remplacement du PUD par le Plan d'Occupation des Sols (POS), un haussmannisme tempéré est observé, mais aucun traité d'architecture ne tranche réellement entre les toits pentus et les toit-terrasses.

Aujourd'hui, au début de XXI^{ème} siècle, le mot d'ordre en architecture est au respect du contexte urbain historique, y compris pour les toitures ; tout particulièrement pour les bâtiments situés en zone classée. En ce qui concerne les matériaux employés, la règle utilisée à Paris est celle de la « reconstruction à l'identique » ou du « retour à l'état d'origine ». Ainsi, la Ville de Paris, conseillée par l'Atelier Parisien d'URbanisme (APUR) cherche à adapter les règlements d'urbanisme aux lieux et cas particuliers (Waintrop, 1999).

Sachant que les trois-quarts de Paris sont classés ou situés dans le périmètre d'un Monument Historique, la marge d'innovation dans les matériaux de couverture est assez faible. En outre, il apparaît que les préoccupations des architectes pour les matériaux sont avant tout d'ordre esthétique : il s'agit de trouver la meilleure adéquation possible entre formes, longueurs, largeurs et couleurs des éléments, pour aujourd'hui et pour demain. Le zinc continue donc d'intéresser pour son aspect changeant au cours du temps et selon la lumière (brillant, gris, bleu selon les éléments avec lesquels il est associé).

II. La pollution métallique des eaux pluviales urbaines

II.1. Les Rejets Urbains de Temps de Pluie

Le terme « Rejets Urbains de Temps de Pluie », noté dans la suite de ce document RUTP, regroupe tous les rejets se produisant, par temps de pluie, à l'interface du système d'assainissement d'une agglomération urbaine et du milieu récepteur (Chebbo *et al.*, 1995), c'est-à-dire les rejets à l'exutoire des réseaux d'assainissement séparatifs (collecteurs strictement pluviaux), les surverses de collecteurs unitaires (déversoirs d'orage, by-pass de station d'épuration) et les rejets en aval des stations

d'épuration. Ces rejets sont devenus de plus en plus importants, en lien avec l'imperméabilisation croissante des surfaces urbaines, qui augmente considérablement les volumes de ruissellement par temps de pluie.

La qualité de ces RUTP n'a été prise en compte que depuis la fin des années 1960, période à partir de laquelle de nombreuses études y ont été consacrées, visant à évaluer l'importance des flux polluants apportés par ces rejets et à identifier les impacts sur les milieux récepteurs.

Le CEREVE[2] a mené depuis 1987 un grand nombre de recherches sur ces RUTP : leurs sources, quantités, impacts sur les milieux récepteurs et devenirs dans les réseaux d'assainissement, mettant en évidence tant l'importance de la contamination des RUTP par rapport à celle des eaux usées de temps sec, que la grande diversité des polluants détectés, parmi lesquels des métaux : le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc en particulier (Saget, 1994; Gromaire-Mertz, 1998; Rocher, 2003).

II.2. Les sources de métaux dans les RUTP

Les métaux retrouvés dans les RUTP, proviennent en grande majorité du ruissellement (Gouman, 2004; Chocat *et al.*, 2007). En effet, la pluie, déjà faiblement chargée en métaux et autres polluants lors de son passage dans l'atmosphère, tombe sur les surfaces imperméabilisées et rince les différents polluants apportés par temps sec par les activités locales : industries, trafic automobile (fumées d'échappement, usure des véhicules), érosion du mobilier urbain, chauffage domestique…

Depuis les années 1990, différents travaux de recherches ont mis en évidence la forte teneur en métaux des eaux de ruissellement de toitures (Quek *et al.*, 1993; Förster, 1999; Polkowska *et al.*, 2002). En particulier, les travaux menés au CEREVE sur le bassin versant expérimental du Marais à Paris, entre 1995 et 1999, ont démontré la forte contamination métallique des eaux de ruissellement de certaines toitures (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999; Gromaire *et al.*, 2002). Des mesures de concentrations en cadmium, cuivre, plomb et zinc dans des eaux de ruissellement de toitures, de chaussées et de cours, ont montré des niveaux de concentration dans les eaux de toitures 4 à 6 fois supérieures à celles des eaux de chaussées et 20 à 30 fois supérieures à celles des eaux usées de temps sec.

Dans le contexte du Marais, cette contamination métallique a pu être imputée aux matériaux métalliques de couvertures (très nombreux dans ce quartier central de Paris, environ 55% de toits sont couverts avec du zinc), soumis à la corrosion atmosphérique (Gromaire *et al.*, 2002).

Cette contribution des toitures métalliques à la contamination en métaux des RUTP a été observée dans d'autres contextes : aux Pays-Bas (Gouman, 2004), en Suède (Bergbäck *et al.*, 2001; Sörme *et al.*, 2001), en Allemagne (Förster, 1999), en Suisse (Faller *et al.*, 2005).

[2] Centre d'Enseignement et de Recherche Eau, Ville et Environnement

II.3. Le contexte réglementaire actuel

Depuis le 23 octobre 2000, la Directive 2000/60/CE du Parlement Européen établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau (Parlement Européen, 2000). Cette directive donne la priorité à la protection de l'environnement, en demandant de veiller à la non-dégradation de la qualité des eaux et d'atteindre d'ici 2015 un bon état écologique tant pour les eaux souterraines que pour les eaux superficielles, y compris les eaux côtières.

La directive cadre sur l'eau impose donc un certain nombre de démarches en vue d'atteindre les objectifs fixés. Ces démarches incluent notamment : « l'identification des pressions et l'étude des incidences de l'activité humaine sur l'état des eaux de surface » : les sources de polluants doivent être identifiées et si nécessaire maîtrisées par la mise en place de mesures réglementaires ou techniques.

La pollution par les éléments métalliques est directement concernée puisque 4 espèces (le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel) figurent dans la liste des « 33 substances prioritaires » établie par la directive.

III. Cadre de la thèse

III.1. Le programme de recherche OPUR

L'Observatoire des Polluants URbains en Ile de France (OPUR), est un programme de recherche pluriannuel, démarré en 1994, piloté au CEREVE par Ghassan Chebbo. Ce vaste programme, qui se divise en phases d'une durée de 6 ans, s'attache tout particulièrement à l'étude des polluants dans les RUTP : depuis leur émission (identification et quantification des différentes sources), jusqu'à la gestion et la réduction des flux polluants (développement d'outils d'aide à la gestion, techniques de traitement), en passant par leurs modes de transports et leurs transformations dans les réseaux (unitaires ou séparatifs).

Les phases antérieures d'OPUR se sont focalisées sur Paris : OPUR 1 a permis d'étudier la génération et le transport de la pollution des RUTP sur un petit bassin versant expérimental (Le Marais), et OPUR 2 s'est attaché à intégrer les résultats obtenus dans la phase 1 sur une série de bassins versants emboîtés de tailles croissantes, toujours dans l'agglomération parisienne.

Le travail présenté dans ce rapport s'inscrit au début de la phase 3 du programme OPUR (2006-2012), dont les activités sont très clairement liées au cadre réglementaire de la directive européenne sur l'eau.

Avec la phase 3, la zone d'étude OPUR quitte le centre ville pour s'élargir au péri-urbain, l'idée étant de travailler sur un gradient d'urbanisation allant du pavillonnaire à l'urbain dense. Les difficultés rencontrées dans ces types de contextes sont nombreuses : les sources de polluants sont aussi diffuses que variées, le fonctionnement hydrologique est souvent complexe et les processus de transferts des polluants restent mal connus.

III.2. Le projet TOITEAU

Le projet TOITEAU s'inscrit directement dans OPUR 3, il a été mis en place suite à certains résultats obtenus lors de la phase 1 d'OPUR, mettant en évidence, dans le cadre du Marais, la forte contribution des eaux de toitures à la contamination en métaux des RUTP (cf. I.2.2). Cependant, les connaissances sur les différents éléments de toiture et matériaux incriminés dans cette corrosion, leur taux de relargage, leur fréquence d'utilisation restaient très limitées, bien que constituant des éléments clés pour le développement de stratégies de réduction à la source des flux polluants, telles que préconisées par la directive européenne cadre sur l'eau (2000/60 CE). Cette étude fait partie d'axes de recherche complémentaires du CSTB[3] et du CEREVE : la caractérisation des émissions des matériaux mis en œuvre dans le bâtiment et la quantification de la contribution de ces émissions aux flux polluants véhiculés dans les eaux pluviales.

TOITEAU poursuit un objectif général ambitieux : *la caractérisation et la quantification des émissions métalliques dans les eaux de ruissellement par les matériaux de toitures (matériaux de couverture mais aussi ouvrages d'étanchéité et d'évacuation des eaux pluviales) utilisés dans le contexte de l'Ile-de-France*, qui s'articule autour de deux étapes bien distinctes, portant sur deux échelles spatiales différentes :

- La première étape porte sur la *caractérisation des émissions métalliques à l'échelle de la toiture* : l'objectif de cette partie est l'évaluation du risque d'émission de métaux dans les eaux de ruissellement par les toitures en Ile-de-France. Les résultats permettront d'évaluer de manière semi-quantitative les types de couverture utilisés, de hiérarchiser les niveaux de relargage dans les eaux pluviales en fonction du type de couverture et de modéliser les flux annuels de métaux émis par une toiture.
- La seconde partie porte sur la *modélisation des flux annuels de métaux émis par les toitures à l'échelle spatiale du bassin versant*. Il s'agit de concevoir un cadre méthodologique pour l'évaluation de la contribution des matériaux de toiture au flux métalliques d'un bassin versant. Ce cadre méthodologique, développé et testé sur plusieurs bassins versants d'Ile-de-France d'occupations du sol différentes, devant être transposable à d'autres sites.

Les retombées attendues sont importantes, elles doivent permettre l'évaluation des types de couverture utilisés en région Ile-de-France en fonction du risque de relargage de métaux dans les eaux pluviales, et la modélisation des flux annuels de métaux émis par une toiture ou par l'ensemble des toitures d'un bassin versant.

Ce projet de recherche, piloté au CEREVE par Marie-Christine Gromaire, est financé par différents organismes : l'Agence de l'Eau Seine Normandie, le CSTB et l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

[3] CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

Par ailleurs, différentes collaborations ont été montées dans le cadre de la réalisation de ce travail de thèse : avec le LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques) dépendant du ministère de la culture, et avec le laboratoire MATIS (Méthodes d'Analyse et de Traitement d'Images pour la Stéréo-restitution) de l'Institut Géographique National.

Les travaux de recherche développés dans ce rapport répondent en partie aux objectifs de TOITEAU, et résultent d'une collaboration étroite entre le CEREVE et le CSTB, organismes financeurs de ce travail de thèse.

IV. Objectifs de la thèse et plan du document

Le travail de thèse présenté dans ce document répond à deux objectifs principaux :

1. Evaluer le potentiel émissif en métaux de différents matériaux de couverture utilisés en Ile-de-France (approche expérimentale à partir d'un banc d'essai) ; comprendre les phénomènes en jeu et identifier des paramètres importants pour l'extrapolation des données de ruissellement à différentes échelles spatiales et temporelles ;
2. Développer un outil permettant l'évaluation des flux métalliques émis par les toitures à l'échelle d'un bassin versant.

Le document qui suit est divisé en trois grandes parties.

La **première partie** s'attache à faire une synthèse bibliographique concernant la contamination métallique des eaux de ruissellement de toiture : elle traite des niveaux de concentrations relevés, des sources et modes de transferts des polluants métallique dans l'environnement, des impacts et aspects réglementaires (Chapitre 1.1), mais aussi des phénomènes et processus en jeu lors de la corrosion atmosphérique des matériaux et du lessivage par temps de pluie (Chapitre 1.2).

La **seconde partie**, développe le travail expérimental réalisé sur bancs d'essais : la phase de conception des bancs, les protocoles et méthodes analytiques (Chapitre 2.2) employés ainsi que les résultats et discussion (Chapitre 2.3) qui s'articulent en trois parties :

- Les flux métalliques émis par les différents matériaux à l'échelle de temps annuelle ;
- La variabilité temporelle des flux, à travers l'identification et l'analyse de différents facteurs explicatifs ;
- Les informations obtenues suite à une observation microscopique des matériaux, avant et après exposition.

Enfin, la **troisième partie** s'attache au développement d'un modèle permettant d'estimer les flux de métaux émis par les toitures à l'échelle du bassin versant. L'importance des différents paramètres à prendre en compte dans l'extrapolation spatiale des flux métalliques acquis à l'échelle du banc d'essai (Chapitre 3.2) est tout d'abord abordée, puis la méthode d'identification et de quantification des surfaces émettrices est décrite (Chapitre 3.3).

Partie 1.

Contamination métallique des eaux de ruissellement de toiture : contexte, enjeux et état des connaissances

« J'ai débuté avec ma seule intelligence, autant dire rien »

Henri Jeanson

Chapitre 1.1. Contamination métallique des eaux urbaines

« La pluie produit deux phénomènes contradictoires. Elle fait apparaître les escargots et disparaître les taxis »

Paulo Vincente

Ce premier chapitre vise à définir les sources, modes de transferts et impacts des métaux en milieu urbain.

Dans un premier temps, il parait nécessaire de faire un préambule définissant ce que nous entendons par « métaux », avec quelques définitions et quelques éléments sur la toxicité de ces espèces métalliques.

I. Les métaux dans tous leurs états…

Les métaux sont présents dans tous les compartiments environnementaux, généralement en quantité assez faibles. Ils constituent pour beaucoup la trace du passé géologique terrestre mais aussi de l'activité humaine.

I.1. Les « métaux lourds » et les « éléments traces métalliques »

La convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à 5 g. cm^{-3}. Ce terme est classiquement associé à une contamination ou à un potentiel toxique ou écotoxique élevé. Pourtant, certains métaux toxiques ne sont pas considérés comme « lourds », c'est le cas par exemple du Titane (4,54 g. cm^{-3}), alors que d'autres sont considérés comme « lourds » alors qu'ils n'ont pas un potentiel toxique élevé, comme le Fer (7,87 g. cm^{-3}). D'un point de vue scientifique, le terme « métaux lourd » tend donc à être remplacé par la terminologie « éléments traces métalliques » (Miquel, 2001).

I.2. Toxicité des métaux

La Figure 1, représentant le tableau des éléments chimiques selon Mendeleïev, montre bien la distinction à faire entre masse volumique et toxicité des espèces. Sur cette table, les éléments considérés comme lourds du fait de leur masse volumique figurent en gras, tandis que les éléments reconnus comme toxiques sont en grisé (Leygonie, 1993).

On observe aisément que plusieurs éléments toxiques ne sont pas considérés comme lourds

(notamment des éléments de masses volumiques moyennes tels que l'arsenic, le sélénium, ou faible comme le béryllium) ; et qu'à l'inverse, plus de 65% des « métaux lourds » ne sont pas considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
	Lanthanides				Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

Figure 1 : Tableau de la classification périodique des éléments de Mendeleïev

Au regard des critères de concentrations limites tolérées dans les eaux potables, il est généralement admis que le mercure, le cadmium, l'argent, le sélénium, l'étain, l'arsenic, le chrome, le manganèse, le nickel, le plomb sont considérés comme toxiques dès les faibles niveaux de concentrations (de 1 et 50 $\mu g.L^{-1}$ selon les espèces) et que certains éléments de transitions tels que notamment l'aluminium et le fer (> 200 $\mu g.L^{-1}$), le cuivre et le zinc (> 1000 $\mu g.L^{-1}$), posent problème à des niveaux plus élevés, pour des questions de toxicité, mais aussi en raison de l'apparition de goûts et de couleurs.

Notons enfin que la toxicité des métaux est à considérer en regard de la forme sous laquelle ils sont présents dans le milieu, les formes libres étant les plus toxiques du fait de leur fort pouvoir d'accumulation. Cette notion sera reprise dans la suite de ce chapitre, quand les problèmes d'impacts environnementaux seront abordés.

II. Circulation et sources des métaux au sein d'une agglomération, par temps sec et temps de pluie

Dans l'environnement, la pollution métallique qu'elle soit dissoute ou particulaire, est très largement transportée par l'eau et par l'atmosphère. En effet, lors d'un évènement pluvieux, la pluie lessive tout d'abord l'atmosphère, puis les différentes surfaces urbaines telles que les toitures, les chaussées, les façades des bâtiments…, entraînant les dépôts accumulés par temps sec sur ces surfaces imperméables (Förster, 1990).

II.1. Circulation et sources des métaux véhiculés dans les eaux de ruissellement

Les métaux présents dans l'environnement, quelle que soit leur origine circulent en permanence entre les différents compartiments environnementaux que sont l'atmosphère, le sol et l'eau.

Ces circulations se font au gré de l'alternance des périodes sèches et humides, qui favorisent le lessivage ou au contraire la mise en suspension des éléments dans l'atmosphère.

La Figure 2 ci-après, adaptée de (Thévenot *et al.*, 2007) schématise ces échanges liés au ruissellement, au niveau d'un centre urbain. Les entrées et sorties du compartiment atmosphérique sont notées *Atm.*, les apports anthropiques liés à la ville, aux activités industrielles et agricoles sont respectivement notées $Ant._{(urb.)}$, $Ant._{(ind.)}$, $Ant._{(rur.)}$, ,et les différents stocks sont notés *Sto.*.

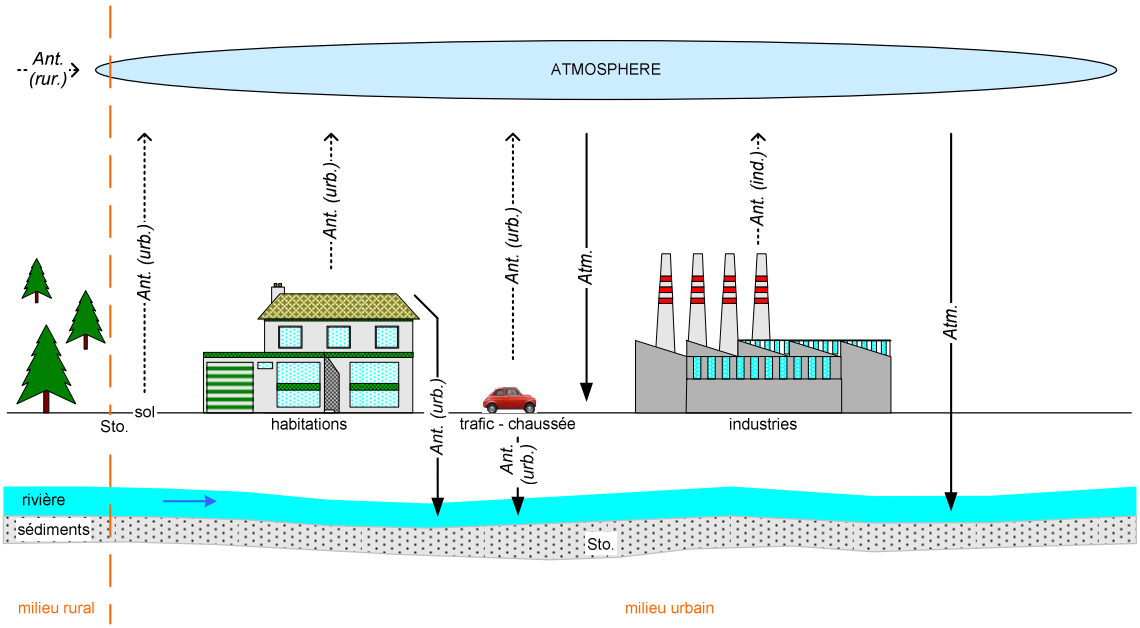


Figure 2 : Schéma simplifié des flux de métaux au niveau d'une agglomération.

Les apports métalliques anthropiques vers l'atmosphère au niveau de la ville sont nombreux. Une partie de ces apports retombe en milieu urbain et participe aux rejets urbains de temps de pluie (RUTP), à travers le lessivage des surfaces urbaines. Les effluents de station d'épuration sont également responsables d'un rejet en rivière. Les stockages sont également nombreux : dans les sols, dans les sédiments de rivière.

II.2. Les sources

Comme l'illustre la Figure 2, les apports métalliques au niveau d'un centre urbain sont nombreux, et présentent des origines diverses : les apports naturels liés au fond géochimique terrestre, les apports atmosphériques qui sont étroitement liés à la fois aux apports naturels et aux activités de chauffage, de trafic automobile et industrielles (usines thermiques, combustion d'essence et de fuel, incinérateurs d'ordures ménagères…) ou encore agricoles (usage de fertilisants, épandage de boues urbaines…), les eaux usées, les eaux de ruissellement…

II.2.1. Sources naturelles

L'atmosphère est un compartiment essentiel du cheminement de l'eau, constituant un récepteur

géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux éléments traces. Elle fait par ailleurs partie intégrante du cycle biogéochimique des métaux (Azimi, 2004).

Ainsi, les sources naturelles de métaux affectent tout particulièrement l'atmosphère qui en est un vecteur privilégié, permettant des transferts à grande échelle. Ce paragraphe répertorie les quatre différentes sources naturelles de métaux alimentant le compartiment atmosphérique et par voie de conséquence – dépôts, lessivages par les précipitations – les autres compartiments environnementaux.

- La croûte terrestre étant largement constituée d'espèces métalliques, avec la présence de nombreux oxydes, l'érosion des sols conduit naturellement au réenvol et au transfert d'éléments métalliques dans l'atmosphère (Meybeck *et al.*, 2007). L'érosion éolienne serait ainsi responsable d'environ 50% des émissions naturelles de Cr, Mn et V et de 20 à 30% des émissions naturelles de Cu, Mo, Ni, Pb et Zn vers l'atmosphère. Le désert du Sahara semble également jouer un rôle significatif dans l'hémisphère nord, en étant à l'origine de la moitié des espèces métalliques d'origine naturelle présentes dans l'atmosphère (Junge, 1979) cité par (Azimi, 2004).
- La seconde source naturelle émettant d'importantes quantités de métaux dans l'atmosphère est le volcanisme, incluant l'ensemble des phénomènes physico-chimiques participant au transfert de matière, de la terre vers l'atmosphère, par le biais de volcans aériens ou marins (Allen, 2001). Les teneurs métalliques des émissions volcaniques montrent une grande variabilité, mais sont néanmoins à l'origine pour 20 à 40% de la présence naturelle des éléments Cr, Cu, Ni, Pb et Sn dans l'atmosphère (Nriagu *et al.*, 1988).
- Dans une moindre mesure, les embruns marins sont responsables de moins de 10% des apports atmosphériques minéraux, principalement par le biais de la remise en suspension d'aérosols marins, conduisant à la présence d'éléments tels que Na, Cl, Mg, K (Nriagu *et al.*, 1988).
- Enfin dans certaines régions du monde, les feux de forêt peuvent être les sources locales majoritaires (supérieurs à 10% pour le Cu, Pb et Zn) d'éléments métalliques dans l'atmosphère (Nriagu *et al.*, 1988).

Les émissions naturelles de métaux peuvent donc être très variables en fonction du lieu que l'on considère – ces émissions sont plus importantes dans les zones désertiques, volcaniques ou marines –, et des vents dominants de la zone géographique étudiée – par exemple, le Sahara influe directement sur la présence de particules métalliques atmosphériques en France (Junge, 1979) –.

Au total, (Nriagu *et al.*, 1988) rapporte des flux annuels d'émissions de métaux dans l'atmosphère au maximum de 4000 tonnes pour le cadmium, 54000 tonnes pour le cuivre, 57000 tonnes pour le nickel, 23000 tonnes pour le plomb et 86000 tonnes pour le zinc.

II.2.2. Sources anthropiques

Les sources anthropiques d'émissions métalliques sont nombreuses, particulièrement en milieu urbain, et peuvent être réparties en 2 catégories, même si elles restent très liées du fait de la circulation des métaux dans l'environnement.

En premier lieu, on trouve les sources dont les émissions se diffusent principalement dans l'atmosphère, en liens avec différents secteurs d'activité tels que la production d'énergie, l'industrie, les usines d'incinération ou encore le trafic automobile.

Le second groupe rassemble les émissions métalliques relatives aux rejets de stations d'épurations et au lessivage des surfaces urbaines imperméabilisées par temps de pluie, qui impactent davantage les cours d'eau.

Chacune de ces sources ainsi que les niveaux d'émissions associés rapportés par la littérature vont être succinctement décrits.

II.2.2.1. Production d'énergie

De manière générale, les émissions métalliques dues à la combustion de combustible fossile (qu'il s'agisse de charbon ou de fuel), dépendent à la fois de la composition initiale du combustible et des propriétés physico-chimiques des éléments émis. Les éléments classiquement émis par ce type d'activité sont nombreux, comme en atteste le Tableau 1, qui regroupe les flux annuels d'éléments émis dans l'atmosphère lors de la production d'énergie (électricité et chaleur) en Europe. Ce tableau représente d'une part les flux émis à l'échelle européenne (en $t.an^{-1}$) et d'autre part les taux d'émissions en fonction des quantités de chaque type de combustible utilisé (en $g.t^{-1}$).

Tableau 1 : Flux annuels à l'échelle européenne des émissions métalliques des sources productrices d'énergie (en $t.an^{-1}$) et taux d'émissions (en $g.t^{-1}$) de chaque type de combustible. Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001).

		Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn
Energie	**$t.an^{-1}$**	109	2000	1300	2000	500	2000	3000	780	815	57000	1900
Charbon	**$g.t^{-1}$**	0,1	1,7	1,4	1,5	0,4	2,0	1,0	0,8	0,1	1,0	1,5
Fuel		0,05	1,0	0,5	1,0	0,3	20,0	2,0	0,3	0,8	60,0	1,0

La production d'énergie semble donc être principalement à l'origine des émissions de chrome, cuivre, manganèse, nickel, plomb, vanadium et zinc dans l'atmosphère. Les quantités émises pour ces éléments sont jusqu'à 10 fois supérieures à celles des autres éléments. L'observation des taux d'émissions en fonction de chaque combustible met en évidence des différences permettant de distinguer les deux sources : le nickel et le vanadium sont ainsi davantage émis par la combustion de fuel alors que le charbon semble être une source marquée de chrome, cuivre et manganèse.

II.2.2.2. Procédés industriels

La terminologie « industries » rassemble un grand nombre de sources dont les émissions de métaux

peuvent être de niveaux variables. (Pacyna *et al.*, 2001) a évalué pour l'année 1995, les flux annuels de métaux émis par différentes sources industrielles, regroupées en trois familles constituant les sources industrielles majoritaires d'éléments métalliques: l'industrie des métaux non-ferreux (regroupant toutes les activités n'utilisant pas de fer), les industries de l'acier et les cimenteries. Ces valeurs de flux sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Flux annuels à l'échelle européenne des émissions métalliques des principales sources industrielles (en $t.an^{-1}$). Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001)

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn
Non Ferreux	208		572	2	281	3341	48	19		3622
Acier	26	1037	52	389	13	2255	3		26	778
Cimenterie	3	273			27	55	1			547

L'industrie des métaux non-ferreux apparaît comme étant une source importante de cadmium, nickel, plomb et zinc, avec des flux annuels pour ces éléments importants en tonnage par rapports à ceux des autres espèces. Néanmoins, la grande quantité d'industrie au sein d'une zone urbaine rend localement très difficile l'identification réelle et la distinction des différentes sources (Pacyna *et al.*, 2001).

A l'échelle locale, de petites installations industrielles peuvent également constituer une source de métaux, de façon plus ou moins ponctuelle.

II.2.2.3. Usines d'incinérations

L'incinération des ordures ménagères et industrielles, regroupées généralement sous le terme Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM), est une technique usuelle de réduction du volume et de la masse des déchets. Cette méthode permet en effet de réduire le volume total des ordures jusqu'à 90% et leur masse jusqu'à 70% (Youcai *et al.*, 2002).

Les boues issues de stations d'épurations peuvent également être incinérées, dès que leurs teneurs en polluant dépassent les valeurs seuils fixées pour l'épandage agricole. On parle alors d'UISTEP, ou d'usine d'incinération de boues de station d'épuration.

Ces différents types d'incinérations sont à l'origine de la production de polluants gazeux, généralement acides (HCl, HF, HS, HBr), d'oxydes d'azotes (NO_2, NO), de divers autres polluants organiques persistants (composés organiques volatils, dioxines…), et de métaux (Youcai *et al.*, 2002; AirParif, 2008c). En réalité, à l'exception des dioxines, ces polluants sont produits à cause de la composition même des matières incinérées et non à cause de l'incinération elle-même.

Les travaux de (Pacyna *et al.*, 2001) ont permis d'évaluer les émissions métalliques liées aux incinérateurs en Europe. Ces données sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Flux annuels à l'échelle européenne de métaux émis par les usines d'incinération (en $t.an^{-1}$). Données de 1995, (Pacyna *et al.*, 2001)

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	V	Zn
UIOM	10	18	182	47	18	250	5	26		520
UISTEP	1	26	5	26	5	1	1	3	2	26

Les UIOM sont donc à l'origine de fortes émissions de cuivre, plomb, et zinc ; les autres espèces étant émises à des niveaux équivalents quelque soit le type d'usine d'incinération.

II.2.2.4. Trafic automobile

Les émissions provenant de tout type de véhicule (voiture, moto, camion…), sont une source de pollution métallique significative pour l'environnement (Legret 2001; Weckwerth, 2001). Beaucoup de métaux sont émis, parmi lesquels Ba, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn (Sternbeck *et al.*, 2002).

Ces émissions sont liées à plusieurs phénomènes : la combustion du carburant, la corrosion de la carrosserie, l'abrasion des freins et des pneumatiques. Les études de (Sternbeck *et al.*, 2002) et de (Weckwerth, 2001) ont permis d'attribuer les émissions de chacun de ces éléments à une ou plusieurs sources spécifiques sur le véhicule. Ainsi, le Cu et le Sb proviennent principalement des garnitures de frein, dans lesquels ils sont utilisés en tant qu'alliage. Le Sb est également retrouvé dans les huiles lubrifiantes. Le Pb provient des pneumatiques et des garnitures de frein tandis que le Cd et le Zn sont émis à la fois lors de la combustion, et par abrasion des garnitures de freins et les pneumatiques.

II.3. Le transport par les eaux de ruissellement

En zone urbaine, par temps de pluie, les eaux de ruissellement constituent un vecteur privilégié de métaux. La pollution des eaux de ruissellement a deux origines : le lessivage de l'atmosphère et celui des surfaces urbaines.

Trois types de ruissellement principaux existent : les ruissellements de toitures, les ruissellements de chaussées et les ruissellements de cours, squares et autres espaces verts.

De nombreuses études rapportent donc des contaminations métalliques importantes des eaux de ruissellement urbaines par temps de pluie (Davis *et al.*, 2001; Gromaire-Mertz *et al.*, 2001; Sörme *et al.*, 2002; Boller, 2004; Gouman, 2004; Gnecco *et al.*, 2005). Différents métaux sont émis préférentiellement en fonction du type de ruissellement considéré : Zn, Cu, Pb, Cd pour les toitures, Ni, Cd, Co, Pb, Zn, Cu, Mn, Cr… pour les chaussées.

Les niveaux d'émissions sont variables en fonction du type de toiture considéré, de l'intensité du trafic automobile, etc. Des détails sur la caractérisation des métaux dans les eaux de ruissellement urbaines sont rapportés dans le paragraphe suivant.

III. Caractérisation des métaux dans les eaux de ruissellement urbaines

L'importance de la contamination en métaux des ruissellements urbains dépend à la fois du stock de polluants disponible sur les surfaces urbaines au début de la pluie, et des caractéristiques des évènements qui influent également sur la quantité de métal érodée ou lessivée des surfaces (chaussées, bâtiments…) pendant la pluie. Nous nous attacherons ici à décrire les niveaux de concentrations en métaux dans les eaux de ruissellement de toitures et de chaussées, qui constituent les volumes de ruissellement les plus importants. De manière générale, seuls le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc ont été considérés dans les études effectuées.

III.1. Les toitures

(Förster, 1996) rapporte que les eaux de toitures représentent environ la moitié du volume de ruissellement d'une zone urbaine, leur niveau de contamination influe donc de façon directe sur celui des eaux de ruissellement considérées de manière globale.

D'après (Quek *et al.*, 1993), les concentrations métalliques dans les eaux de ruissellement de toitures résultent de deux processus concomitants et d'effets opposés : l'augmentation du pH au cours du ruissellement favorise l'adsorption des métaux sur la toiture tandis que des métaux sont relargués de la surface par lessivage des dépôts présents à cause de la corrosion atmosphérique à laquelle sont soumis les matériaux.

III.1.1. Concentrations émises en fonction du type de toiture

Le Tableau 4 ci-après synthétise les valeurs de concentrations métalliques rapportées par la littérature dans les eaux de ruissellement de toitures, à l'échelle de l'évènement pluvieux. Seules les émissions de cadmium, cuivre, plomb et zinc sont rapportées, ces quatre éléments étant les seuls pour lesquels des valeurs de concentrations sont disponibles.

Tableau 4 : Niveaux de concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) en métaux dans les eaux de ruissellement de toitures, à l'échelle de l'évènement

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
Cd		0,1-0,7	0,2-2,1		0,1-32	0,07-0,2		0,04-1,7	1
Cu	1-5410	7-2100	0,1-1198	0,6-18,3	3-247	19-320	3,8	1,9-475	235
Pb	25-700	2-64	0,4-310	2,4-7,3	16-2764	-	42	1,2-61,9	104
Zn	3-21233	110-760	1353-17789	212-759	802-38061	7,5-62,8	728	12-43942	24

[1] : (Chang *et al.*, 2004), plages de concentrations pour 3 types de toits (bois, aluminium, acier galvanisé), 31 pluies, Etats-Unis

[2] : (Davis *et al.*, 2001), plages de concentrations pour 3 types de toits (zinc, cuivre et plomb), 38 échantillons. Etats-Unis

[3] : (Förster, 1999), plages de concentrations pour 5 types de toits (béton, tuile, zinc, fibre-ciment, revêtement bitumineux), 26 pluies. Allemagne

[4] : (Gnecco *et al.*, 2005), plages de concentrations pour 1 toit en ardoise et zinc. Italie

[5] : (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999), plages de concentrations pour 11 toits (tuile, tuile et zinc, tuile et cuivre, ardoise, ardoise et zinc, zinc…), 16 pluies. France

[6] : (Mottier *et al.*, 1995), plages de concentrations pour 3 types de toits (tuiles, graviers, polyester), 4 pluies. Suisse

[7] : (Murakami *et al.*, 1990), concentrations moyennes pour un toit en centre ville. Japon

[8] : (Quek *et al.*, 1993), plages de concentrations pour 5 types de toits (gravier et zinc, tuiles et cuivre, fibre-ciment, zinc, revêtement bitumineux), 2 pluies. Allemagne

[9] : (Xanthopoulos *et al.*, 1993), concentrations moyennes pour les eaux de toitures, Allemagne

Les concentrations métalliques rapportées sont très variables, et dépendent étroitement de la nature de la toiture considérée.

Ainsi, la Figure 3 représente les émissions de chaque élément en fonction du type de matériau de toiture, pour les 11 toitures étudiées par (Gromaire-Mertz, 1998).

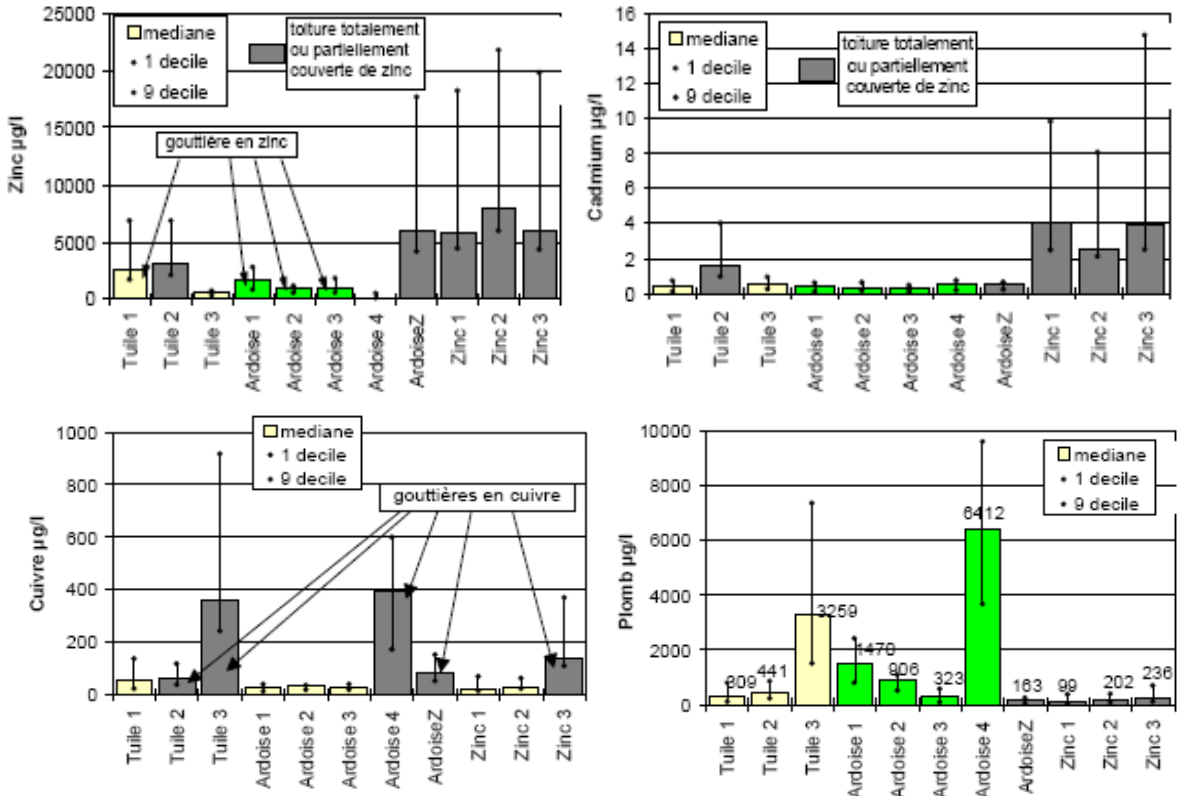


Figure 3 : Emissions de Zinc, Cadmium, Cuivre et Plomb (en µg.L^{-1}) par les 11 toitures parisiennes étudiées par (Gromaire-Mertz, 1998)

On observe que les concentrations médianes en zinc dans les eaux de ruissellement de toitures revêtues totalement (zinc 1, zinc 2 et zinc 3) ou partiellement (tuile 2 et ardoiseZ) de zinc sont 5 à 60 fois supérieures à celles des toits ne présentant aucune partie en zinc.

Il en est de même pour les matériaux présentant des surfaces en cuivre ou en plomb, leurs niveaux d'émissions de ces métaux dans les ruissellements sont impactés.

Il apparaît donc également que l'utilisation d'éléments métalliques pour les évacuations des eaux, ou en étanchéité, chéneaux… peut occasionner de forts niveaux d'émissions métalliques dans les eaux de ruissellement de certaines toitures, même si celles-ci ne sont pas métalliques (le toit Ardoise4 illustre

parfaitement ce propos : il émet d'importantes quantités de cuivre et de plomb).

Le Tableau 5 rapporte les résultats obtenus par (Quek *et al.*, 1993), concernant les niveaux d'émissions mesurés dans les eaux de ruissellement, en fonction de la toiture exposée. Les valeurs rapportées correspondent à la moyenne obtenue sur 2 évènements pluvieux. Il apparaît que les toitures en feuilles goudronnées ou en ciment émettent de faibles niveaux de métaux tandis que les autres toits, présentent des émissions beaucoup plus importantes : le toit en zinc émet 100 à 1000 fois plus de zinc que les couvertures présentant les plus faibles niveaux d'émission pour cet élément, la toiture en tuile ayant des gouttières en cuivre relargue 10 à 100 fois plus de cuivre que les autres matériaux (Quek *et al.*, 1993).

Tableau 5 : Niveaux de concentration (en $\mu g.l^{-1}$) en métaux dans les ruissellements de toitures en fonction du matériau

Matériau	Cd	Cu	Pb	Zn
Feuilles goudronnées	0,6	7,6	37,4	103,5
Tuile (avec plaques de cuivre)	0,4	355	38,5	53,5
Amiante ciment	0,1	10,4	24,5	22,5
Feuille de zinc	1,2	26,3	37,6	43680
Gravier (avec plaques de zinc)	0,1	4,7	2,9	9121

Dans les deux études citées ici, on note que du cadmium est émis par les matériaux en zinc (2 à 15 fois plus que pour les ruissellements issus des autres matériaux). Le cadmium est une impureté des produits de la métallurgie du zinc et est donc présent dans les produits de corrosion formés sur les matériaux en zinc. Cependant, cette impureté a été largement réduite depuis une vingtaine d'années, par les progrès des techniques de raffinage des métaux.

III.1.2. Répartition entre les phases dissoute et particulaire

Les données concernant la répartition entre les fractions dissoutes et particulaires dans les eaux de ruissellement de toitures sont peu nombreuses. Le Tableau 6 regroupe les données que nous avons pu rassembler.

Tableau 6 : Pourcentage (%) de métaux présents sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement de toitures

	Cd_p	Cu_p	Pb_p	Zn_p
(Gromaire-Mertz *et al.*, 1999)	28	58	87	9
(Quek *et al.*, 1993)	17	51	81	27

Il apparaît que, le plomb est majoritairement sous forme particulaire, le zinc est principalement sous forme dissoute, le cuivre se répartit quasiment équitablement entre les deux phases et le cadmium est présent pour environ 80% dans la phase dissoute.

(Förster, 1996) a mis en évidence une grande variabilité de cette répartition au cours de l'évènement pluvieux : la proportion de métaux dissous augmente au cours de la pluie, d'un facteur 4 pour l'élément zinc lors d'un évènement de 4mm.

III.2. Les chaussées

Le ruissellement des chaussées est caractérisé par de fortes concentrations en particules solides, métaux lourds et hydrocarbures. Il subit dans une plus large mesure que le ruissellement de toiture, la pollution liée à l'activité humaine, et en particulier le trafic automobile (Xanthopoulos *et al.*, 1993).

Le Tableau 7 regroupe les valeurs des concentrations métalliques dans les eaux de ruissellement de chaussées rapportées dans la littérature.

Tableau 7 : Niveaux de concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) en métaux dans les eaux de ruissellement de chaussées, à l'échelle de l'évènement

	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
Cd	4,5	-	-	0,2-1,3	4,2	13
Cu	150	-	0,1-53,3	13-50	136	184
Pb	300	496	6,1-23,3	49-225	304	525
Zn	500	1100	27,7-123,4	57-1359	436	940

[1] : (Boller, 2004), valeurs moyennes, autoroute. Suisse

[2] : (Constant, 1995), valeurs moyennes sur deux points de rejets, boulevard périphérique parisien. France

[3] : (Gnecco *et al.*, 2005), plages de concentrations, chaussée urbaine, Genoa. Italie

[4] : (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999), plages de concentrations, chaussées urbaine, Paris. France

[5] : Grottker, cité dans (Xanthopoulos *et al.*, 1993), valeurs moyennes, Hildesheim. Allemagne

[6] : (Xanthopoulos *et al.*, 1993), valeurs moyennes, Waldstadt, Allemagne

On note que les concentrations en métaux dans les eaux de ruissellement de chaussées sont également soumises à une grande variabilité en fonction du type de chaussée considéré, de l'occupation du sol et de l'intensité de la circulation.

Ainsi, (Gromaire-Mertz, 1998) cite les résultats de Danneker et al. (1990), concernant la comparaison de trois chaussées à Hambourg, correspondant à différents mode d'occupation du sol ; une rue en zone industrielle (2300 véhicules par jour), une rue en centre ville (16200 véhicules par jour) et une rue en zone résidentielle (500 véhicules par jour). Il apparaît que le plomb, le cuivre et le zinc sont d'autant plus présents que la circulation est importante, les niveaux de concentrations les plus élevés étant retrouvés dans les eaux de ruissellement de la chaussée en centre ville.

De manière générale, il est admis que la pollution métallique dans les eaux de ruissellement de chaussées est principalement sous forme particulaire, des relations très étroites ayant même été établies entre les concentrations métalliques et la concentration en MES (Xanthopoulos *et al.*, 1993). (Gromaire-Mertz, 1998) indique que pour 90% des échantillons moyens analysés (à partir de 9 chaussées différentes échantillonnées), plus de 90% du plomb et plus de 50% du cadmium sont sous forme particulaire, pour le zinc et le cuivre, de fortes variations sont observées d'un site à l'autre.

III.3. Contribution de chaque source au ruissellement total

Dans le cas de Paris et plus précisément du bassin versant du Marais, (Gromaire-Mertz, 1998) a pu mettre en évidence qu'une importante proportion de métaux présents dans les eaux de ruissellement sont imputables aux toitures (Tableau 8) : 64% pour le cuivre, 88% pour le cadmium et le plomb, et 93% pour le zinc.

Notons que pour ce bassin versant, les surfaces des toitures, chaussées et cours représentent respectivement 54,5%, 13% et 22,5% de la superficie totale. La contribution des toitures à la contamination en métaux des ruissellements est donc bien réelle.

Pour ce bassin, les voiries, de même que les cours et jardins, n'ont donc qu'un impact plus limité concernant les apports métalliques dans les eaux de ruissellement.

Tableau 8 : Contributions (en %) des différentes eaux de ruissellement à la contamination métallique totale des eaux de ruissellement du bassin du Marais

	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Toitures	88	64	88	93
Chaussées	7	32	9	5
Cours	5	5	3	2

Il faut également noter que dans ce contexte précis, les toitures métalliques en zinc, présentant des éléments d'étanchéité, d'évacuation ou d'ornement en plomb ou en cuivre sont très nombreux. La contribution relative des différents types d'eaux de ruissellement est donc susceptible de varier fortement d'une zone urbaine à une autre, en fonction des matériaux employés pour les couvertures des bâtiments.

IV. Apports en rivière : quels impacts ?

IV.1. Cadre réglementaire

La nécessité de cadrer et limiter à la source les rejets de contaminants chimiques dans les milieux aquatiques a conduit à sélectionner les substances pour lesquelles des actions prioritaires devaient être menées. Aux Etats-Unis, le Clean Water Act est adopté dès 1972, constituant la première loi fédérale américaine relative à la pollution des eaux. Suite à cette réglementation, l'US-EPA[4] a établi une liste de 126 substances chimiques considérées comme prioritaires.

En Europe, la Directive 76/464/CEE (Directive « Substances dangereuses ») du 4 mai 1976, concernant la pollution causées par les substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique, établit deux listes de substances, représentant au total plus de 132 produits. La liste I regroupe 18 substances (dont le cadmium et le mercure et leurs dérivés) choisies sur la base de leur Persistance, de leur Bioaccumulation et de leur Toxicité (critères PBT). Il s'agit des substances pour lesquelles les rejets au milieu naturel doivent à terme disparaître. La liste II comprend les substances ayant un effet nuisible sur

[4] US – Environmental Protection Agency, Agence américaine de protection de l'environnement

le milieu naturel et pour lesquelles les rejets doivent être réduits. Dans cette Liste II, de nombreuses espèces métalliques sont concernées telles que le zinc, le cuivre, le nickel, le chrome, le plomb, le sélénium, etc.

L'adoption, le 23 octobre 2000 de la nouvelle Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE (Parlement Européen, 2000)), se place dans la continuité de la directive de 1976 et met l'accent sur un niveau élevé de protection des milieux aquatiques (eaux de surfaces continentales et marines, eaux souterraines) contre les substances dites prioritaires (Article 16 « Stratégies de lutte contre la pollution de l'eau »). Une liste de 33 substances[5] ou famille de substances prioritaires a donc été établie avec l'objectif d'en « réduire progressivement les rejets, les émissions et les pertes ».

Parmi ces 33 substances, 8 sont classées comme « dangereuses prioritaires » (selon les critères PBT) et l'objectif les concernant est d'en « arrêter ou supprimer progressivement les rejets, les émissions et les pertes » dans un délai de 20 ans, et 4 sont des espèces métalliques : le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel (ainsi que leurs dérivés).

La Directive Cadre sur l'Eau impose donc un certain nombre de démarches en vue d'atteindre les objectifs fixés en terme de qualité des eaux naturelles, ces démarches incluant notamment « l'identification des pressions et l'étude des incidences de l'activité humaine sur l'état des eaux de surfaces ».

IV.2. Les apports métalliques en Seine

Dans cette partie, seuls les apports métalliques urbains en rivière seront discutés. La Seine a été choisie du fait du nombre important d'études menées sur cette rivière (par le Piren-Seine notamment), et parce que le travail mené dans le cadre de cette thèse a l'Ile de France pour contexte géographique.

IV.2.1. Flux métalliques annuels déversés en Seine

Les flux de métaux (produits par différentes sources) et déversés annuellement en Seine ont été évalués par (Thévenot *et al.*, 2007). Ces flux sont exprimés en $t.an^{-1}$ et sont regroupés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Flux métalliques annuels (en $t.\ an^{-1}$) déversés en Seine

	Cd	Cu	Pb	Zn
Erosion des sols	0,15	10,5	14,0	42,0
Apports ruraux	0,12	3,4	2,1	4,9
Apports urbains	3,05	56,0	51,0	134,0
Dont Emissions industrielles	0,02	4,0	1,1	34,6
Total	3,32	69,9	67,1	180,9

Les apports urbains considérés ici incluent les émissions industrielles, les eaux de ruissellement et les eaux issues des stations d'épuration.

[5] La liste de ces 33 substances prioritaires est disponible en annexe

On note que ces flux métalliques annuels sont importants sur le bassin de la Seine et que leurs niveaux sont particulièrement impactés par les activités urbaines. En effet, les apports urbains, qui incluent les ruissellements, sont responsables d'une grande partie des déversements métalliques en Seine : plus de 90% pour le cadmium et de 80% pour le cuivre, 76% pour le plomb et 74% pour le zinc.

IV.2.2. Niveaux de concentrations en métaux : Amont / Aval de Paris

Pour le zinc, (Pepe *et al.*, 2007) a mesuré des concentrations en Seine sur des prélèvements collectés au cœur de Paris (Quai Saint-Bernard), et en aval de l'agglomération parisienne et de la station d'épuration d'Achères, à Andrésy.

Considérant les résultats obtenus, il apparaît que les concentrations de zinc en Seine sont très impactées par la traversée de l'agglomération parisienne : elles passent de 3 $\mu g.L^{-1}$ dans le centre de Paris à plus de 6 $\mu g.L^{-1}$ en aval de l'agglomération.

Pour le cadmium, le cuivre, et le nickel, (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007) rapporte des données de concentrations en différents points du bassin de la Seine, en amont et en aval de l'agglomération parisienne : respectivement en Marne, à Meaux, et à Saint-Maurice ; et en Seine, à Chatou et à Andrésy.

Les points situés sur la Marne sont soumis à une pression principalement agricole, auxquels s'ajoutent des impacts urbains locaux, le point de prélèvement de Chatou est soumis à des pressions industrielles et le site d'Andrésy est situé quelques kilomètres en aval du rejet de la STEP d'Achères.

Les concentrations recueillies dans les différents échantillons collectés sont rapportées dans le Tableau 10 ci-après.

Tableau 10 : Niveaux de concentration en Cd, Cu et Ni en différents points du bassin de la Seine (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007)

	Cd ($ng.L^{-1}$)	Cu ($\mu g.L^{-1}$)	Ni ($\mu g.L^{-1}$)
Meaux	21	1,4	1,3
Saint-Maurice	25	1,7	1,3
Chatou	40	1,6	1,6
Andrésy	40	2,2	1,8

On note que les niveaux de cadmium sont fortement impactés par la traversée de Paris, puisque les concentrations doublent entre l'amont et l'aval de l'agglomération.

Pour le cuivre, l'impact de Paris n'est pas aussi évident : en effet, les niveaux mesurés à Meaux, Saint-Maurice et Chatou sont équivalents. En revanche, le rejet de la STEP d'Achères occasionne une augmentation du niveau de concentration en cuivre (de 27%).

Enfin, les niveaux de nickel en rivière augmentent de 23% en moyenne entre l'amont et l'aval de Paris, mettant en évidence des rejets au niveau de l'agglomération, probablement en lien avec les activités industrielles.

IV.2.3. Enrichissement des sédiments en métaux

Dans le cadre des travaux menés sur le bassin de la Seine par le Piren-Seine (Thévenot *et al.*, 2002), des sédiments ont été prélevés en différents points de la Seine, depuis les ruisseaux de la source jusqu'à l'embouchure. Dans ces sédiments, les niveaux de métaux ont été évalués et les facteurs d'enrichissement (calculés par rapport au bruit de fond géochimique, c'est-à-dire le niveau naturellement présent dans l'environnement), ont été calculés.

Les résultats montrent des enrichissements importants depuis les zones rurales à l'estuaire, en passant par l'agglomération parisienne, pour le Cd, le Cu, le Pb er le Zn.

Les enrichissements les plus importants sont rapportés pour le zinc : on passe d'un facteur 1 à 2 en milieu rural, à un facteur d'enrichissement d'environ 8 en amont de Paris à un facteur qui atteint 18 en aval de Paris.

Pour les autres espèces métalliques considérées, les facteurs d'enrichissement observés sont légèrement plus faibles, atteignant environ 10 à 12 en aval de Paris, alors que les facteurs d'enrichissement observés en amont de l'agglomération sont de l'ordre de 5 à 7.

D'après (Thévenot *et al.*, 2007), les quantités de métaux ainsi piégés dans les sédiments de la Seine sont de l'ordre de 0,16 t. an^{-1} pour le Cd, de 3 $t.an^{-1}$ pour le Cu, de 1 $t.an^{-1}$ pour le plomb et de 2 $t.an^{-1}$ pour le zinc, tandis que les flux véhiculés vers l'estuaire pour ces 4 espèces sont respectivement de 2,2, 109, 96,5 et 450 $t.an^{-1}$ pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn, dont 70 à 90% sous forme particulaire.

IV.3. Impacts des eaux de ruissellement de toitures sur les organismes aquatiques

IV.3.1. Quelques notions importantes

La notion d'impact environnemental des métaux est toujours délicate à appréhender. En effet, de nombreuses espèces sont essentielles à la vie et il convient alors de faire la part des choses entre essentialité d'une part, et toxicité et biodisponibilité d'autre part. Ce sont ces deux dernières notions qui permettent d'évaluer un risque d'impact sur les milieux.

IV.3.1.1. Biodisponibilité

La biodisponibilité correspond à la proportion de métaux assimilables par les écosystèmes ; cette fraction correspond aux métaux dissous et à la part de métaux particulaires qui est mobilisable lors de modifications physico-chimiques du milieu (Bodar *et al.*, 2005).

L'évaluation de cette biodisponibilité peut se faire par l'analyse des espèces présentes dans le milieu et de leur capacité à être solubilisées dans l'eau mais aussi, pour le zinc par exemple, grâce à l'utilisation d'un test spécifique utilisant des biocapteurs ; on obtient alors un pourcentage de la part biodisponible par rapport à la quantité totale de métal présente dans le milieu (Van Assche *et al.*, 1996; Heijerick *et al.*,

2002).

Un autre type d'évaluation de la fraction labile (ions libres, complexes inorganiques et une part des complexes organiques) des métaux consiste à utiliser des accumulateurs passifs ou DGT – Diffusive Gradient in Thin Films (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007).

Dans le cas des espèces métalliques, les formes chimiques les plus biodisponibles sont les formes ioniques libres, généralement considérées comme directement assimilables par les organismes vivants.

IV.3.1.2. Toxicité

On parle de toxicité quand un organisme est incapable de faire face à une augmentation de la concentration en métal, en l'utilisant directement, en le stockant ou en l'excrétant. La toxicité est directement et intimement liée à la dose d'exposition et dépend de la fréquence et de la durée de la contamination.

On différencie alors, la toxicité aigue (due à un pic ponctuel de la concentration en métal) et la toxicité chronique (liée à une concentration continuellement trop élevée pour être assimilée par l'écosystème). Dans le cas des métaux, il se produit bien souvent un phénomène de bioaccumulation dans les organismes et la toxicité observée est avant tout chronique.

La toxicité est fonction de plusieurs paramètres : l'espèce considérée, l'âge de l'individu, le contaminant… Elle est exprimée de différentes manières suivant l'effet constaté. Ainsi, on considère tout particulièrement les paramètres suivants pour les impacts environnementaux (Van Assche *et al.*, 1996; Bodar *et al.*, 2005; SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), 2007):

- PNEC : Predicted No Effect Concentration : dose pour laquelle aucun effet notable n'est observé sur l'organisme vivant, et $PNEC_{add}$ correspondant à la dose pouvant être apportée au milieu sans induire d'effet sur l'organisme. Cette valeur ne tient pas compte de la quantité initialement présente, on a $PNEC = PNEC_{add} + C_b$, avec C_b (Background concentration), la concentration naturelle dans le milieu,
- PEC : Predicted Environmental Concentration : dose présente dans le milieu et PEC_{add} (avec $PEC = PEC_{add} + C_b$,
- EC_{50} : Effect Concentration 50% : dose pour laquelle 50% des individus considérés présentent des effets indésirables (effets létaux ou d'inhibition de croissance par exemple).

Les évaluations de la toxicité se font de plus en plus en considérant les valeurs $PNEC_{add}$ et PEC_{add} (Bodar *et al.*, 2005; SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks), 2007). Ces valeurs permettent de visualiser directement les seuils maxima que l'environnement peut recevoir en plus de la concentration naturellement présente, sans que des effets néfastes ne soient observés.

(Bodar *et al.*, 2005) préconise l'utilisation des valeurs ne tenant pas compte de la concentration naturelle du milieu, afin de considérer directement la dose métallique maximale pouvant être apportée au milieu sans risque. Le travail mené sur l'élément zinc à l'échelle européenne a abouti à une valeur de $PNEC_{add}$ dans les milieux aquatiques de 7,8 $\mu g.L^{-1}$ de zinc dissous, applicable à l'ensemble du territoire européen

pour laquelle la concentration naturelle a été évaluée entre 5 et 20 µg.L^{-1}.

IV.3.1.3. Evaluation du risque

A partir de ces différents paramètres de toxicité et de biodisponibilité, une évaluation de risque peut être effectuée (Karlen *et al.*, 2001; Bodar *et al.*, 2005).

En effet, le Ratio de Caractérisation du Risque, ou RCR est généralement défini par la relation suivante :

$$RCR = \frac{PEC}{PNEC} = \frac{PEC_{add}}{PNEC_{add}} \qquad \text{Equation 1}$$

La valeur PEC est estimée ou mesurée directement dans le milieu considéré, la valeur PNEC est évaluée pour chaque espèce vivante considérée, à partir de mesure de PNEC et de EC_{50}.

IV.3.2. Ruissellement de toiture : quelle spéciation des espèces métalliques ?

Comme indiqué en VI.3.1.1, la biodisponibilité d'un métal et par voie de conséquence le risque induit par le présence de l'élément pour les organismes vivants dépend avant tout de la forme chimique ou spéciation de l'espèce métallique considérée.

La spéciation des métaux dans les eaux de ruissellement peut être déterminée à l'aide de modèles, qui prennent en compte divers caractéristiques incontournables de la pluie tels que le pH, la dureté, l'alcalinité et la composition ionique.

On trouve ainsi, le modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model), développé par (Tipping, 1994), le modèle MINTEQA2 (Water – Ligand computer model) développé par l'US-EPA (Allison *et al.*, 1991).

IV.3.2.1. Zinc

Beaucoup d'études ont porté sur la spéciation de l'élément zinc dans les eaux de ruissellement de toitures (Karlen *et al.*, 2001; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a; Heijerick *et al.*, 2002; Bertling, 2004). Toutes montrent que le zinc est présent pour 95 à 99% (selon l'importance de la complexation avec les ions SO_4^{2-}) sous forme de Zn^{2+} et pour une faible partie sous forme de $Zn(OH)^+$.

Il s'agit donc des espèces les plus mobiles et biodisponibles dans l'environnement, elle ne sont que très faiblement liées aux matières en suspension (Chebbo *et al.*, 1995).

IV.3.2.2. Cuivre

S'agissant du cuivre, (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b; Karlen *et al.*, 2002) rapporte une plus gande variété de formes chimiques retrouvées dans les eaux de ruissellement. On trouve ainsi par ordre d'importance : Cu^{2+}, $CuSO_4$, $CuCO_3$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ et $Cu(OH)^+$

L'espèce la plus labile est l'ion cuprique $Cu(H_2O)_6^{2+}$, et c'est elle qui est relarguée majoritairement : environ 85 % du cuivre total (Karlen *et al.*, 2002).

IV.3.2.3. Plomb

Le plomb est principalement véhiculé par les eaux de ruissellement sous forme particulaire (Schultze-Rettmer, 1995; Davis *et al.*, 2001). Ces espèces sont en général fortement liées aux particules et suspensions, ce qui amoindri leur caractère biodisponible (Chebbo *et al.*, 1995).

IV.3.2.4. Autres

Pour les autres éléments, peu d'études ont été effectuées, impliquant que très peu d'informations sont disponibles

L'aluminium et le fer issu de l'acier se trouveraient relargués sous leur forme ionique la plus simple, Al^{3+} et Fe^{2+} (Santana Rodriguez *et al.*, 2003; Escudero *et al.*, 2007; Bartolomé *et al.*, 2008)).

Toutefois, ce sont d'excellents agents complexant et ils ne restent probablement pas sous forme libre, se liant rapidement à d'autres espèces en solution, ce qui tendrait à diminuer leur biodisponibilité.

IV.3.3. Bilan des études écotoxicologiques menées sur les eaux de ruissellement de toitures

IV.3.3.1. Données de la littérature

Dans le cadre des eaux de ruissellement de toitures, la majorité des études d'écotoxicologie menées portent sur le zinc qui est considéré comme étant le métal le plus biodisponible dans l'environnement et donc qui occasionne potentiellement le plus d'impacts sur les organismes vivants. On trouve néanmoins aussi quelques données relatives au cuivre.

Ce type d'études écotoxicologiques, spécifiques aux eaux de ruissellement de toitures reste cependant assez rares, ne permettant de dresser un bilan que parcellaire des impacts possibles de ces eaux sur les milieux aquatiques.

IV.3.3.2. Tests effectués

Deux test sont pratiqués classiquement afin d'évaluer la toxicité d'espèces chimiques pour les organismes vivants : le test de toxicité sur les algues vertes et le test de biodisponibilité à biocapteurs (Verbiest *et al.*, 1999; Heijerick *et al.*, 2002; Karlen *et al.*, 2002).

Dans cette synthèse, seul le premier test et ses résultats concernant la toxicité du zinc et du cuivre seront abordés.

Le test sur les algues vertes est normalisé (OECD, 1984). Il consiste à étudier l'inhibition de la croissance de l'algue *Raphidocelis Subcapitata*, une algue verte d'environ 1µm de long naturellement présente dans les milieux aquatiques, exposée pendant 72 heures à différentes concentrations de métal (dilutions successives d'échantillons d'eaux de ruissellements collectées). La croissance des algues est mesurée toutes les 24 heures par spectrophotométrie et l'inhibition de la croissance est déterminée après 72 heures par comparaison avec une culture témoin. Les résultats sont exprimés en valeurs 72h-EC_{50} (en

$\mu g.L^{-1}$) : la concentration causant une inhibition de 50% de la croissance des algues, qui sont souvent rapportés en unités toxiques (TU = 100 / 72h-EC_{50} (en $\mu g.L^{-1}$)), plus le TU est élevé, plus le milieu est toxique pour l'algue.

IV.3.3.3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus pour le zinc (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a) et le cuivre (Karlen *et al.*, 2002) montrent qu'il y a toujours une très bonne corrélation entre le niveau de toxicité et la concentration en métal dans l'échantillon, ce qui tend à confirmer que les métaux présents dans les eaux de ruissellement sont sous une forme libre, et donc biodisponible.

Pour le zinc, les valeurs des 72h-EC_{50}, mesurées par les différentes équipes sont assez homogènes (Tableau 11) avec des concentrations impliquant une réduction de croissance de 50 % de l'ordre de 60 à 70 $\mu g.L^{-1}$ pour les ruissellements issus de zinc neuf.

Tableau 11 : Valeurs des 72h-EC_{50} mesurées en utilisant des eaux de ruissellements issues de différents matériaux en zinc

72h-EC_{50} (µg $Zn.L^{-1}$)		Référence
min.	max.	
19	138	(Bertling *et al.*, 2006)
23,3	101	(Heijerick *et al.*, 2002)
39	117	(Muyssen *et al.*, 2001)
23,7	70,2	(Karlen *et al.*, 2001)
30	170	(Toussaint *et al.*, 1995)

Si l'on compare ces valeurs avec les taux de zinc observés dans les eaux de ruissellements de toitures (Tableau 4), il apparaît que les niveaux moyens observés dépassent largement ces valeurs mettant en évidence un impact sur le milieu.

Pour le cuivre, les données sont beaucoup moins nombreuses. (Karlen *et al.*, 2002), rapporte des 72h-EC50 s'échelonnant entre 6 et 24 µg $Cu.L^{-1}$ et (Odnevall Wallinder *et al.*, 2002a) indique des valeurs dans une gamme de 13 à 22 µg $Cu.L^{-1}$. Là encore, la contamination des eaux de ruissellement est supérieure à ces valeurs seuils, particulièrement lorsque le toit comporte quelques éléments en cuivre (Figure 3).

IV.3.4. Conclusions

Ces études sont réalisées avec de l'eau issue directement de toits (expérimentaux ou réels), ce qui implique que l'on travaille avec des concentrations en métaux très supérieures à ce qu'elles seraient dans les milieux aquatiques : l'eau de ruissellement est simplement filtrée et des dilutions sont effectuées pour la réalisation des tests. Dans la réalité, d'importantes modifications peuvent être observées sur la contamination métallique des eaux de ruissellement entre leur point d'émission et leur point d'arrivée dans le milieu récepteur : on note en effet une dilution pouvant s'avérer importante (Verbiest *et al.*, 1999)et d'autre part une modification notable de la spéciation des métaux qui peuvent rapidement se

complexer avec d'autres espèces au profit de molécules moins biodisponibles, il peut également y avoir adsorption par les sédiments.

En effet, (Bertling *et al.*, 2006) montre que les interactions des espèces du zinc avec le sol conduisent très rapidement à réduire la fraction biodisponible de 95 % environ à 30 %. La concentration en métal dans les ruissellements chute alors rapidement de valeur de l'ordre du $mg.L^{-1}$ à des teneurs beaucoup plus faible, de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$. La majorité du zinc est retenu par les sols et ce jusqu'à ce que le sol soit saturé (tel un filtre qui fini par percer). Le zinc ainsi piégé dans le sol reste toutefois largement extractible (pour 85 à 99 % du total), avec de l'EDTA. Il est alors à nouveau disponible pour les organismes vivants.

L'ensemble de ces phénomènes tend à faire diminuer l'écotoxicité des métaux dans le milieu récepteur.

Néanmoins, la contamination des sols et des sédiments par les métaux lourds est donc un phénomène assez important, qu'il convient de prendre en compte.

Chapitre 1.2. Corrosion et lessivage des matériaux de toitures

« Chaque science, chaque étude, a son jargon inintelligible, qui semble n'être inventé que pour en défendre les approches. »

Voltaire

I. Utilisation des matériaux métalliques en couverture

I.1. Généralités sur les toitures

La toiture est un élément fondamental du bâtiment. Elle a en effet une fonction très importante de protection et d'isolation. Elle doit assurer l'imperméabilité du bâtiment (face à l'air et à la pluie notamment), résister aux vents violents, et garantir un confort à la fois thermique et acoustique.

Une toiture est donc un ouvrage complexe, présentant de nombreux points singuliers[6] de différentes natures (Figure 4).

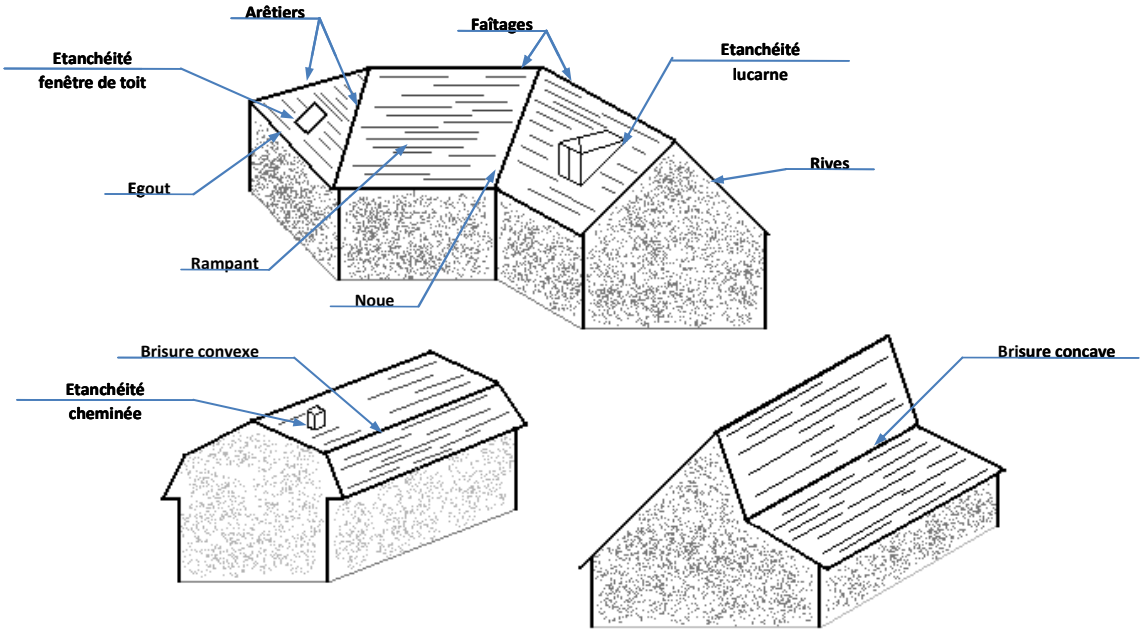


Figure 4 : Les points singuliers sur une toiture

[6] Les définitions de ces éléments singuliers sont rapportées en annexe.

Il peut s'agir de points de jonction entre différents éléments de toits :

- entre différents pans de toiture : noue, faîtage, arêtiers, brisures,
- entre un pan de toiture et un mur, ou à l'extrémité d'une toiture : rive,
- entre la toiture et un ouvrage de pénétration : cheminée, fenêtre de toit, lucarne, chien assis.

Ou encore des éléments d'évacuation des eaux pluviales, les lignes d'égouts permettant de faire la jonction entre la toiture et la gouttière, la gouttière elle-même et les descentes de gouttière.

Ces éléments, bien que ne constituant pas la partie la plus importante du toit (en terme de surface), sont fondamentaux pour l'étanchéité de la toiture et la pérennité du bâtiment. La réalisation de ces éléments singuliers, dont la qualité est déterminante, fait le plus souvent appel à l'utilisation de pièces métalliques.

I.2. L'utilisation des matériaux : étude de marché

I.2.1. Quels types de matériaux ?

Les matériaux de couverture sont très nombreux, et sont généralement divisés en deux groupes, suivant la taille des éléments :

- Les *grands* éléments de couvertures incluant les couvertures métalliques en acier, zinc, aluminium, cuivre et plomb, les plaques ondulées en fibres ciment, les plaques d'éclairement (PVC, Polyester et Polycarbonate),
- Les *petits* éléments de couvertures parmi lesquels on trouve les tuiles en terre cuite (canal, plates ou à emboîtement), les ardoises naturelles, les tuiles en béton, les ardoises en fibres ciment, les tuiles métalliques et les bardeaux bitumineux.

Chacune de ces familles de matériaux est plus ou moins employée en fonction du contexte : principalement la région (de nombreuses traditions régionales existent : l'ardoise dans le nord ouest de la France et la tuile rouge dans le sud est par exemple), et le type de bâtiment (pavillon, habitât collectif, bâtiment industriel…).

I.2.2. Le marché des matériaux de couverture [7]

Cette partie a été établie à partir de données recueillies dans le cadre d'une étude de marché réalisée en 2006 (MSI Marketing Research for Industry Ltd, 2006), pour « les matériaux de couverture de toits installés sur des bâtiments neufs ou de l'entretien-rénovation de logements et de bâtiments non résidentiels ou industriels », entre les années 2001 et 2005. Ces données sont exprimées en m^2 de toitures mis en œuvre.

Dans un premier temps, un bilan sera fait à l'échelle de la France, puis nous nous focaliserons sur l'Ile-

[7] Il est à noter que le travail de synthèse réalisé ici concerne exclusivement les données relatives à l'utilisation des matériaux en temps que rampant. En effet, aucune donnée n'a pu être trouvée pour réaliser une étude de marché similaire concernant les éléments singuliers ou même les ouvrages d'évacuation des eaux pluviales.

de-France, contexte géographique de cette thèse.

- *Le marché en France en 2005*

En 2005, tous matériaux confondus, il s'est vendu environ 125 millions de m^2 de couverture. Ce chiffre est globalement constant entre 2001 et 2005 (129 millions en 2001), après un pic des ventes (principalement de petits éléments) observé en 2000 suite à la grande tempête de fin 1999, qui a occasionné de nombreuses restaurations de toitures.

Considérant tout d'abord la répartition entre petits et grands éléments de couverture, il apparaît qu'en terme de m^2, il y a davantage de petits éléments vendus. Considérant ensuite la répartition de ces éléments entre bâtiment à usage résidentiel et à usage non résidentiel, il apparaît évident que ces petits éléments sont employés principalement en zone résidentielle, tandis que les grands éléments trouvent leur place sur les autres types de bâtiment (cf. Figure 5). Avec 27,9 millions de m^2 vendus, les couvertures métalliques représentent 22% du marché des matériaux de couverture.

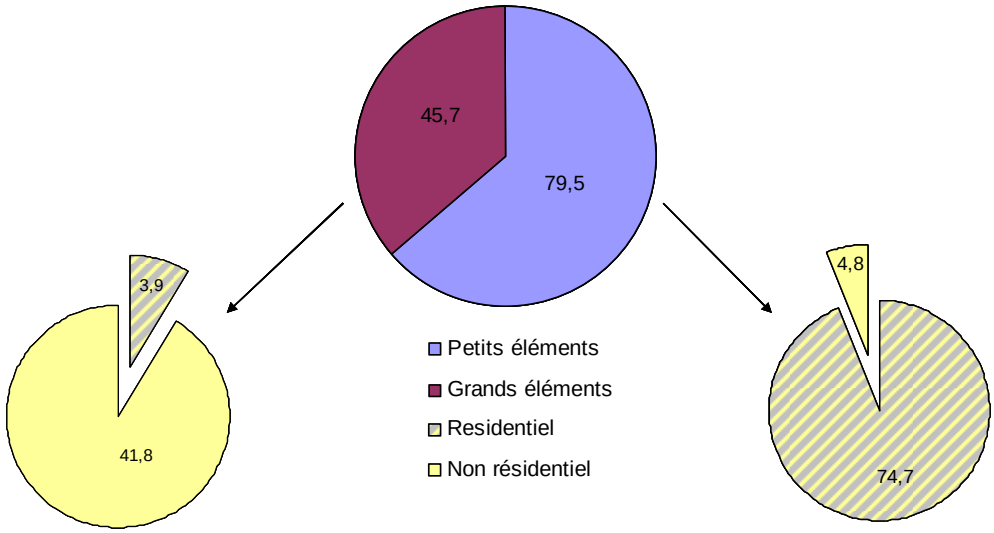


Figure 5 : Marché des petits et grands éléments de couverture : répartition du marché et type d'usage (en millions de m^2)

La Figure 6 rapporte la répartition du marché entre les différents petits éléments de couvertures.

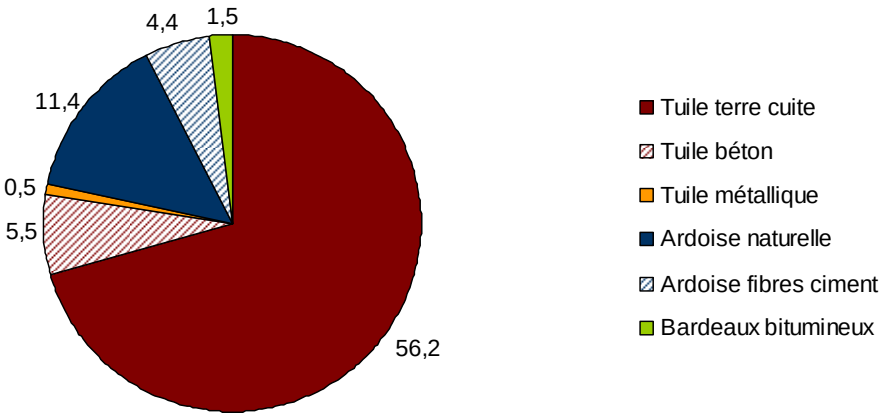


Figure 6 : Marché des petits éléments de couverture (en millions de m^2)

La tuile en terre cuite, matériau ancien, est toujours très utilisée, tant pour ses qualités esthétiques que sa résistance mécanique. Elle est employée partout en France, mais particulièrement dans les régions du sud où elle représente plus de 90% des petits éléments. L'ardoise naturelle est elle aussi massivement employée, appréciée pour sa facilité de mise en œuvre. C'est dans l'ouest de la France qu'elle est le plus utilisée avec 44% de part de marché (contre seulement 30% pour la tuile rouge). Les autres types de matériaux sont moins populaires : la tuile béton, largement utilisée dans les années 50 ne cesse de régresser du fait de sa mauvaise tenue au temps et aux intempéries ; les ardoise en fibres ciment, initialement composées d'amiante (interdite depuis 1996 dans la fabrication de matériaux de couverture) continuent de souffrir d'une mauvaise image auprès des utilisateurs ; les bardeaux bitumineux et les tuiles métalliques ne sont encore employés que de manière anecdotique sur les toitures françaises.

Concernant les grands éléments, la Figure 7 montre que le métal occupe environ 60% du marché. Suivent ensuite les plaques ondulées en fibres ciment (28%), qui sont en recul depuis quelques années, pour les mêmes raisons que les tuiles réalisées dans ce matériau. Les plaques d'éclairement sont de plus en plus utilisées, particulièrement pour les bâtiments industriels ou de loisirs (gymnases, hall d'expositions). Enfin, comme pour les petits éléments, le revêtement bitumineux n'est que très peu utilisé.

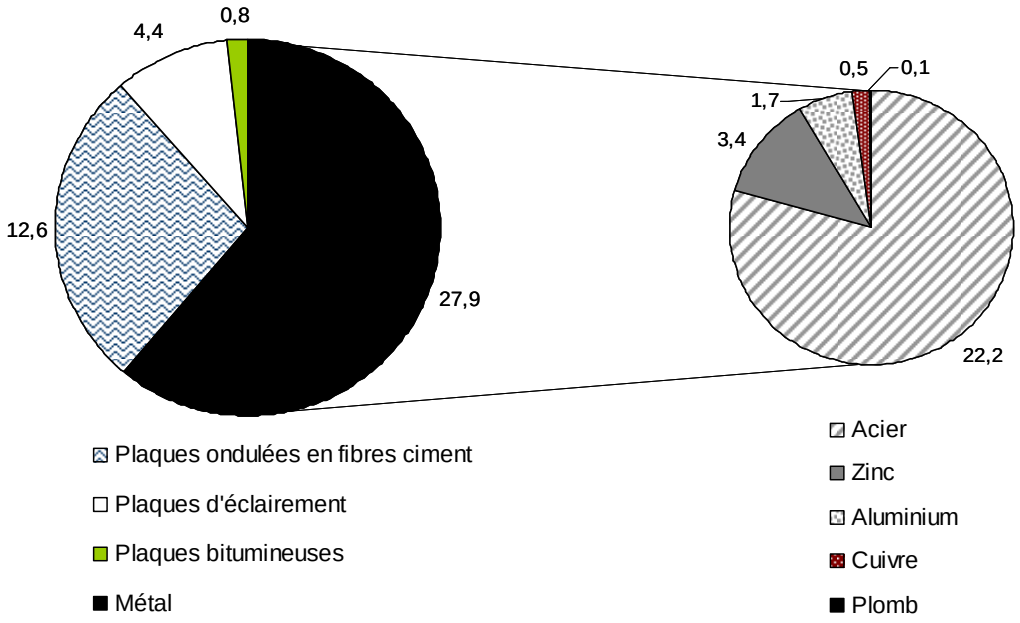


Figure 7 : Marché des grands éléments de couverture (en millions de m^2)

Le marché des couvertures en métal est partagé entre 5 grandes familles : les aciers, le zinc, l'aluminium, le cuivre et le plomb. Ce sont les aciers qui sont les plus utilisés (80% des couvertures métalliques). Leur usage est principalement industriel et agricole : ils occupent 83% du marché des couvertures métalliques pour les bâtiments à usage non résidentiel contre seulement 59% pour les bâtiments résidentiels. Ces solutions de couvertures sont adaptées aux besoins des bâtiments industriels : ils allient esthétisme, bonne résistance dans le temps et coût abordable (sauf pour les inox qui sont dans une gamme de prix

plus haute). De nombreux fabricants proposent également des aciers laqués qui permettent de ralentir la corrosion et d'offrir une large gamme de coloris aux acheteurs.

Le zinc arrive en seconde position, avec 12% de part de marché. Il est globalement très apprécié pour ses qualités de mise en œuvre et sa durabilité. A l'inverse de l'acier, il est davantage utilisé pour des bâtiments à usage résidentiel (36% contre 6% pour les bâtiments autres). Le marché du zinc est très spécifique du fait de son utilisation depuis plusieurs siècles en France : ce matériau a acquis un véritable statut au sein des traditions architecturales en France, particulièrement en région parisienne.

L'aluminium est 3ème, avec seulement 6% du marché. Il est le concurrent direct de l'acier, en raison de son plus faible poids, de sa longévité supérieure et de sa meilleure isolation acoustique et thermique. On le trouve tout particulièrement sur les bâtiments de loisirs, sous forme de bacs nervurés et ondulés (établissements sportifs, salles de concerts).

Le cuivre et le plomb n'occupent à eux deux que 2% du marché des couvertures métalliques malgré leur grande résistance au temps et leur malléabilité. Malgré ses nombreuses qualités, le cuivre n'est en effet que très peu employé en France (à la différence d'autres pays européen qui y sont très attachés, comme la Suède). On le trouve davantage en éléments d'évacuation des eaux pluviales (gouttières et descentes), qu'en grands panneaux. Le plomb est en recul depuis de nombreuses années : les toits intégralement en plomb sont assez rares (le plus célèbre est celui du Château de Versailles) ; en revanche, il reste assez présent pour les éléments d'étanchéité des toits (particulièrement sur les raccords sur pénétration des fenêtres de toits ou des cheminées, en rive contre un mur…) du fait de sa très grande malléabilité.

- *Le marché en Ile-de-France et à Paris*

En Ile-de-France, la répartition entre matériaux métalliques et non métalliques est sensiblement la même qu'à l'échelle nationale : respectivement 21 et 79% en Ile-de-France contre 22 et 78% pour la France entière (Tableau 12).

Tableau 12 : Utilisation des matériaux métalliques : comparaison entre la France et la région Ile-de-France, pourcentages par rapport à l'ensemble des matériaux et par rapport aux matériaux métalliques seuls

	France		**Ile-de-France**	
	$\%_{total}$	**$\%_{métal}$**	**$\%_{total}$**	**$\%_{métal}$**
Matériaux métalliques	22,3	-	21,3	-
Acier	17,7	79,6	12,3	60,7
Zinc	2,7	12,2	6,7	29,5
Aluminium	1,4	6,1	1,6	7,6
Cuivre	0,4	1,8	0,6	2,7
Plomb	0,1	0,4	0,1	0,4

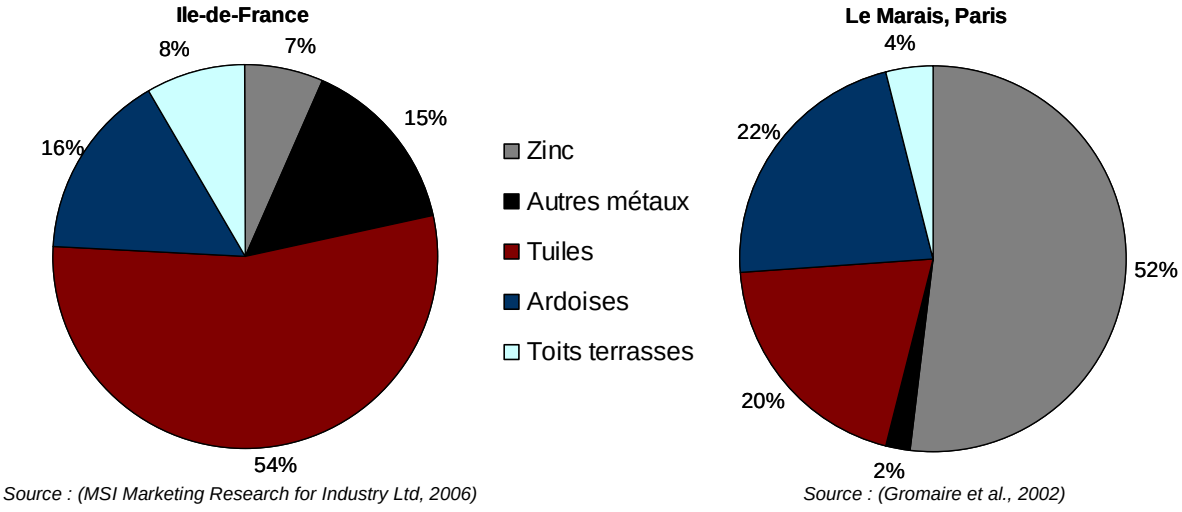
Les fréquences d'utilisation des matériaux non métalliques sont également assez bien conservées, hormis pour les éléments en fibres ciment qui présentent quelques particularités : les tuiles sont davantage employées en Ile-de-France (12% contre seulement 4% au niveau national), et les plaques

sont au contraire sous représentées (2% au lieu de 10%), ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il y a moins de bâtiments agricoles dans cette région.

En revanche, l'utilisation des matériaux métalliques est très différente : les proportions de chacun des matériaux métalliques recensés précédemment changent beaucoup.

De nombreuses différences existent également entre la région Ile-de-France en général et la ville de Paris. En effet, en fonction de la date d'urbanisation, le zinc peut être très largement présent. Ainsi, pour le cas du Marais (un bassin versant de 42 hectares en plein cœur de Paris), la répartition des différents types de matériau employés a été évaluée (Gromaire *et al.*, 2002), mettant en évidence le cas particulier des toits de Paris. La Figure 8 montre l'utilisation des différentes familles de matériaux, dans la région entière et dans le quartier du Marais.

Le cas du Marais est un peu extrême en terme de présence du zinc : dans d'autres quartiers plus récemment urbanisés, il est présent en moindre quantité. Au niveau de la ville de Paris, environ 40% des toits sont couverts en zinc et la proportion des toitures terrasses (généralement en graviers) est plus importante que dans le Marais.



Source : (MSI Marketing Research for Industry Ltd, 2006)

Source : (Gromaire et al., 2002)

Figure 8 : Utilisation des différentes familles de matériaux de couverture, en Ile-de-France et dans le quartier du Marais.

Il est à noter que dans le cas de Paris, la situation est relativement figée du fait des règles relatives à la préservation des monuments historiques. Dans un périmètre établi autour de ces bâtiments, toutes les modifications doivent être validées par les Bâtiments et Architectes de France : généralement dans ce cas, la règle est à la réfection à l'identique ou au rétablissement d'un aspect antérieur du bâtiment.

I.3. Caractéristiques des matériaux métalliques de couverture

Les données détaillées dans cette partie sont issues à la fois de l'étude des DTU (Documents Techniques Unifiés), documents à destination des couvreurs décrivant les caractéristiques des matériaux à employer et les techniques de mises en œuvre de ces matériaux en couverture, et d'une analyse d'informations recueillies auprès de professionnels sur le salon « Bâtimat 2005 ».

I.3.1. Composition des matériaux

Les matériaux métalliques employés pour les couvertures, que ce soit pour le rampant, les éléments d'étanchéité ou d'évacuation des eaux de pluie, répondent à des normes de fabrication et d'usinage précises en lien avec leur usage. Les caractéristiques des matériaux employés en couvertures sont données ci-après, le Tableau 13 donne la composition des matériaux et les teneurs en différents éléments métalliques présents dans les alliages.

Tableau 13 : Composition des matériaux employés en couverture (en pourcentage massique)

	Zinc	Cuivre	Plomb	Aluminium	Acier Inox.
Ag			Max. 0,005		
Al	Max. 0,015			Base	
Bi			Max. 0,1		
C					Max. 0,03
Cr					10,5 à 12,5
Cu	0,08 à 1	Base	0,03 à 0,06	Max. 0,05	
Fe				Max. 0,4	Base
Mg					
Mn				Max. 0,05	Max. 1,5
Ni				Max. 0,05	0,3 à 1
P		0,015 à 0,04			Max. 0,04
Pb			Base		
Sb			Max. 0,005		
Si				Max. 0,25	Max. 1
Sn			Max. 0,005		
Ti	0,06 à 0,2			Max. 0,07	Max. 1
Zn	Base	0,1 à 1	Max. 0,001	Max. 0,05	

- Le zinc employé en toiture répond à la norme NF EN 988 (AFNOR, 1996a). Le minerai dont il est extrait est la blende (ZnS), contenant du cadmium, le raffinage du minerai permet d'éliminer les impuretés au maximum. Le procédé électrolytique actuel (hydrométallurgie) permet d'obtenir du zinc pur à 99,995%. Il est à noter que la qualité des alliages de zinc employés pour les couvertures ont évolué au cours des dernières décennies. En effet, avant les années 1980, le procédé de purification à partir du minerai était différent (distillation fractionnée) et ne conduisait qu'à un zinc pur à 99,9%, l'impureté étant principalement du cadmium.

  Le zinc utilisé en couverture, n'est pas employé pur mais en alliage, afin d'améliorer ses propriétés mécaniques : il contient donc du cuivre, du titane et de l'aluminium. Les ajouts contrôlés de ces éléments métalliques sont effectués sous forme liquide dans des fours à induction.

  On trouve maintenant différents types de zinc parmi lesquels des matériaux dits « prépatinés » - Anthra-Zinc et Quartz-Zinc (il s'agit là des noms commerciaux de ces produits développés par Umicore) - ayant subi une phosphatation donnant au matériau un aspect vieilli. Ces matériaux résultent d'un procédé de traitement de surface d'un zinc naturel. Il s'agit d'une patine accélérée,

obtenue par un traitement chimique par phosphatation, et non d'une peinture ou d'une coloration. Ce procédé de prépatinage donne ainsi au zinc un aspect patiné immédiat, qui s'apparente à la patine du zinc naturel après quelques mois d'exposition à l'air. Ces nouveaux matériaux ont été développés pour leurs qualités esthétiques : l'Anthra-Zinc est gris anthracite et est apprécié pour son harmonie avec les ardoises ; le Quartz-Zinc est gris quartz, il est apprécié en rénovation car il présente la même couleur qu'un zinc naturel patiné.

- Le cuivre répond à la norme NF EN 1172 (AFNOR, 1996b). Il est issu de la chalcopyrite (CuFeS), dans lequel il est présent à 34%. L'alliage employé en toiture contient du phosphore, il peut aussi contenir du zinc.
- Le plomb est généralement issu du recyclage de matériaux, ce qui fait qu'il contient un nombre assez important d'impuretés. La qualité du matériau employé en toiture est normée (AFNOR, 2007a), limitant les quantités de ces impuretés : le plomb peut ainsi contenir du cuivre, du cadmium, de l'antimoine, du bismuth, de l'argent, de l'étain et du zinc.
- L'aluminium est extrait de la bauxite, minerai dans lequel il est très présent sous forme d'Alumine Al_2O_3. La norme réglementant son utilisation en toiture est la NF EN 573/3 (AFNOR, 2007b). Les alliages employés contiennent de nombreuses espèces tels que le silicium, le fer, le cuivre, le manganèse, le magnésium le zinc et le titane.
- Enfin, les aciers sont également employés. Les aciers sont des alliages à base de fer additionnés d'un faible pourcentage de carbone (de 0,05 à 2% en masse). L'acier *inoxydable*, répondant à la norme NF En 10088 (AFNOR, 2005), contient généralement du nickel, mais surtout du chrome (au moins 10% en masse) : c'est ce chrome qui confère son caractère « inoxydable » au matériau, lors de la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui lui créée une véritable peau protectrice.

  L'acier *galvanisé* est lui aussi largement utilisé, il s'agit d'un acier standard recouvert de zinc (200 à 450 $g.m^{-2}$ de zinc, selon la qualité, en double face), norme NF P34-310 (AFNOR, 1994).

I.3.2. Mise en œuvre

Ce paragraphe a pour objectif de décrire succinctement les techniques classiques de couverture employant des matériaux métalliques, en grandes feuilles ou en petits éléments pour les points singuliers.

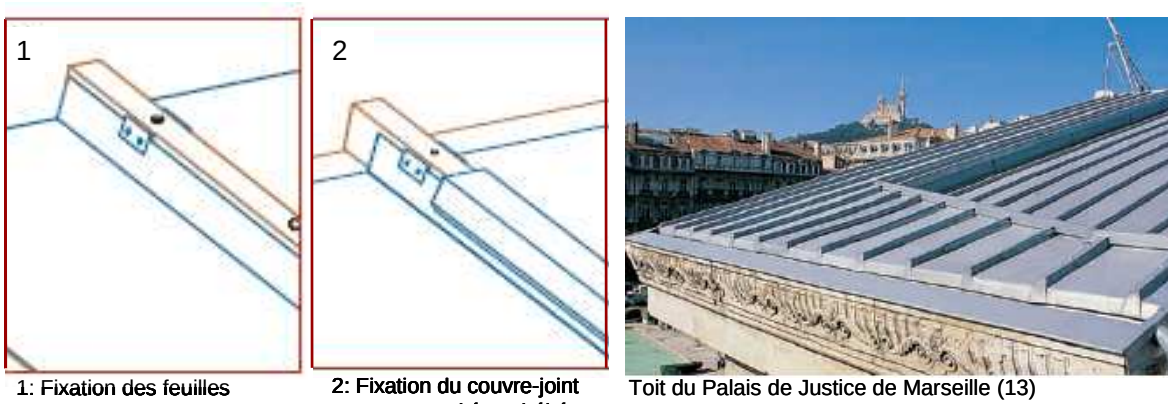
- *Feuilles métalliques*

Les feuilles métalliques employées en couverture peuvent être petites (2 à 3 mètres de longueur), ou très grandes (jusqu'à 10 mètres de longueur), leur largeur est généralement comprise entre 0,5 et 1 mètre. Ces feuilles sont attachées entre elles dans le sens de la pente par des agrafures de 0,05m, une pour fixer la feuille à la charpente, une autre pour fixer les feuilles entre elles (DTU 40.3 : couverture en plaques métalliques, DTU 40.4 : Couverture en feuilles et bandes métalliques). Généralement, les attaches employées sont dans le même matériau que celui des feuilles (afin d'éviter les attaques de

corrosion entre matériaux), on trouve aussi des soudures en alliage d'étain et de plomb.

Les techniques les plus répandues de poses de ces plaques métalliques sont les tasseaux, et les joints-debouts.

Toitures à tasseaux : le procédé consiste à relier les feuilles par interposition d'un tasseau bois fixé sur le voligeage dans le sens de la pente. Les deux feuilles de zinc sont relevées contre le tasseau. Le tasseau et les relevés sont recouverts d'un couvre-joint en zinc assurant l'étanchéité de l'ensemble (Figure 9).



1: Fixation des feuilles contre le tasseau.

2: Fixation du couvre-joint pour assurer l'étanchéité.

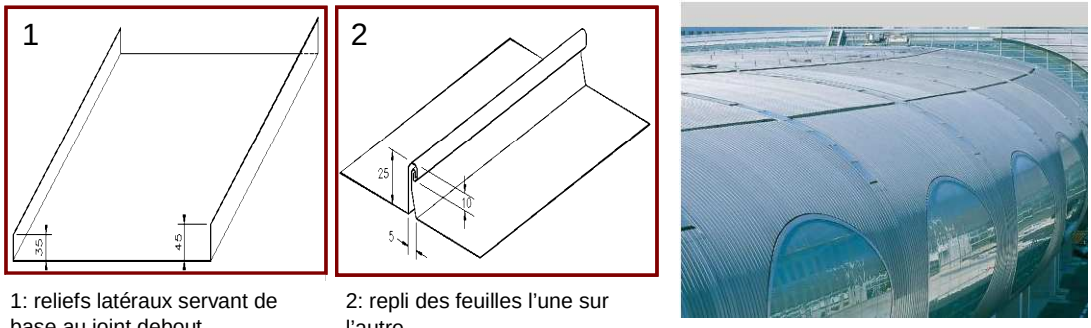
Toit du Palais de Justice de Marseille (13)

Adapté d'une illustration Umicore

Source: Umicore

Figure 9 : Réalisation d'une toiture à tasseau : description de la technique (gauche), toit terminé (droite)

Toiture à joints debout : les feuilles sont fixées entre elles en repliant les bords l'un sur l'autre, à la verticale, dans le sens de la pente. C'est ce repli qui assure l'étanchéité (Figure 10).



1: reliefs latéraux servant de base au joint debout.

2: repli des feuilles l'une sur l'autre.

Terminal 2F, Roissy Charles de Gaulle

Adapté du DTU 40.41

Source: Umicore

Figure 10 : Réalisation d'une toiture à joints debout : description de la technique (gauche), toit terminé (droite)

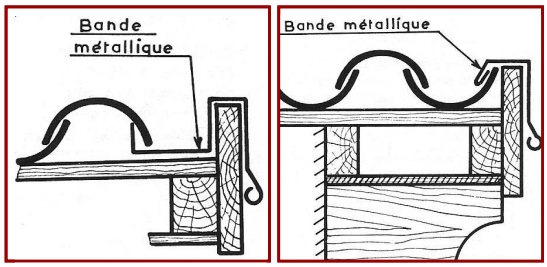
- *Eléments d'étanchéité*

Tous les types de toits ont des éléments d'étanchéité métalliques. En effet, les noues, rives, raccords sur pénétration… (Figure 4), sont généralement en métal, même sur les toits non métalliques couverts en ardoises ou en tuiles.

La Figure 11 montre un exemple[8] de mise en œuvre de rive métallique dans le cas d'un toit en tuile. La

[8] Pour les toits en tuiles, les autres éléments singuliers et leur mise en œuvre sont décrits en annexe.

bande métallique employée peut être en zinc ou en plomb.



Adapté du DTU 40.22

Figure 11 : Rive débordante réalisée en métal dans le cas d'un toit en tuile canal

I.3.3. Coût et durée de vie

La Figure 12, rapporte une échelle de prix pour les différents matériaux métalliques. Le zinc est généralement moins coûteux que le cuivre, lui-même moins onéreux que le plomb. L'acier se situe entre le zinc et le plomb, dépendant du type d'alliage considéré (l'acier inoxydable est plus cher que l'acier galvanisé).

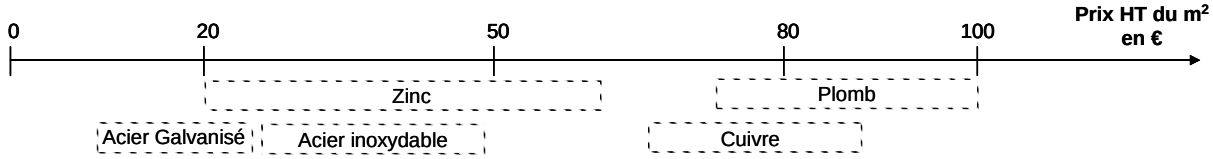


Figure 12 : Echelle de prix des matériaux métalliques

En terme de durée de vie, tout dépend du type d'atmosphère dans laquelle sont exposés les matériaux (cf. ce chapitre III.1.1), néanmoins, la résistance des matériaux dans le temps est classiquement hiérarchisée comme indiqué en Figure 13.

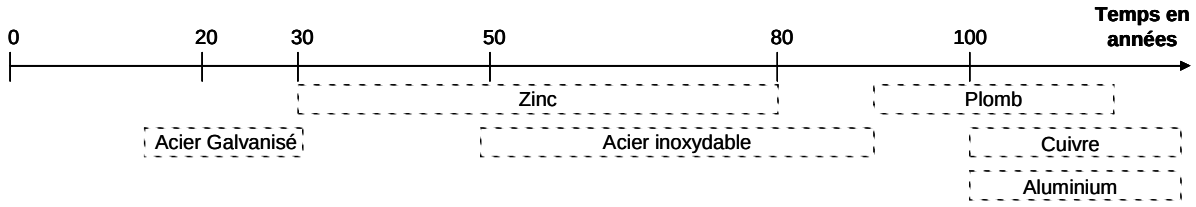


Figure 13 : Durée de vie des matériaux métalliques

II. La corrosion atmosphérique

II.1. Définitions générales

II.1.1. Qu'est ce que la corrosion ?

La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par son environnement. Elle implique une notion de modification dommageable pour l'emploi d'un métal, c'est la différence fondamentale entre corrosion et oxydation : tous les métaux s'oxydent, mais tous ne se corrodent pas (Cresson *et al.*, 1998). Dans tous

les cas, la corrosion est un phénomène naturel, qui ramène le métal à son état initial d'oxyde. En effet, à quelques exception près (l'or, les métaux de la famille du platine), les métaux sont présents sur Terre sous forme d'oxydes dans les minerais (par exemple la bauxite pour l'aluminium, l'hématite pour le fer, la blende pour le zinc). Depuis la préhistoire, l'homme n'a eu de cesse de développer des techniques (la métallurgie) pour extraire et réduire ces oxydes pour les amener à l'état de métal, indispensable dans grand nombre d'activités humaines.

D'une manière générale, la corrosion est une réaction chimique au cours de laquelle un composé métallique cède des électrons. Les exemples les plus connus de corrosion sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau, avec ou sans oxygène, telles que la rouille du fer ou de l'acier, la formation de « vert-de-gris » sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). On parle alors de corrosion *aqueuse*, qui est due à plusieurs phénomènes : la dissolution, l'apparition d'effets de piles électrochimiques, la piqûration (Landolt, 2003).

La corrosion est donc un phénomène électrochimique, directement lié à la structure atomique et électrique de la matière. En effet, la matière est constituée de particules électriquement neutres (atomes, molécules) et de particules élémentaires porteuses de charges électriques (ions et électrons).

La corrosion se fait donc au contact entre un métal et une phase fluide (aqueuse ou gazeuse).

La phase métallique possède une structure chimique qui peut être décrite comme suit :

- des ions M^{n+}, disposés suivant un empilement rigide (réseau cristallin)
- des électrons de conduction, libres de se déplacer n'importe où dans le métal. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux et notamment leur conductibilité électrique.

La phase fluide, quant à elle, est composée :

- de molécules neutres
- d'anions et de cations, très mobiles, qui confèrent à l'eau sa conductibilité électrique.

Fondamentalement, la corrosion est le passage d'ions métalliques dans la phase fluide (oxydation), qui libère des électrons, instantanément captés par une substance oxydante (réduction).

L'exemple classique de dissolution ci-après (processus de corrosion le plus courant) illustre ce propos (Philibert *et al.*, 1998):

- L'oxydation du fer en milieu aqueux acide : le fer se dissout, libérant du H_2. Il s'agit d'un processus rapide de corrosion en milieu aqueux :

$$2\,Fe + 6\,H_3O^+ \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 6\,H_2O + 3\,H_2 \qquad \text{Equation 2}$$

qui peut s'écrire :

$$2\,Fe \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 6\,e^-$$

$$6\,H_3O^+ + 6\,e^- \rightarrow 6\,H_2O + 3\,H_2$$

- L'oxydation du fer en présence d'oxygène (dans l'air ou dans l'eau en continuité de

l'équation 1), formant de l'hématite :

$$4\,Fe + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3$$ Equation 3

qui peut se décomposer en :

$$4\,Fe \rightarrow 4\,Fe^{3+} + 12\,e^-$$
$$3\,O_2 + 12\,e^- \rightarrow 6\,O^{2-}$$

L'hématite peut donc être décrite comme un cristal ionique (Fe_2^{3+}, O_3^{2-}), ce qui n'est pas tout à fait exact, mais donne une bonne approche du phénomène d'oxydation (Landolt, 2003).

Au cours de ces réactions, le fer perd des électrons : il est oxydé. Le composé oxydant associé gagne des électrons : il est réduit.

II.1.2. La corrosion atmosphérique

Dans le bâtiment, la corrosion des matériaux métalliques employés est la première cause de dégradation des infrastructures. L'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de restauration ou de protection des matériaux.

Il s'agit dans ce cas de corrosion *atmosphérique*, corrosion générée par l'atmosphère et ses conditions (humidité, pollution…) à des températures naturelles. Ce type de corrosion des métaux est similaire à la corrosion aqueuse, le processus le plus courant est un processus de dissolution (Landolt, 2003).

Une des spécificités de la corrosion atmosphérique est le changement incessant des conditions : en fonction de la météorologie et des saisons, les températures, les conditions d'humidité, de salinité… varient sans cesse. Ce sont ces cycles : chaud/froid et sec/humide, qui favorisent et accélèrent tout particulièrement la corrosion atmosphérique.

Cette corrosion résulte de l'action de deux constituants principaux de l'atmosphère : l'eau atmosphérique (plus ou moins polluée) et l'oxygène de l'air.

Trois types de corrosion sont rencontrés en fonction de l'humidité de l'air (Cresson *et al.*, 1998):

1. Corrosion sèche : l'humidité relative est faible, l'oxydation est très lente avec la formation d'un film d'oxyde très fin.
2. Corrosion humide : le taux d'humidité relative est supérieur à 60%, la corrosion dépend alors de la température et de l'hygroscopie des produits de corrosion : plus les produits sont capables de capter l'humidité ambiante, plus la corrosion est importante.
3. Corrosion aqueuse : par temps de pluie, un film d'eau se forme à la surface des matériaux, jouant le rôle d'électrolyte.

En milieu urbain, la présence de polluants contribue également à la corrosivité de l'atmosphère, ainsi qu'à la vitesse de corrosion (He, 2002).

II.2. Le contexte urbain : une atmosphère corrosive complexe

Cette partie s'appuie principalement sur les données d'AirPArif, qui contrôle la qualité de l'air en Ile-de-

France. Néanmoins, les phénomènes décrits ne sont pas spécifiques à Paris et sa région et sont valables pour tous les contextes urbains.

II.2.1. La ville : une concentration d'hommes et d'activités qui favorise la production de polluants

En milieu urbain, les sources de contamination de l'atmosphère sont nombreuses : les activités industrielles (rejets d'usines), les transports (routiers, aériens) et les rejets domestiques (chauffages collectifs et individuels, …), contribuent largement à la présence de polluants qui s'avèrent néfastes pour les infrastructures métalliques, mais aussi pour les bétons (Cresson *et al.*, 1998).

La corrosivité de l'atmosphère est étroitement liée à différents facteurs :

- l'humidité s'avère être un vecteur important de contaminants chimiques, jouant un rôle de catalyseur dans le processus de corrosion ;
- les polluants atmosphériques tels que le SO_2, les NO_x, l'O_3 ou différents sels, notamment les chlorures, tendent à acidifier le milieu et la pluie, augmentant les attaques vis-à-vis des matériaux (Philibert *et al.*, 1998; Santana Rodriguez *et al.*, 2003). L'acidité du milieu est le principal facteur influant sur la corrosivité de l'atmosphère : la présence de ces polluants contribue largement à cette acidification ;
- le rôle du SO_2 est particulièrement important, également du fait de son rôle de catalyseur : en effet, la réduction du SO_2 étant plus facile thermodynamiquement que la réduction du O_2 de l'air, la corrosion se trouve accélérée (Singh *et al.*, 2008).

II.2.2. Quels polluants atmosphériques ?

- *Deux familles de polluants*

D'après (AirParif, 2008a), les principaux polluants atmosphériques sont à classer dans deux familles bien distinctes : les polluants primaires et les polluants secondaires.

Les polluants primaires sont issus directement des sources de pollutions cités précédemment, on y trouve des oxydes de carbone, des oxydes de soufre, des oxydes d'azote, des hydrocarbures légers, des Composés Organiques Volatiles (COV), des particules portants des composés métalliques ou organiques.

Ces polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action des rayons solaires et de la chaleur, en polluants dits secondaires tels que l'ozone et autres polluants photochimiques (nitrates de peroxyacétyle, aldéhydes, cétones, etc.).

Ces composés constituent le « smog » photochimique, donnant naissance au nuage brunâtre stagnant parfois au-dessus des grandes villes comme Paris.

La formation de polluants secondaires nécessite un certain temps durant lequel les masses d'air se déplacent : les pointes de polluants secondaires concernent des territoires souvent plus étendus que les

pointes de polluants primaires. En effet, la couronne rurale autour de la région parisienne, lorsqu'elle se trouve sous le vent de l'agglomération, n'est pas épargnée par la pollution en ozone. Bien au contraire, on y observe souvent des niveaux bien plus élevés qu'en plein Paris.

- *Sources des 3 polluants principaux : SO_2, NO_x et O_3*

Les polluants atmosphériques sont trop nombreux pour être surveillés en totalité : une liste de principaux polluants fait l'objet d'une surveillance particulière, en raison de leurs origines bien identifiées ou de leurs impacts sur la santé ou l'environnement. Ces espèces sont des indicateurs de pollution atmosphérique et font l'objet de réglementations.

Sont décrits ici les 3 polluants gazeux principaux suivis par (AirParif, 2008a), et leurs sources.

- Le dioxyde de soufre, SO_2, est issu de la combustion des énergies fossiles (charbons, fuels…) au cours de laquelle les impuretés soufrées sont oxydées par l'oxygène de l'air. Les sources diffuses sont nombreuses, particulièrement en ville : chauffage domestique, véhicules… mais il existe aussi des sources ponctuelles importantes : centrales de production électrique, industries.
- Les oxydes d'azote NO_x, principalement NO et NO_2. Le NO se forme par combinaison de l'azote et de l'oxygène atmosphériques lors des combustions à hautes températures : la source anthropique est donc à chercher auprès du trafic automobile (responsable pour 52% de la pollution en région parisienne), des installations de chauffage, des centrales de production électrique ou thermique et des usines d'incinération. Le NO_2 est produit par oxydation du NO avec les oxydants de l'air : O_2 et O_3.
- L'ozone, O_3, est largement présent dans les couches supérieures de l'atmosphère où il exerce le rôle de filtre à UV. A basse altitude, ce gaz très oxydant est nuisible à trop forte concentration. Il est formé lors de la transformation chimique de l'oxygène au contact d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures, nécessitant des conditions climatiques particulières : peu de vent, fort ensoleillement (rayonnement UV important), températures élevées.

Les émissions de ces polluants sont cycliques, en lien avec leurs conditions d'émissions. Ainsi, le SO_2 est principalement formé lors des mois d'hiver : de novembre à mars, les teneurs mesurées sont environ deux fois supérieures à celles des mois d'été. A l'inverse, la pollution à l'O_3 est maximale les mois d'été, durant lesquelles les conditions de formation sont les plus favorables (AirParif, 2008b).

II.2.3. Evolution des niveaux de contamination en Ile de France

Au cours de ces 30 dernières années, nombre d'activités industrielles en Ile-de-France ont été partiellement remplacées par des activités tertiaires. Les industries restantes (notamment celles de production thermique) se sont modernisées et leurs rejets sont davantage traités et contrôlés. Ces modifications ont entraîné une diminution importante des rejets de SO_2 (plus de 83% de réduction en 15 ans).

Concernant les évolutions des NO_x et de l'O_3, davantage liées à la pollution automobile, le bilan est plus contrasté. En effet, l'évolution des NO_x ne montre pas de tendance franche entre 1992 et 1999. En

revanche, à partir de 2000, une baisse régulière a été observée (de 26% entre 2000 et 2007), interrompue en 2003 par une remontée des concentrations liée à des conditions météorologiques défavorables à la dispersion des polluants. Les niveaux de contamination en O_3 n'ont eu de cesse d'augmenter, de 42% entre 1992 et 2007, avec quelques périodes plus stables depuis 2000 et la mise en application de procédures de limitations des émissions lors des périodes les plus à risque.

Le Tableau 14 ci-après donne les niveaux de contamination mesurés tous les 5 ans pour ces 15 dernières années ainsi que l'évolution globale de la contamination pour SO_2, NO_2 et O_3 (AirParif, 2008c)

Tableau 14 : Evolutions des niveaux de contamination atmosphériques en SO2, NOx et O3 (en µg.m-3) pour l'agglomération parisienne entre 1992 et 2007 (par pas de 5 ans).

Polluant		1992	1997	2002	2007	Evolution globale
SO_2	**$\mu g.m^{-3}$**	23	17	10	4	**- 83%**
NO		35	32	19	16	**- 54%**
NO_2		49	57	44	38	**- 22%**
O_3		19	27	34	33	**+ 42%**

II.3. Quelles solutions pour prévenir la corrosion atmosphérique?

La protection des matériaux contre la corrosion se fait à plusieurs niveaux : lors du choix du matériau, lors de la conception de la pièce, à travers la maîtrise de l'environnement et au niveau même de la réaction chimique responsable du phénomène (Landolt, 2003)

Concernant le choix du matériau, l'idée est de choisir un matériau qui se corrode peu dans l'environnement considéré. Parmi les plus connus, on trouve l'aluminium, les aciers inoxydables, mais aussi des polymères ou des céramiques. Dans l'absolu, il n'existe aucun matériau réellement inoxydable. En effet, le terme d'acier inoxydable est impropre ; en effet, ce type d'acier contient des éléments d'alliage (le chrome, le nickel) qui s'oxydent (c'est d'ailleurs cette couche qui protège l'acier).

Lors de la conception des pièces métalliques, il faut veiller à éviter les zones de confinement, les contacts entre les différents matériaux et toutes les hétérogénéités en général qui entraînent des corrosions locales accélérées.

La maîtrise de l'environnement n'est possible que dans un environnement fermé, où l'on peut maîtriser les paramètres influant sur la corrosion (composition chimique, pression, température…). Dans le cas de la corrosion atmosphérique, le milieu est ouvert et aucune maîtrise n'est envisageable.

Enfin, on peut empêcher la réaction chimique de se produire :

- en isolant la pièce de l'environnement dans lequel elle se trouve : par une couche de peinture, de matière plastique, ou par un traitement de surface (nitruration, chromatation, …)
- en introduisant une autre pièce pour perturber la réaction chimique, selon le principe de l'anode sacrificielle. Cette pièce, souvent en zinc, va se corroder à la place de la pièce à protéger, puisque la réaction entre l'environnement et la pièce sacrifiée empêche la réaction entre l'environnement et la pièce utile. Pour protéger ainsi une pièce dans l'atmosphère, on

galvanise la pièce : on la recouvre complètement avec un autre métal (l'acier galvanisé est recouvert de zinc, la galvanisation est un traitement de surface). Pour être efficace, l'anode sacrificielle doit avoir un potentiel d'oxydo-réduction plus faible, que celui de la pièce à protéger, c'est ce qui garantit que la réaction entre l'atmosphère et ce matériau se fera préférentiellement.

Une échelle dite « galvanique » (Figure 14) classe les métaux suivant leur "noblesse" les uns par rapport aux autres. Dans le haut de cette échelle galvanique se trouvent les métaux précieux, tels le platine ou l'or, alors que le zinc et l'aluminium sont en bas de l'échelle. Ainsi, d'après l'échelle de potentiels ci-dessous, l'aluminium va se corroder au profit du cuivre, mais le zinc va se corroder au profit de l'aluminium (CRC Press, 2007).

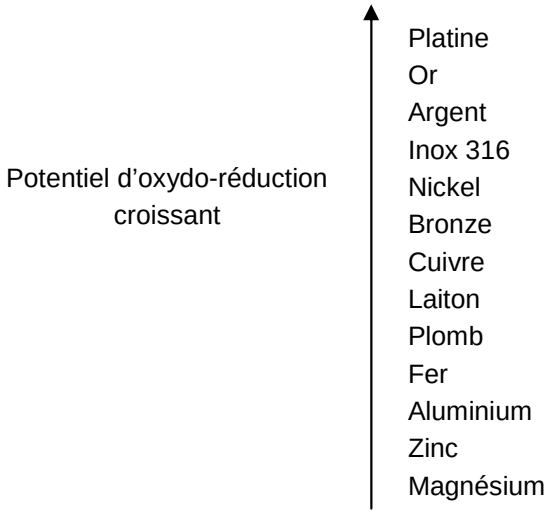


Figure 14: Echelle galvanique des matériaux usuels

III. Corrosion des matériaux de couverture : quels comportements ?

III.1. Evolutions des matériaux de couvertures soumis à la corrosion atmosphérique

Le vieillissement des matériaux employés en couverture est assez bien documenté, tout particulièrement pour les matériaux en zinc et en cuivre ; l'enjeu économique, à travers le marché de plusieurs milliards de m^2 dans le monde, étant très important.

Nous tâcherons ici de décrire les processus de corrosion en jeu pour les différents matériaux métalliques employés en couverture, en fonction du type d'atmosphère auxquels ils sont exposés.

III.1.1. Méthodes d'évaluation des processus de corrosion

- *Mesures du taux de corrosion*

Le taux de corrosion représente la quantité de métal corrodée, par unité de surface et par unité de temps. Il est en général exprimé en µm. an^{-1}, ou en g. m^{-2} an^{-1} (Oesch *et al.*, 1997; Odnevall Wallinder *et al.*, 2004).

La méthode d'évaluation la plus simple consiste à peser le matériau. Une première pesée est effectuée avant exposition, et une seconde est réalisée après exposition et retrait des produits de corrosion formés par traitement chimique et aux ultrasons (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b; He, 2002). On obtient alors une masse de métal perdue par unité de surface et par unité de temps (en g. m^{-2} an^{-1}). Pour revenir à l'épaisseur corrodée (en µm. an^{-1}), il suffit de faire intervenir la masse volumique du métal considéré.

Une seconde méthode consiste à mesurer l'épaisseur de métal corrodée.

Récemment, des méthodes de mesures électrochimiques ont été développées pour la détermination de taux de corrosion en temps réel (in-situ) dans un film aqueux (Katayama *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2002).

De manière générale, les taux de corrosion sont élevés au début de l'exposition (pendant la première année, le temps qu'une couche de patine se forme et ne ralentisse le processus), avant de diminuer avec le temps (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002; Odnevall Wallinder *et al.*, 2002b).

- *Identification des produits de corrosion formés*

L'analyse et l'identification des produits de corrosion se fait généralement par diffraction aux rayons X (pour l'identification des phases cristallines) et au microscope électronique à balayage couplé à une sonde de microanalyse aux rayons X pour les études de morphologie et les analyses élémentaires quantitatives (Ligier *et al.*, 1999; He *et al.*, 2001a; De la Fuente *et al.*, 2007a).

Pour tous les matériaux, on observe généralement une couche de patine divisée en deux parties : la première, directement en contact avec le matériau est composée d'un produit de corrosion assez insoluble (généralement un oxyde), tandis que la couche externe de patine est constituée de produits plus solubles, dont la composition dépend directement de la composition atmosphérique (Santana Rodriguez *et al.*, 2003; De la Fuente *et al.*, 2007a)

III.1.2. Le zinc

La corrosion atmosphérique des matériaux en zinc conduit à la formation de divers produits de corrosion. En effet, suivant la composition de l'atmosphère, différents anions sont susceptibles de former des composés et plusieurs catégories de produits de corrosion sont retrouvés : les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les chlorés et les chlorohydroxysulfates (Ligier *et al.*, 1999). La couche de patine peut donc avoir une composition très complexe, les différents types de produits cités ne se formant que dans des contextes atmosphériques bien précis.

- *La couche interne de patine…*

En premier lieu, il se forme de la zincite (ou oxyde de zinc) ZnO, relativement insoluble, en contact direct avec le matériau : c'est la couche interne de patine, qui crée un film protecteur plus ou moins continu entre le métal et l'atmosphère (Oesch *et al.*, 1997; He, 2002). La zincite est le principal produit de corrosion du zinc.

Ensuite, au contact de l'eau, la zincite se transforme partiellement en hydroxydes de zinc

(particulièrement $Zn(OH)_2$, la wulfingite), les deux produits se superposent dans la couche interne de patine (Odnevall, 1994; De la Fuente *et al.*, 2007a).

- *… servant de base à l'apparition des produits de corrosion constituant la couche externe*

Dans la suite de l'exposition, ces hydroxydes servent de base à la formation des autres produits de corrosion, dont la composition varie en fonction des conditions d'exposition.

Ainsi, en présence de CO_2, les produits de corrosion carbonatés apparaissent, les plus présents étant $ZnCO_3$ et $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, respectivement la smithsonite et l'hydrozincite (Falk *et al.*, 1998). (Odnevall, 1994) indique que l'hydrozincite est formée très rapidement lorsqu'un matériau en zinc est exposé à l'atmosphère, la formation de ce produit étant accélérée en présence d'eau. La présence de ces produits de corrosion carbonatés tend à protéger le matériau dans des atmosphères peu corrosives, protection qui disparaît quand l'atmosphère devient plus corrosive, notamment en présence de SO_2 (Falk *et al.*, 1998; Chen, 2005).

Lors de l'exposition du zinc à des atmosphères plus corrosives, les carbonates et l'hydrozincite tout particulièrement, sont massivement dissous, accélérant le processus de corrosion.

Ainsi, dans le cas d'une atmosphère marine (riche en chlorures), l'hydrozincite est attaquée par les ions Cl^-, conduisant à la formation de $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ (la simonkolleite) (Ligier *et al.*, 1999; He, 2002; Qu *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008) et d'autres produits contenant des atomes de chlore.

Dans une atmosphère plus riche en SO_2, l'hydrozincite est transformée en une grande variété de produits riches en sulfates : $ZnSO_4.H_2O$, $ZnSO_4.4H_2O$, $Zn_4SO_4(OH)_6.4H_2O$, $Zn_2(OH)_2.ZnSO_4$, etc. (Odnevall, 1994; He, 2002; Qu *et al.*, 2002).

Quand l'atmosphère contient simultanément du SO_2 et des ions Cl^-, d'autres types de produits apparaissent, notamment $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$ et $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$ (He, 2002; Qu *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2008).

Enfin, en présence de NO_2, peu de produits de corrosion sont formés, seuls les produits de la couche interne ayant pu être détectés. Néanmoins, ce gaz est loin d'être neutre pour la corrosion atmosphérique du zinc. En effet, dans une atmosphère contenant à la fois du NO_2 et du SO_2, le NO_2 joue un rôle indirect de catalyseur de la corrosion (le pH diminue). La corrosion observée est accélérée d'environ 25% par rapport à ce qui se passe dans une atmosphère contenant seulement du SO_2, le principal produit identifié étant l'hydrozincite (Castano *et al.*, 2007; Samie *et al.*, 2007).

Le rôle de l'ozone n'est pas réellement élucidé, sa contribution serait indirecte, en lien avec l'acidification du milieu induite par sa présence.

Tous ces produits constituent la couche externe de patine, globalement plus soluble que la couche interne, même si tous les composés ne réagissent pas de la même façon. Ainsi, de manière générale, les produits chlorés sont assez peu solubles et ne sont donc pas entraînés avec les ruissellements par temps de pluie ; à l'inverse, les produits contenant des sulfates sont assez solubles et l'atmosphère acide dans laquelle ils sont formés contribue à augmenter et à accélérer la corrosion. Enfin, les produits

contenant à la fois des chlorures et des sulfates ont les caractéristiques des produits chlorés et tendent donc à protéger le zinc des attaques ultérieures (De la Fuente *et al.*, 2007a).

- *Bilan des conditions atmosphériques favorables à la corrosion du zinc*

Il apparaît que le SO_2 est le paramètre le plus déterminant, celui-ci étant absorbé dans la couche poreuse des produits de corrosion par temps sec et facilitant la dissolution et la transformation de ceux-ci en présence d'eau.

A partir de 8 mesures réalisées entre 1996 et 1998 dans différents types de contextes atmosphériques (rural, urbain, industriel), une relation de corrélation a été établie entre le taux de corrosion et la teneur en SO_2 dans l'environnement (Odnevall Wallinder *et al.*, 1998).

$$Taux\ de\ corrosion\ \left(en\ \mu m.an^{-1}\right) = 0{,}53 + 0{,}032\ [SO_2]\left(en\ \mu g.m^{-3}\right) \quad \left(R^2 = 0{,}98\right) \qquad \text{Equation 4}$$

Cette relation ne prend en compte que le taux de dioxyde de soufre dans l'atmosphère comme facteur explicatif de la corrosion. Les niveaux de SO_2 ayant servi à caler ce modèle simple étaient relativement élevés par rapport aux niveaux rencontrés actuellement en Europe, respectivement de 3.5, 9, 33 et 79 $\mu g.m^{-3}$ pour les sites urbain (Stockholm, Suède), rural (Chaudfontaine, Belgique), industriel (Olen, Belgique) et très industriel (Hoboken, Belgique).

(Ramanauskas *et al.*, 1998) a calé un autre modèle, à partir de l'exposition de matériaux sur trois sites au Mexique, plus ou moins loin de la côte, l'idée étant de trouver une relation entre le taux de corrosion (estimé dans cette étude sous la forme d'une masse de métal perdue) et les teneurs en SO_2 et Cl^- dans l'atmosphère d'exposition. Les résultats de ces travaux ont montré qu'une telle relation entre ces trois paramètres existe bien mais que le paramètre lié aux chlorures est négligeable devant celui du dioxyde de soufre.

Enfin, il est à noter que la présence de NO_2 contribue à faire diminuer le pH du milieu et entraîne une augmentation de la sensibilité du zinc à la corrosion (Castano *et al.*, 2007; Samie *et al.*, 2007). Cette information est importante car étant donné les mesures prises par les gouvernements ces dernières décennies, les taux de SO_2 en Europe ont très largement diminué, devenant maintenant inférieurs aux taux de NO_2, qui diminue également mais de manière beaucoup moins spectaculaire (cf. Tableau 14, pour les évolutions de ces polluants atmosphériques à Paris ces 15 dernières années).

- *Synthèse : types et conditions de formation des produits de corrosion du zinc*

Il s'agit ici de faire une synthèse des informations recueillies concernant les produits de corrosion du zinc. La Figure 15 (adaptée de (He, 2002) et de (Bertling, 2004)) illustre la formation des principaux produits de corrosion du zinc en fonction des caractéristiques de l'atmosphère dans laquelle il est exposé ainsi que les ordres de grandeurs des temps d'exposition nécessaires à leur formation.

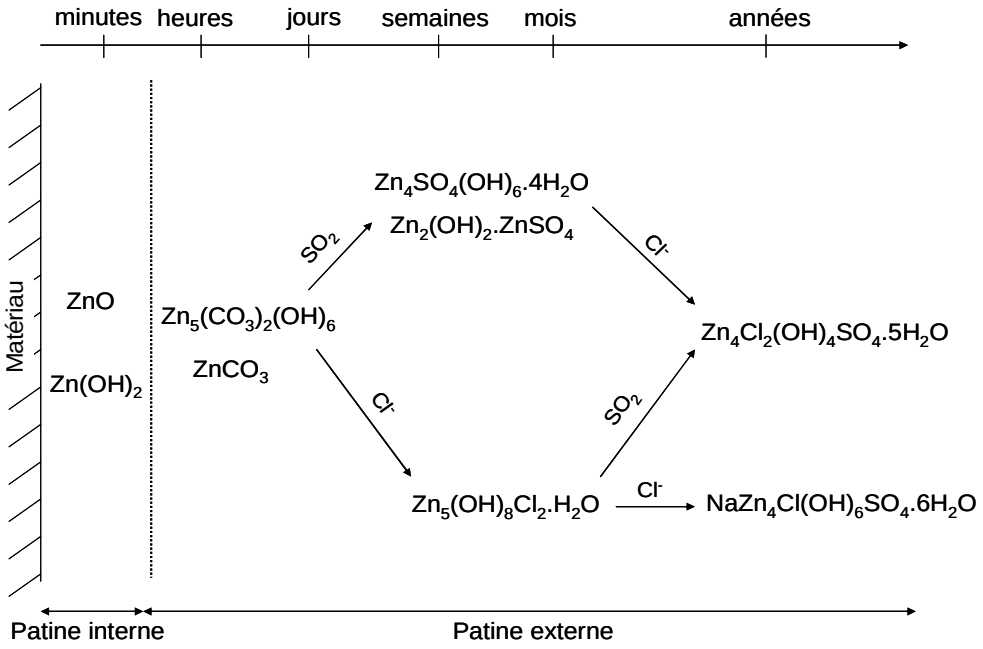


Figure 15 : Formation des produits de corrosion du zinc

Le Tableau 15 montre dans quels types d'environnement ces produits sont majoritairement retrouvés d'après les études de (Odnevall, 1994) et (Oesch *et al.*, 1997). Sont indiqués les produits ayant été détectés, il est possible que certains, formés en quantité insuffisante, n'aient pas été détectés dans certains contextes (notamment en milieu rural).

Tableau 15 : Quels produits de corrosion dans quel type d'atmosphère ?

Produits de corrosion	Atmosphère…			
	Rurale	Marine	Urbaine	Industrielle
Oxydes et Hydroxydes				
ZnO	x	x	x	x
$Zn(OH)_2$			x	
Carbonates				
$ZnCO_3$	x	x	x	x
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	x	x	x	x
Sulfates				
$ZnSO_4.H_2O$			x	x
$ZnSO_4.4H_2O$			x	x
$Zn_4SO_4(OH)_6.4H_2O$	x		x	x
Chlorés				
$Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$		x		x
Chlorosulfates				
$Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4.5H_2O$	x		x	x
$NaZn_4Cl(OH)_6SO_4.6H_2O$		x		x

III.1.3. Le cuivre

La corrosion du cuivre est très étudiée, notamment en raison des nombreux programmes de recherche existant autour de la préservation des objets du patrimoine, dont beaucoup sont en cuivre (statues,

couvertures de monuments…).

(Krätschmer *et al.*, 2002) qui a suivi la corrosion de matériaux en cuivre pendant 8 ans sur 39 sites d'exposition (répartis en 5 classes selon le type de contamination atmosphérique) et (Fitzgerald *et al.*, 2006) qui a étudié sur plusieurs années les compositions et couleurs des couches de patine d'échantillons, provenant d'Australie, du Danemark, d'Autriche, des Etats-Unis et de France exposés dans différents contextes, ont pu montrer que comme pour le zinc, la corrosion du cuivre conduit à de multiples produits, dont l'apparition dépend des conditions d'exposition.

La particularité du cuivre est qu'il tend, au fil du temps, à changer de couleur, en lien avec la couche de patine qui se développe : rose-saumon au début de l'exposition, le matériau a tendance à devenir plus mat assez rapidement puis à se foncer dans le temps, vers des coloris marron, noir, avant de prendre la couleur verte caractéristique du cuivre oxydé qui n'apparaît qu'après plusieurs années (Fitzgerald *et al.*, 2006).

La couche interne de patine est constituée principalement de cuprite Cu_2O, qui se forme très rapidement, avec d'autres composés soufrés amorphes, c'est-à-dire ne présentant pas de structure cristallographique particulière (Stoch *et al.*, 2001).

Par la suite, tout dépend de la composition de l'atmosphère. Ainsi, en fonction de la quantité de SO_2 et de Cl^-, les produits de corrosion vont être différents (Stoch *et al.*, 2001; Fonseca *et al.*, 2004; El-Mahdy, 2005; Sandberg *et al.*, 2006)

Dans le cas d'une atmosphère marine, on trouve, respectivement au bout de quelques jours et quelques mois d'exposition, de la nantokite CuCl puis de la paratacamite $Cu_2Cl(OH)_3$ (Veleda *et al.*, 1996; Sandberg *et al.*, 2006).

En atmosphère urbaine, plus riche en SO_2, plusieurs produits de corrosion sont retrouvés en fonction du taux de SO_2 : de la langite $Cu_4SO_4(OH)_6.2H_2O$ et surtout de la posnjakite $Cu_4SO_4(OH)_6.H_2O$ pour des niveaux de SO_2 compris entre 2 et 10 $\mu g.m^{-3}$, de la strandbergite $Cu_{2.5}SO_4(OH)_3.2H_2O$ pour des niveaux de SO_2 supérieurs (Stoch *et al.*, 2001; Bertling, 2004; Watanabe *et al.*, 2007). Ces produits se forment en seulement quelques mois et ne constituent en réalité qu'une phase de transition de la composition de la patine, tant en terme de composition qu'en terme de couleur : en effet, (Krätschmer *et al.*, 2002) montre que tous ces produits de corrosion se transforment en quelques années en brochantite $Cu_4SO_4(OH)_6$, de couleur verte.

Le fait que le seul constituant de la patine du cuivre à long terme soit la brochantite s'explique par le fait que c'est un composé très stable d'un point de vue thermodynamique : elle est 100 fois moins soluble que les composés chlorés ou carbonatés et 10000 fois moins soluble que les composés azotés (qui ne sont de ce fait jamais détectés) (Fitzgerald *et al.*, 2006).

La Figure 16 (adaptée de (Krätschmer *et al.*, 2002) et de (Fitzgerald *et al.*, 2006)) schématise les processus de formation des produits de corrosion du cuivre.

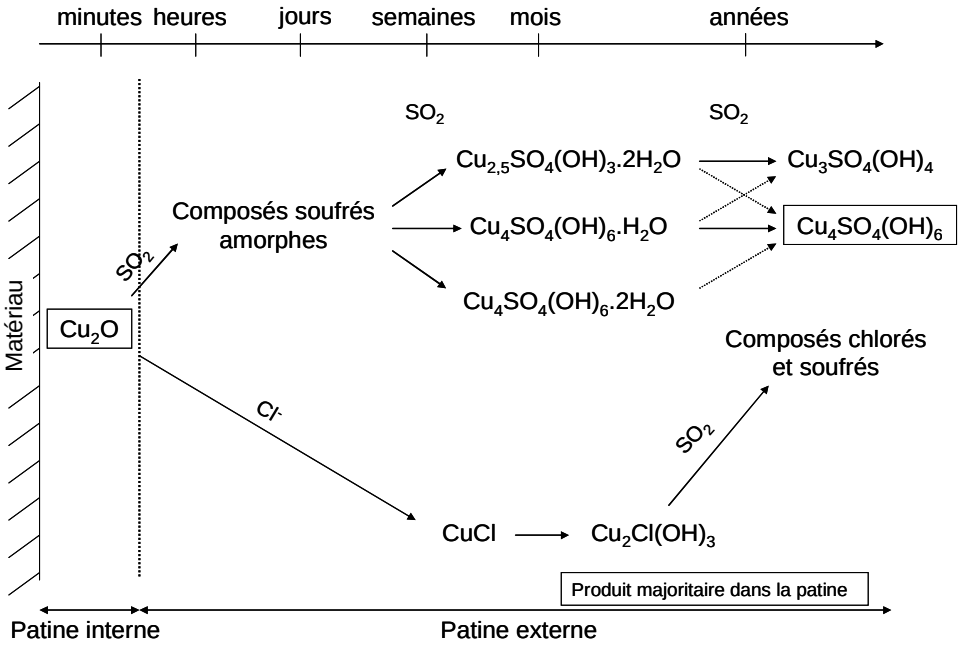


Figure 16 : Formation des produits de corrosion du cuivre

III.1.4. Le plomb

La corrosion du plomb ne fait l'objet que de très peu d'études. L'une des plus complètes d'entre elle, effectuée en Allemagne dans les années 1990 (Schultze-Rettmer, 1995) montre que la corrosion du plomb dépend, de la même manière que celle des autres métaux, de la composition atmosphérique du milieu d'exposition, ainsi que de l'alternance entre les périodes sèches et humides.

La Figure 17 illustre les différents mécanismes de corrosion du plomb dans le temps et en fonction de la contamination atmosphérique.

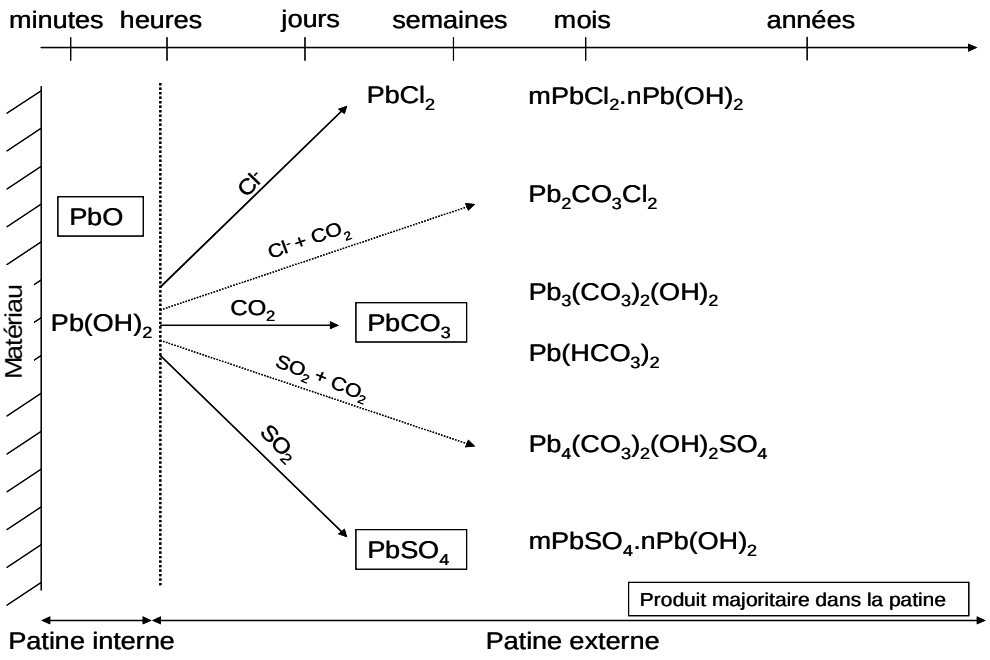


Figure 17 : Formation des produits de corrosion du plomb

Les différentes phases de produits de corrosion du plomb sont caractérisées par différents coloris.

La patine interne du plomb est composée principalement d'oxyde de plomb PbO et d'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$. C'est à partir de cet hydroxyde que vont se développer les autres produits de corrosion, dont la composition dépend de l'atmosphère.

Le plomb est principalement sensible à la présence de CO_2, de SO_2, de Cl^-.

En présence de CO_2, de nombreux produits carbonatés apparaissent : $PbCO_3$ (très rapidement), puis $Pb(HCO_3)_2$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$.

Le SO_2 favorise tout d'abord l'apparition de $PbSO_4$, puis d'autres composés plus complexes de type $mPbSO_4.nPb(OH)_2$. Dans le cas où les deux gaz atmosphériques sont présents simultanément, ce qui est fréquent en milieu urbain, on trouve du $Pb_4(CO_3)_2(OH)_2SO_4$.

Enfin, en atmosphère marine, riche en Cl^-, il se forme rapidement du $PbCl_2$, des composés hydroxylés de type $mPbCl_2.nPb(OH)_2$, et du $Pb_2CO_3Cl_2$ en présence de CO_2.

Les produits de corrosion qui constituent la plus grande partie de la patine (hormis le PbO qui est piégé dans la couche interne), sont $PbCO_3$ et $PbSO_4$ (Rocca *et al.*, 2004) qui sont très insolubles et contribuent largement à la protection du matériau (Taguchi *et al.*, 2006). Ils peuvent néanmoins être arrachés au fil du temps par simple érosion. Ce sont ces deux composés qui donnent au plomb corrodé sa couleur blanchâtre caractéristique. Les autres produits qui sont assez solubles, sont entraînés et reformés de manière cyclique au fil des évènements pluvieux (à partir de plusieurs mois à années d'exposition).

III.1.5. L'aluminium

L'aluminium est un métal mou, léger et résistant ayant un aspect gris-mat qui varie peu dans le temps, lié à une couche d'oxyde, qui protège le matériau de la corrosion (Escudero *et al.*, 2007).

(Bartolomé *et al.*, 2008) montre par une étude microscopique du matériau avant et après exposition, que les propriétés structurelles de l'aluminium ne sont pas diminuées après 2 années en atmosphères réelles, tant en milieu urbain (Madrid, Espagne), qu'en atmosphère marine (Alicante, Espagne) beaucoup plus corrosive. Des travaux similaires effectués à Pékin (Chine) (Tao *et al.*, 2008) aboutissent au même résultat.

La couche d'oxyde formée à la surface du matériau est composée d'alumine Al_2O_3, comme le montre l'analyse élémentaire réalisée par (Bartolomé *et al.*, 2008) qui met en évidence un ratio O/Al de 1,5.

Néanmoins, des piqûres de corrosion sont visibles après 2 à 3 ans d'exposition en atmosphère marine ou en atmosphère fortement contaminée en SO_2 (étude menée sur 11 sites pendant 42 mois) (Gonzalez *et al.*, 2002), mettant en évidence l'amorçage d'un processus de corrosion.

Par observation des produits de corrosion au microscope, (De la Fuente *et al.*, 2007b) a détecté de la bayérite $Al(OH)_3$ (qui est en réalité de l'alumine hydratée : $Al_2O_3.3H_2O$) dans la patine de matériaux en aluminium âgés de 13 à 16 ans exposés sur des sites plus ou moins corrosifs (environnements ruraux à marins). Ce produit de corrosion est le seul qui a pu être détecté, quelle que soit l'atmosphère

d'exposition. La sensibilité de l'aluminium au SO_2 a été prouvée en laboratoire (Oesch *et al.*, 1997), les produits de corrosion qui pourraient alors se former, par capture du SO_2 dans la patine et transformation en acide sulfurique, pourraient avoir pour formule $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$. Ces types de composés amorphes ont pu être observés dans des atmosphères industrielles et marines (Graedel *et al.*,1989, cité par (De la Fuente *et al.*, 2007b)). Le rôle des ions Cl^- dans la corrosion de l'aluminium a également pu être mis en évidence (Bengtsson Blücher *et al.*, 2006), à travers l'observation de cristaux de NaCl et de $Al(OH)_3$ mêlés dans la couche de patine, parallèlement à une augmentation de la vitesse de corrosion : les ions Cl^- joueraient donc le rôle de catalyseur de la réaction permettant la formation de la bayérite.

La vitesse de corrosion est également favorisée par l'alternance entre périodes sèches et humides lors de l'exposition (El-Mahdy *et al.*, 2004).

III.1.6. Les aciers

Le composant principal des aciers étant le fer, le produit de corrosion majoritairement observé est l'oxyde de fer Fe_2O_3, plus connu sous le nom de rouille (Kamimura *et al.*, 2006).

Des études menées sur des aciers inoxydables dans différents contextes atmosphériques montrent que plusieurs autres produits apparaissent, généralement des hydroxydes de fer, FeOOH, dont la forme cristallographique varie en fonction de l'atmosphère d'exposition (Singh *et al.*, 2008; Tamura, 2008).

Ainsi, dans une atmosphère de type rurale, pauvre en SO_2 et en Cl^-, une phase stable de goethite α-FeOOH se développe et protège le matériau de la corrosion. Dans une atmosphère marine, riche en Cl^- et humide, une phase instable d'akaganeite β–FeOOH et de lepidocrocite γ–FeOOH apparaît, de même que du Fe_3O_4 (Katayama *et al.*, 2005; Kamimura *et al.*, 2006). En atmosphère urbaine ou industrielle contenant du SO_2, du $FeSO_4$ se forme, accélérant la formation du FeOOH (Han *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2008).

D'autres éléments ont pu être mis en évidence, sans pour autant que la composition précise des produits de corrosion n'ait pu être identifiée : on trouve ainsi des traces de nickel, chrome, cuivre, phosphore, soufre et chlore (Han *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2008), dont la présence a pu être imputée à la composition du matériau (Ni, Cr, Cu) ou à celle de l'atmosphère (S, Cl).

Concernant les comportement des aciers galvanisés, il s'avère que leur corrosion est plus rapide que celle des matériaux en zinc (Townsend, 1998; Corvo *et al.*, 2008). (Natesan *et al.*, 2006) a étudié la corrosion de l'acier galvanisé et du zinc pendant 5 ans sur 10 sites différents en Inde et a mis en évidence que la corrosion de l'acier galvanisé était 1,2 fois et 1,4 fois plus rapide que celle du zinc, respectivement dans des environnements urbains et industriels (après un an d'exposition). Cette différence tend à diminuer avec le temps et le ralentissement de la corrosion lié au développement de la patine qui protège le matériau (Tamura, 2008).

Aucune information sur le comportement des aciers laqués n'a pu être trouvée.

III.2. Taux de corrosion mesurés

III.2.1. Des conditions d'exposition codifiées

L'étude de la corrosion des matériaux obéit à un certain nombre de règles, quant aux conditions d'expositions des échantillons. Le respect de ces conditions permet en effet de comparer les résultats entre eux, pour n'importe quel site d'exposition. Pour la mesure des taux de corrosion, quelles que soient leurs dimensions, les matériaux sont inclinés à 45° par rapport à l'horizontale et sont orientés face au sud (Odnevall, 1994; De la Fuente *et al.*, 2007a).

III.2.2. Synthèse des données de corrosion des matériaux de toitures

La corrosion des matériaux a été étudiée (particulièrement pour le cuivre et le zinc), fournissant des données de taux de corrosion, en fonction du type d'atmosphère.

Ce paragraphe détaille les résultats de taux de corrosion obtenus dans différentes études. Toutes les valeurs rapportées ont été obtenues en exposant les matériaux suivant les règles classiques en corrosion : inclinaison de 45°, face au sud.

- *Taux de corrosion*

Le Tableau 16 ci après rapporte les principaux ordres de grandeurs de taux de corrosion mesurés pour les matériaux en zinc, cuivre, plomb et aluminium dans quelques types d'atmosphère (les tableaux de synthèse complets sont reportés en annexe).

Tableau 16 : Ordres de grandeur des taux de corrosion pour différents matériaux dans 4 contextes différents

		Rural	Urbain	Industriel	Marin
Taux de corrosion en µm. an^{-1}	Zinc naturel	0,7 à 1,4	0,7 à 6,8	1,6 à 5,2	2,2 à 19,4
	Anthra-Zinc	0,2 à 0,35	-	0,9 à 1,1	-
	Cuivre	0,9 à 1,7	0,75 à 1,48	-	2,1
	Plomb	0,65			
	Aluminium	0,04 à 5,32	0,1 à 1,82	2,5 à 2,73	1,5 à 11

Sources : (Schultze-Rettmer, 1995; Verbiest *et al.*, 1999; He *et al.*, 2001a; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b; Leuenberger-Minger *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2006; Natesan *et al.*, 2006; Sandberg *et al.*, 2006; De la Fuente *et al.*, 2007a; De la Fuente *et al.*, 2007b).

Les différences en fonction du type de site d'exposition ne sont pas toujours très sensible a priori : il faut considérer également les taux de SO_2 et de Cl^- pour appréhender les variabilités observées.

- *Variabilité*

La variabilité des taux de corrosion est grande, tant en fonction du type d'atmosphère que du site ou encore de la période d'exposition au cours de laquelle ces données ont été acquises (les taux de SO_2 ayant largement diminué au cours des 15 dernières années).

A titre d'exemple, pour la corrosion du zinc, les résultats relevés en milieu urbain par les équipes

suédoises sur la période 1996-1997 (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a), et suisses sur la période 1993-1996 (Leuenberger-Minger et al., 2002) sont très différents : respectivement 0,7 µm.an^{-1} et 1,25 µm.an^{-1} en lien avec un taux de SO_2 deux fois moindre à Stockholm qu'à Berne, villes où les échantillons ont été exposés.

Pour tous les matériaux, le rôle du SO_2 et des ions Cl^- dans la corrosion est assez bien mis en évidence, avec des taux de corrosion globalement toujours plus importants en milieu marin que dans les autres types d'atmosphères.

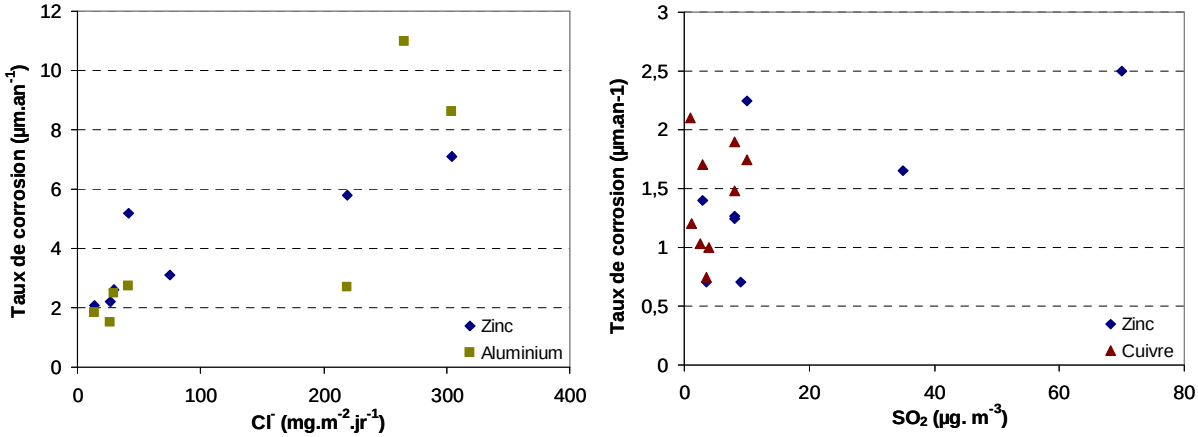


Figure 18 : Taux de corrosion mesurés pour différents matériaux, en relation avec le niveau en ions Cl^- (à gauche) et le niveau de SO_2 dans l'atmosphère (à droite)

Néanmoins, la Figure 18 n'a pas permis de mettre en évidence de relation directe, indiquant que la valeur du taux de corrosion résulte des effets combinés de multiples facteurs.

Les taux de corrosion évoluent également dans le temps. Ainsi, (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002) a mis en évidence que les taux de corrosion sont plus important au début de l'exposition, jusqu'à ce qu'une couche de patine se forme et ralentisse le processus (cf. Figure 19).

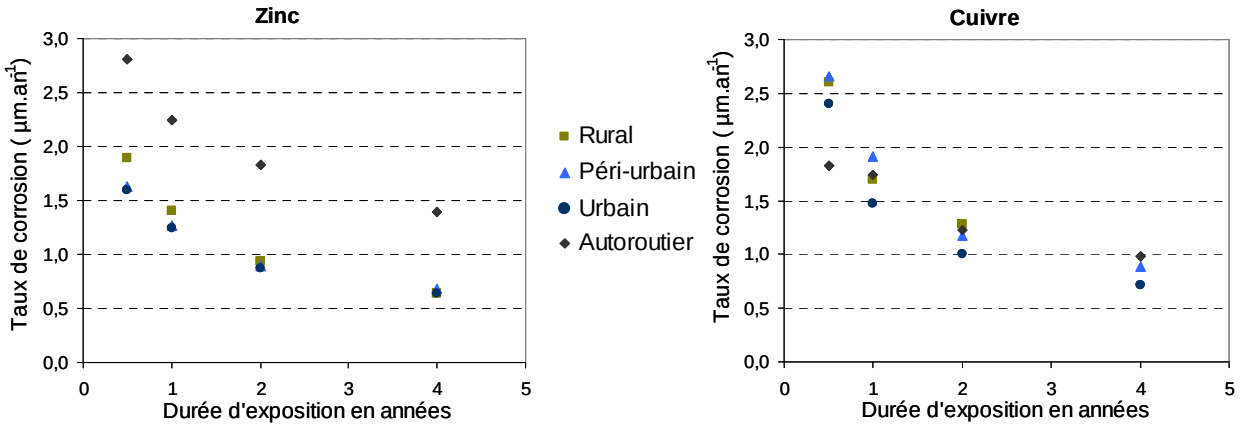


Figure 19 : Evolutions des taux de corrosion du Zinc et du Cuivre dans le temps, dans différents contextes

Les taux de corrosion du zinc diminuent de 1,59 à 2,81 µm.an^{-1} au bout de 6 mois d'exposition à 0,64 à 1,39 µm.an^{-1} après quatre années (soit une diminution moyenne de plus de 60%). Cette observation est valable tant pour le cuivre que pour le zinc (les deux matériaux étudiés dans ces travaux) et pour tous les

types de contextes d'exposition testés.

IV. Le ruissellement sur les matériaux de couverture : mécanismes et processus

IV.1. Qu'est-ce que le ruissellement ?

IV.1.1. Définition

Le ruissellement désigne en hydrologie le phénomène d'écoulement des eaux à la surface des sols. Il s'oppose au phénomène d'infiltration. Le ruissellement est un des moteurs de l'érosion : l'eau qui s'écoule entraîne avec elle des particules plus ou moins grosses en fonction de la quantité d'eau en mouvement et de la pente, ce qui peut avoir un effet abrasif sur le terrain, ou le matériau soumis au ruissellement.

Quand on considère la corrosion des matériaux, le ruissellement (également appelé « relargage ») représente la partie des produits de corrosion qui est arrachée de la surface (par différents processus : dissolution, érosion…), par l'eau qui s'écoule sur le matériau par temps de pluie (Karlen *et al.*, 2001; Odnevall Wallinder *et al.*, 2004).

Le ruissellement a donc lieu à l'interface entre les produits de corrosion formant la couche de patine et l'atmosphère (alors que la corrosion a lieu à l'interface entre le matériau et la patine). La Figure 20 (adaptée de (Odnevall Wallinder *et al.*, 2004)) illustre la localisation des phénomènes de corrosion et de ruissellement à la surface des matériaux.

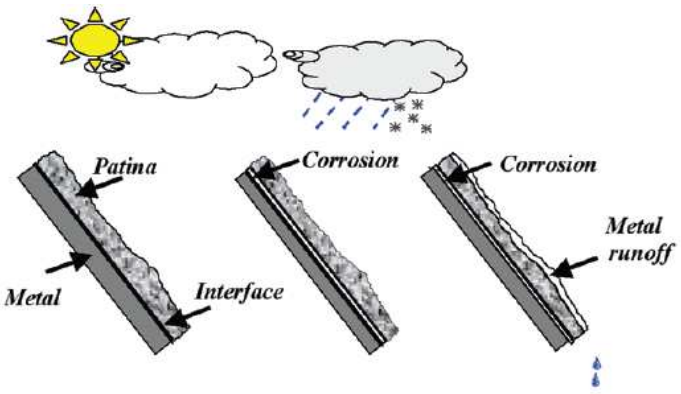


Figure 20 : Localisations des phénomènes de corrosion et de ruissellement

IV.1.2. Evaluation du ruissellement

L'importance du phénomène de ruissellement est évaluée à travers la mesure du taux de ruissellement qui représente la quantité de métal corrodée ayant été décrochée de la surface par l'eau de pluie pendant une durée donnée. Ce taux est donc systématiquement inférieur au taux de corrosion : (He *et al.*, 2001a) rapporte que le taux ruissellement du cuivre par exemple ne représente que 20% du taux de corrosion.

Le taux de ruissellement peut être exprimé en $\mu m.an^{-1}$ mais l'unité la plus répandue est le $g.m^{-2}\ an^{-1}$. Il

est évalué par collecte de l'eau de ruissellement dans laquelle on mesure les niveaux de concentration en métaux. Ces concentrations mesurées sont ensuite rapportées au volume collecté ainsi qu'à la surface et à la durée d'exposition du matériau.

IV.2. Quels processus et paramètres importants ?

Ce sont les différents types de zinc et le cuivre qui ont été le plus étudiés. Ce paragraphe concernant les processus et paramètres influençant les taux de ruissellement est donc basé essentiellement sur les résultats obtenus pour ces deux familles de matériaux.

IV.2.1. Evolution des taux de ruissellement dans le temps

Pour le zinc, il a été montré que ce taux diminue assez rapidement (d'environ 50%) au cours de la première année d'exposition (He, 2002; Rocher *et al.*, 2004; Faller *et al.*, 2005; Bertling *et al.*, 2006), pour se stabiliser et rester constant durant la suite de l'exposition.

Concernant le cuivre, (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002), (He, 2002), et (Karlen *et al.*, 2002), ont mis en évidence que les taux de ruissellement étaient constants dans le temps.

IV.2.2. Caractéristiques du matériau

Le taux de ruissellement dépend en premier lieu des caractéristiques du matériau : en effet, en fonction de sa composition, de l'existence ou non d'un revêtement de surface, le matériau va être plus ou moins sensible à la corrosion, et former plus ou moins de produits de corrosion susceptibles d'être entraînés.

- *Impact du type de matériau*

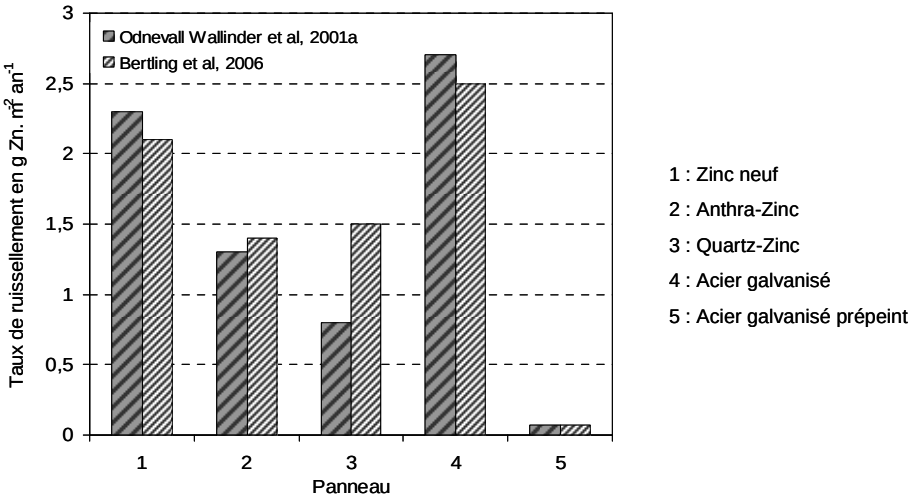


Figure 21 : Taux de ruissellement de différents matériaux à base de Zinc

Concernant les matériaux en zinc, (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a) et (Bertling *et al.*, 2006) ont testé 15 matériaux, mettant en évidence que le taux de ruissellement tend à diminuer quand le matériau est revêtu. La Figure 21 représente les taux de ruissellement mesurés dans le cadre de cette étude pour 6 des matériaux testés, après 1 année d'exposition (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a) puis après 5 années

(Bertling *et al.*, 2006).

Le traitement de phosphatation subi par les Anthra-Zinc et Quartz-Zinc, permet de réduire les émissions de zinc respectivement de 43 et 65%, lors de la première année d'exposition ; cet écart se limite néanmoins à environ 30% après 5 années d'exposition, mettant en évidence une altération de la couche de prépatinage.

La couche de peinture appliquée sur l'acier galvanisé permet elle aussi de réduire le taux de ruissellement de plus de 95% par rapport à la valeur rapportée pour l'acier galvanisé standard.

On note par ailleurs que pour ces deux études, l'acier galvanisé émet davantage de zinc que le zinc naturel : environ 15% de plus dans les deux cas.

- *Impact de l'âge du matériau*

Les différents travaux concernant l'impact de l'âge du matériau sur les taux de ruissellement mesurés ne donnent pas tous des résultats comparables.

En effet, le travail cité précédemment (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a) indique que dans le cas du zinc, le matériau ancien relargue davantage (34% de plus) que le matériau neuf, avec des taux de ruissellement respectifs de 3,5 $g.m^{-2}$ an^{-1} et 2,3 $g.m^{-2}$ an^{-1}.

Pourtant, dans une étude antérieure menée par la même équipe à partir de l'étude du comportement de zinc de différents âges (de 0 à 62 ans) sur trois sites très différents, (Odnevall Wallinder *et al.*, 1998) montre que l'âge du matériau n'est pas un facteur déterminant concernant le taux de ruissellement (cf. Figure 22). En effet, quel que soit le site considéré, les écarts observés entre les taux de ruissellement en fonction de l'âge du matériau sont en moyenne de 3,8% et n'excèdent jamais les 8,5%.

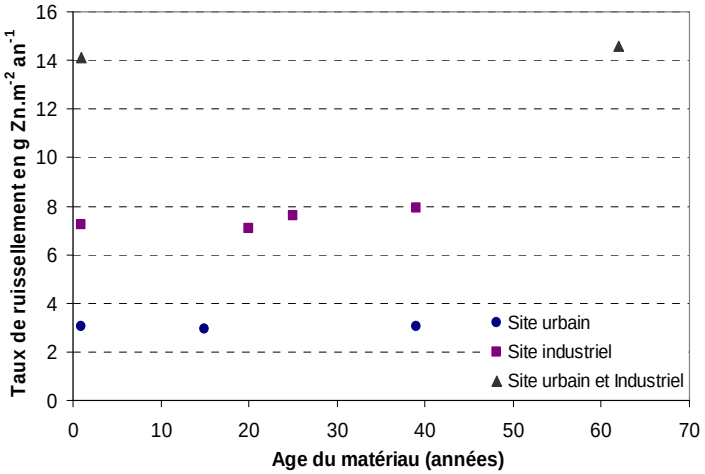


Figure 22 : Taux de ruissellement du zinc en fonction de l'âge des matériaux, sur 3 sites d'exposition différents

Il faut toutefois noter que cette question de l'impact de l'âge des matériaux est difficile à appréhender étant donné que les alliages ont beaucoup évolué au cours des dernières décennies, un matériau neuf actuel n'a donc pas la même composition que les matériaux anciens avec lesquels nous voulons les comparer.

Pour le cuivre, l'impact de l'âge du matériau a également été considéré (Karlen *et al.*, 2002) : des taux de

ruissellement compris entre 1 et 1,3 $g.m^{-2}$ an^{-1} et entre 1,3 et 1,5 $g.m^{-2}$ an^{-1} respectivement pour un matériau neuf et un cuivre de 30 ans ont été rapportés. La variabilité liée à l'âge du matériau est donc comprise entre 13 et 23%, tendant à mettre en évidence un impact de l'âge du cuivre. Néanmoins, les différences observées entre les différents taux pour chacun de matériaux ont été attribuées par l'auteur à des variations du niveau de précipitation.

IV.2.3. Caractéristiques d'exposition

L'importance du ruissellement dépend en premier lieu de la quantité de produits de corrosion disponible (en lien avec le taux de corrosion) et ensuite des paramètres d'expositions du matériau testé.

Les paramètres d'exposition des matériaux de toitures sont nombreux. Certains sont liés aux conditions « environnementales » : les caractéristiques de la pluie (quantité, acidité, intensité) ou encore la contamination atmosphérique (notamment en SO_2), d'autres aux conditions « physiques » d'exposition, tels que l'orientation du matériau par rapport aux vents dominants et l'inclinaison du matériau.

- *Quantité de précipitations*

Ce paramètre parait intuitivement le plus important : plus la quantité de pluie est importante, plus le taux de ruissellement sera élevé.

A l'échelle annuelle, des travaux menés en laboratoire avec une eau de pluie synthétique (pH et intensité constants) par (He *et al.*, 2001b), ainsi que des essais réalisés en conditions réelles(Odnevall Wallinder *et al.*, 1998; He *et al.*, 2001a) montrent un lien certain entre taux de ruissellement du cuivre et du zinc et le volume de pluie précipité : les taux de ruissellement cumulés en fonction de la quantité de pluie précipitée évoluent de façon linéaires.

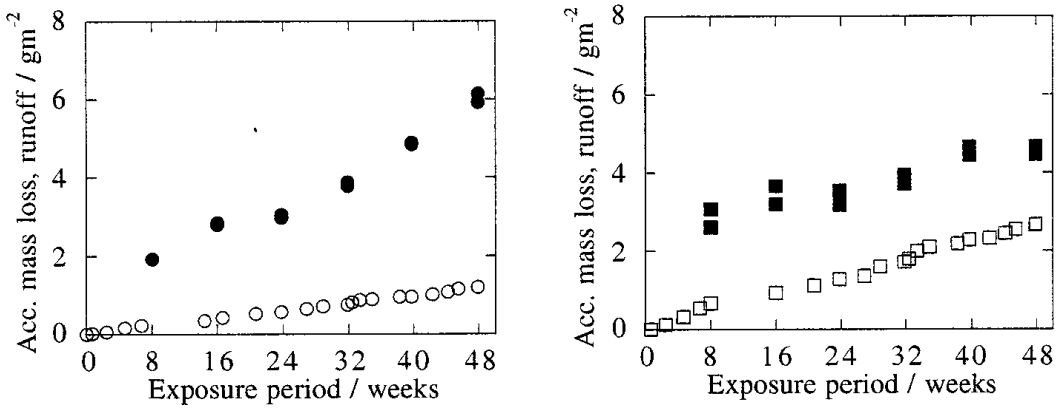


Figure 23 : Masse cumulée ruisselée pour le cuivre (à gauche) et pour le zinc (à droite) , en fonction de la durée d'exposition (He *et al.*, 2001a)

Néanmoins, si l'on change d'échelle et que l'on considère maintenant les taux de ruissellement au cours de l'évènement, deux phases différentes apparaissent : les taux sont tout d'abord forts pendant les quelques 10 premiers millimètres de pluie, avant de diminuer rapidement jusqu'à une valeur constante (ce phénomène, appelé « premier flot » sera discuté dans la suite de ce chapitre). Les mêmes

observations ont été rapportées lors de travaux plus anciens menés par (Good, 1993; Quek *et al.*, 1993) et (Förster, 1999).

Au-delà de la quantité de pluie, c'est également la fréquence d'alternance entre les périodes sèches et humides qui joue un rôle important : en effet, à travers la quantité de produits disponible pour la dissolution (fonction directe de la durée de temps sec précédent l'évènement), d'importantes variations du taux de ruissellement peuvent être observées, pour une hauteur de pluie équivalente.

- *pH de la pluie*

(He, 2002) et (Schriewer *et al.*, 2008) ont montré que le pH de la pluie a un rôle à jouer sur les taux de ruissellement des matériaux, notamment pour le cuivre et le zinc. En effet, si l'acidité de la pluie tend à augmenter la sensibilité du matériau à la corrosion (El-Mahdy, 2005; De la Fuente *et al.*, 2007a), elle tend aussi à faire augmenter les taux de ruissellement, en facilitant la dissolution des produits de corrosion constituant la patine. La concentration en zinc dans les eaux de ruissellement augmente ainsi de 45 à 65% quand le pH de l'eau de pluie passe de 4,8 à 3,8 (He, 2002).

- *Intensité de la pluie*

Toujours en laboratoire, l'impact de l'intensité de la pluie a pu être évalué (He, 2002), montrant que les taux de ruissellement sont plus important quand la pluie est peu intense (<1 $mm.h^{-1}$) que lorsque les évènements sont plus violents (4 - 6 et 14 - 22 $mm.h^{-1}$). Cela peut s'expliquer par le fait que dans le cas d'une pluie de faible intensité, le temps de contact (pour une même quantité de pluie précipitée) est plus important à la surface du matériau, permettant de dissoudre plus facilement les produits de corrosion à la surface. La notion de quantité d'eau en contact avec le matériau est également à considérer : si la pluie est de faible intensité, la lame d'eau en contact avec le matériau est fine ; dans la cas d'une forte pluie, cette lame d'eau est beaucoup plus épaisse. Ainsi, quand la pluie est de faible intensité, pour une quantité d'eau donnée, le matériau est en contact avec davantage d'eau que dans le cas d'un évènement plus intense.

Le temps de contact entre l'eau de pluie et les produits de corrosion est donc un facteur déterminant de la valeur du taux de ruissellement : si ce temps est très faible pour une quantité de pluie donnée, seule une petite partie des produits de corrosion seront dissous ; inversement, si ce temps est fort pour une même quantité de pluie, une plus grande fraction des produits de corrosion disponibles seront lessivés (He *et al.*, 2001b; Schriewer *et al.*, 2008).

- *Orientation*

Lorsqu'il pleut, le vent dominant fait tomber l'eau de manière non verticale, ce qui implique que des volumes plus ou moins importants sont captés par les faces d'un toit, en fonction de son orientation. (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000) a étudié les impacts sur les taux de ruissellement mesurés en conditions réelles de l'orientation sur des panneaux en cuivre et zinc.

Concernant le cuivre, incliné à 45° et exposé à Stockholm sous un vent dominant venant du sud, il

apparaît que les taux de ruissellement sont croissant dans l'ordre des orientations suivant : ouest < nord < est < sud, avec une différence entre l'ouest et le sud de l'ordre de 15%. Il faut également noter que cette différence au niveau du taux de ruissellement mesuré s'accompagne d'une importante variabilité de volume de pluie collecté en fonction de la direction : la face exposée sous le vent dominant capte environ 20% de pluie en plus que la face la plus abritée.

Les résultats sur les panneaux en zinc confirment ces observations. Le zinc a été exposé à 45° à Olen en Belgique, sous un vent dominant venant de l'ouest, avec des faces orientées vers le sud-est, nord-est, sud-ouest et nord-ouest pour lesquelles les taux de ruissellement mesurés ont été respectivement de 4.5, 4.5, 5.6 et 5.7 $g.m^{-2}$ an^{-1} (soit une variabilité ici aussi de l'ordre de 20%). De la même manière que pour le cuivre, les volumes collectés par face varient largement, avec 30% de différence entre la face la plus exposée et la plus abritée.

L'orientation est donc un paramètre important, qui peut en partie s'expliquer par les quantités variables d'eau de pluie qui ruisselle sur les panneaux en fonction de leur position par rapport au vent dominant.

- *Inclinaison*

Dans le cadre de cette même étude (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000), différentes inclinaisons de panneaux en zinc ont également été testées, à la fois en laboratoire (20, 45 et 70°) et en conditions réelles (7, 45 et 90°). Les panneaux présentent tous la même surface de matériau.

Pour le zinc en conditions d'exposition réelles, il apparaît que plus le panneau est incliné, plus le taux de ruissellement mesuré est faible (avec des variabilités allant de 65 à 80% suivant l'orientation par rapport au vent dominant entre les panneaux à 7° et ceux à 90°). Cet écart s'explique par le volume de pluie capté par le panneau, soumis aux mêmes variabilités.

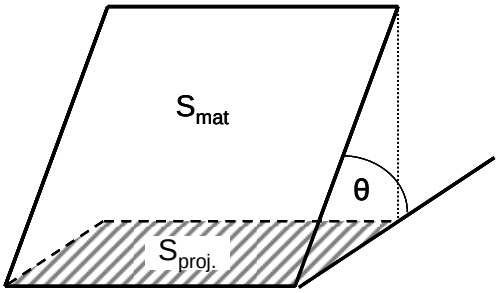
En laboratoire, la même observation s'est vérifiée pour les deux types de matériaux : à quantité de pluie égale, plus le panneau est incliné et plus le taux de ruissellement est faible. A partir de ces données, (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000; Bertling, 2004) propose de calculer le taux de ruissellement relatif à l'angle θ, selon la formule suivante :

$$Taux\ de\ ruissellement\ S_{mat}(\theta) = R_{45°} \cdot \frac{\cos(\theta)}{\cos(45°)} \qquad \text{Equation 5}$$

Cette formule permet donc d'établir une relation entre l'angle d'inclinaison θ et le taux de ruissellement à cet angle, en fonction du taux de ruissellement mesuré à 45°, valable pour les taux de ruissellement calculés par rapport à la surface de matériau mis en œuvre (S_{mat}) sur le panneau exposé.

Si l'on considère maintenant le taux de ruissellement en fonction de la surface projetée (S_{proj}) de matériau, les phénomènes rencontrés semblent varier.

La Figure 24 définit les deux types de surfaces considérées dans la suite : S_{mat} ou la surface de matériau mise en œuvre, et $S_{proj.}$ ou la surface projetée par rapport à l'angle θ.



$$\Rightarrow \quad S_{proj.} = S_{mat} \times \cos(\theta)$$

Figure 24 : Transposition S_{mat} → $S_{proj.}$

Le taux de ruissellement par rapport à la surface projetée correspond donc au rapport entre la masse métallique ruisselée et $S_{proj.}$, permettant d'aboutir à l'équation suivante.

$$Taux\ de\ ruissellement\ S_{proj.} = \frac{Taux\ de\ ruissellement\ S_{mat}(\theta)}{\cos(\theta)} \qquad \text{Equation 6}$$

La combinaison de ces deux équations donne le résultat suivant, montrant que si l'on se rapporte à la surface projetée de matériaux, l'inclinaison n'a pas d'impact sur le taux de ruissellement:

$$Taux\ de\ ruissellement\ S_{proj.}(\theta) = Taux\ de\ ruissellement\ S_{proj.}(45) \qquad \text{Equation 7}$$

A partir de ces considérations, si l'on reprend les valeurs de taux de ruissellement obtenus pour le zinc lors de l'exposition réelle par (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000), rapportées à la surface projetée, il apparaît effectivement que la variabilité moyenne chute considérablement : de 32% à 9% entre les inclinaisons 7 et 45°(cf. Tableau 17).

Tableau 17 : Taux de ruissellement mesurés et recalculés et écarts mesurés entre les deux inclinaisons dans chacun des cas

Angle θ (°)	**Orientation**	**Taux mesuré (µm. an^{-1}) → Taux S_{mat}**	**Ecart observé entre 7 et 45° (%)**	**Taux recalculé (µm. an^{-1}) → Taux $S_{proj.}$**	**Ecart observé entre 7 et 45° (%)**
7	N-O dominant	0,93	16	0,94	17
45		0,80		1,13	
7	S-O dominant	0,95	22	0,96	13
45		0,78		1,10	
7	N-E	0,89	41	0,90	1
45		0,63		0,89	
7	S-E	0,92	48	0,93	4
45		0,63		0,89	

- *Taux de SO_2 atmosphérique*

De la même manière que le taux de corrosion, le taux de ruissellement du zinc dépend du taux de SO_2 dans l'atmosphère. Des relations empiriques ont été établies par (Odnevall Wallinder *et al.*, 1998) et (Verbiest *et al.*, 1999) pour le zinc naturel, mais aussi les zinc prépatinés de type Quartz et Anthra. Les équations de ces modèles sont rapportées ci-après (les taux de ruissellement sont en g.m^{-2}an^{-1} et la concentration en SO_2 est en µg.m^{-3}):

Zinc Naturel : $Taux\ de\ ruissellement = 1{,}36 + 0{,}16\left[SO_2\right]$ (R^2=0,97) Equation 8

Quartz-Zinc : $Taux\ de\ ruissellement = 0{,}07 + 0{,}17\left[SO_2\right]$ (R^2=0,98) Equation 9

Anthra-Zinc : $Taux\ de\ ruissellement = 0{,}86 + 0{,}15\left[SO_2\right]$ (R^2=0,96) Equation 10

Les données ayant servi à caler ces modèles ont été obtenues sur 4 sites différents, présentant des taux de SO_2 variant de 3,5 à 73 µg.m^{-3}. La Figure 25 représente ces données et la droite de régression associée, ainsi que les taux de ruissellement obtenus en Suisse par (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002), pour des niveaux de SO_2 compris entre 1,3 et 8 µg.m^{-3}.

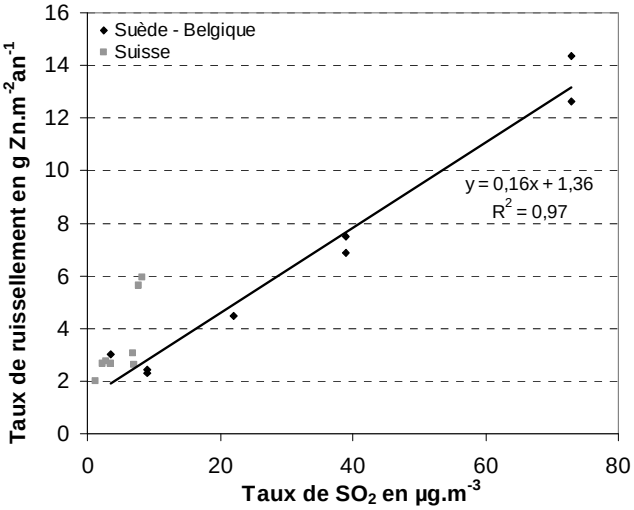


Figure 25 : Relation empirique entre taux de ruissellement du zinc et niveau de SO_2

Il apparaît que dans cette gamme de concentration en SO_2, la relation établie par les suédois ne permet pas de bien évaluer les taux de ruissellement (elle sous-estime la réalité), le point mesuré à Stockholm (SO_2 = 3,5 µg.m^{-3}) s'écarte lui aussi de la droite de régression. Quand les niveaux de SO_2 deviennent trop faibles, il est possible que ce paramètre ne soit plus le seul facteur explicatif du taux de ruissellement mesuré : des précautions sont donc à prendre pour l'estimation des taux de ruissellement pour des taux de SO_2 inférieurs à 8 µg.m^{-3}.

IV.3. Variabilité temporelle des taux de ruissellement

IV.3.1. A l'échelle évènementielle

Au cours de l'année, les évènements pluvieux peuvent être très différents : pluies longues d'intensité faibles à moyenne les mois d'hiver, orages ponctuels parfois violents l'été… D'autre part, en fonction des saisons, on peut également observer des alternances entre temps sec et pluvieux plus ou moins rapides, ce qui peut avoir un impact sur les taux de ruissellement des matériaux.

- *Premier flot*

Au sein d'un même évènement aussi, les taux de ruissellement peuvent varier de façon importante. Le

phénomène de « premier flot » (ou first flush) illustre parfaitement ces variations. Ce phénomène, mis en évidence par plusieurs équipes (Förster, 1999; He *et al.*, 2001b; Barco *et al.*, 2008; Schriewer *et al.*, 2008), montre qu'en début d'évènement (pour les quelques 10 premiers millimètres d'un évènement), la concentration en métaux est beaucoup plus forte que dans la suite de la pluie (cf. Figure 26).

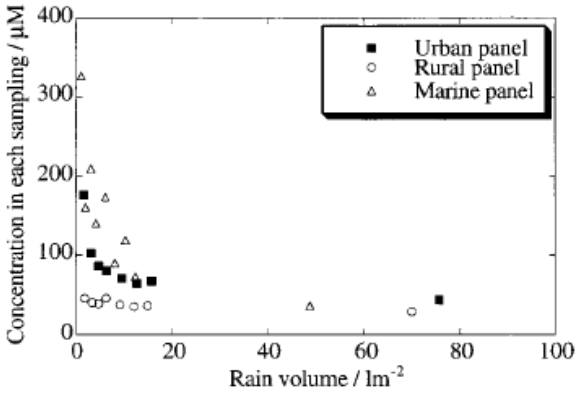


Figure 26 : Concentration en cuivre dans les eaux de ruissellement au cours de l'évènement (essai réalisé en laboratoire sur des panneaux précédemment exposés dans différents types de contextes atmosphériques) (He *et al.*, 2001b)

En Allemagne, (Schriewer *et al.*, 2008) a échantillonné et réalisé des pollutogrammes pour 38 évènements entre 2004 et 2005 sur un toit réel zinc, mettant en évidence le phénomène de premier flot pour 93% de ces évènements, avec une variabilité maximale des taux de ruissellement de deux ordres de grandeurs.

Il faut noter que le premier flot n'affecte que le début de l'évènement pluvieux : quelle que soit l'intensité de ce phénomène, le taux de ruissellement observé en régime stationnaire est toujours sensiblement le même pour un même matériau (He, 2002).

- *Premier flot et alternance entre périodes sèches et humides*

Le phénomène de premier flot est directement lié aux caractéristiques de la couche de produits de corrosion présents à la surface du matériau (porosité, morphologie, épaisseur et capacité à retenir l'eau de pluie), mais aussi aux conditions d'exposition telle que la durée de temps sec précédant l'évènement.

Lors d'une période sèche, la couche de corrosion sèche et tend à se craqueler, favorisant la pénétration de l'eau, et la dissolution de la patine lors de la pluie suivante. De plus, les dépôts de temps sec (dépôts atmosphériques) jouent également un rôle, participant à la formation de nouveaux produits de corrosion au sein de la couche de patine.

Lors d'expérimentations menées en laboratoire sur le cuivre, (He *et al.*, 2001b) rapporte un phénomène de first flush important avec des concentrations 1.5, 3 et 4 fois supérieures au début de l'évènement que pour le reste de la pluie, pour des évènements suivant respectivement des périodes sèches de 1 journée, 1 semaine et 3 mois.

En revanche, lors d'échantillonnages sur des toits réels, (Schriewer *et al.*, 2008) n'a pas pu mettre en évidence l'importance de ces alternances temps sec / temps de pluie sur les taux de ruissellement, probablement parce qu'au-delà de la durée de la pluie, c'est la durée de mouillage du matériau (fonction

également de l'humidité relative), qui est importante. Les variations des autres paramètres environnementaux liés à l'exposition en conditions réelles (température, intensité de la pluie, humidité relative, etc.), peuvent avoir masqué cet effet.

IV.3.2. A l'échelle annuelle

Au cours d'une année, les pluies peuvent être très variables, tant en intensité, qu'en durée ou encore en fréquence. Les phénomènes, observés à l'échelle évènementielle ont néanmoins tendance à se lisser lorsqu'on considère les taux de ruissellement sur une durée de temps plus importante.

A l'échelle annuelle, (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b) a montré une influence saisonnière sur les taux de ruissellement, en lien avec la quantité de précipitation. Ainsi, les taux de ruissellement annuels du cuivre peuvent varier d'environ 40% en fonction du mois de début d'exposition, les taux les plus forts correspondant aux expositions ayant débuté en hiver ou au printemps, les mois les plus pluvieux (contexte climatique de Stockholm). D'après la même source, ce phénomène n'est observé que lors de la première année d'exposition : après deux années, les valeurs de taux de ruissellement se lissent et ne varient plus que de moins de 6% en fonction du mois de début d'exposition.

Notons également qu'au cours de la première année d'exposition, tant pour le zinc que pour le cuivre, (He, 2002) rapporte un taux de ruissellement important, qui diminue au fil des mois jusqu'à atteindre un niveau stable les années suivantes (Figure 27).

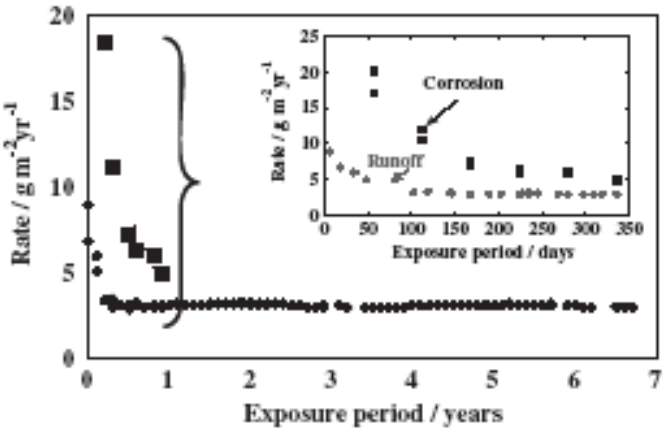


Figure 27 : Evolution des taux de corrosion (carrés) et de ruissellement (losange) du zinc au cours des 7 premières années d exposition (He, 2002)

IV.4. Conclusions

La quantité de produits de corrosion arrachés lors d'un évènement pluvieux est fonction de nombreux paramètres incluant notamment : l'inclinaison et l'orientation des panneaux, la quantité de pluie, le pH, l'intensité de la pluie, et la durée de temps sec précédant l'évènement, ou encore le niveau de pollution atmosphérique.

1. En fonction de l'orientation par rapport aux vents dominants, les quantités de pluies captées par les matériaux sont plus ou moins importantes (20% de différences entre les faces les plus

exposées et les moins exposées), occasionnant une variabilité des taux de ruissellement mesurés du même ordre de grandeur.

A surface de matériau égale, plus le panneau est incliné et plus le taux de ruissellement est faible, avec des variabilités allant de 65 à 80% entre les inclinaisons 7 et 90°. Si l'on rapporte ces taux à la surface projetée de matériau, les effets de l'inclinaison sont lissés : la variabilité entre inclinaisons chute à 5% environ.

Entre ces deux paramètres, c'est donc l'orientation qui occasionne le plus de variabilité entre les taux de ruissellement mesurés rapportés à la surface projetée, tant pour le cuivre que pour le zinc.

2. A l'échelle de l'évènement pluvieux, les taux de ruissellement sont d'abord élevés (premier flot), puis diminuent assez rapidement (après quelques millimètres de pluie), pour atteindre un niveau constant qui est fonction du matériau.

   A une échelle plus importante, la quantité de métaux relarguée en cumulé augmente linéairement avec le niveau de précipitation mesuré.
3. Quand le pH de la pluie diminue, la dissolution des produits de corrosion formant la patine est favorisée et les taux de ruissellement augmentent : cette observation est valable à la fois lors du premier flot et lors de la phase de ruissellement dite stationnaire.
4. La durée de temps sec entre deux évènements semble influer sur l'intensité du first flush lors du retour de la pluie (les taux de ruissellement pendant le premier flot augmentent avec la durée de temps sec précédant la pluie). Toutefois, quand les matériaux sont exposés en conditions réelles, ce phénomène est difficile à mettre en évidence à cause des évolutions simultanées de tous les paramètres (température, humidité, etc.), qui tendent à lisser voire occulter certains phénomènes.
5. Des relations empiriques entre les taux de ruissellement de différents types de zinc et la teneur en SO_2 atmosphérique ont été établies. Ces relations s'avèrent être de bons outils pour l'évaluation du ruissellement dans différents types d'atmosphères, mais la fiabilité de cette méthode diminue quand les niveaux de SO_2 deviennent trop bas, ce paramètre n'étant visiblement plus le seul facteur explicatif dans ce cas.

IV.5. Synthèse des données de ruissellement des matériaux de toitures

Peu d'études à travers le monde ont été consacrées au ruissellement des matériaux de toitures et les quelques équipes qui s'y sont intéressées (notamment en Suède et en Suisse) ont abordé le problème en tant que corrosionistes, ce qui implique que leurs objectifs diffèrent des notres.

Ainsi, les données présentées dans la littérature[9] rapportent toutes des taux de ruissellement pour des

[9] Ces données sont regroupées sous forme de tableaux en annexe.

matériaux exposés à 45° face au sud, conditions d'e xpositions propres aux études de corrosion, rendant l'usage de ces données difficile dans le cadre de nos objectifs. D'autre part, la majorité des essais expérimentaux réalisés en vue de l'obtention de ces données ont été effectués sur des échantillons très petits, de quelques dizaines à quelques centaines de cm^2.

Néanmoins, plusieurs matériaux ont été étudiés (différents zinc, aciers galvanisés, cuivre) et il reste intéressant de synthétiser les données obtenues afin d'avoir à disposition une base comparative pour nos résultats.

Cette partie vise donc à faire ce travail de synthèse des différents taux de ruissellement rapportés dans la littérature, en fonction des conditions d'exposition des matériaux. Le Tableau 18 ci-après regroupe quelques ordres de grandeur de taux de ruissellement pour 5 matériaux exposés à des différents contextes.

Tableau 18 : Ordre de grandeur des taux de ruissellement de zinc dans 4 contextes différents

		Rural	Urbain	Industriel	Marin
Taux de ruissellement en g. m^{-2} an^{-1}	Zinc naturel	2,2 à 3,9	1,9 à 3,3	4,5 à 8,7	-
	Anthra-Zinc	1,8 à 2	1,3 à 1,5	3,8 à 4,5	-
	Cuivre	0,6 à 1	0,3 à 1,5	3,9	1,6
	Plomb	1,0 à 4			
	Aluminium	-	< 0,01	-	-

Sources : (Schultze-Rettmer, 1995; Odnevall Wallinder *et al.*, 1997; Odnevall Wallinder *et al.*, 1998; Verbiest *et al.*, 1999; Odnevall Wallinder *et al.*, 2000; Karlen *et al.*, 2001; He *et al.*, 2001a; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b; Karlen *et al.*, 2002; Leuenberger-Minger *et al.*, 2002; Odnevall Wallinder *et al.*, 2002b; Odnevall Wallinder *et al.*, 2002c; Jouen *et al.*, 2004a; Faller *et al.*, 2005; Bertling *et al.*, 2006; Sandberg *et al.*, 2006)

Les taux de ruissellement du zinc sont globalement plus élevés que ceux des autres matériaux, très probablement en lien avec les différences de stabilité des produits de corrosion formés à la surface de chaque type de matériaux. Les produits du zinc sont peu stables et facilement solubilisables, ce qui explique les taux de ruissellement plus élevés.

Les données concernant les matériaux tels que le plomb et l'aluminium restent très parcellaires.

Les paramètres classiquement surveillés dans le cadre de l'étude du ruissellement sont le SO_2, le NO_2 et l'O_3, en complément de la hauteur de pluie précipitée.

La Figure 28 représente les taux de ruissellement en zinc et en cuivre recueillis dans la littérature en fonction du taux de SO_2 associé. Le type d'atmosphère d'exposition est également représenté. On peut observer que ces deux grandeurs ont tendance à être corrélées, tout particulièrement pour le zinc, comme indiqué dans la littérature (Odnevall Wallinder *et al.*, 1998). Pour le cuivre, la dispersion des points est un peu plus importante.

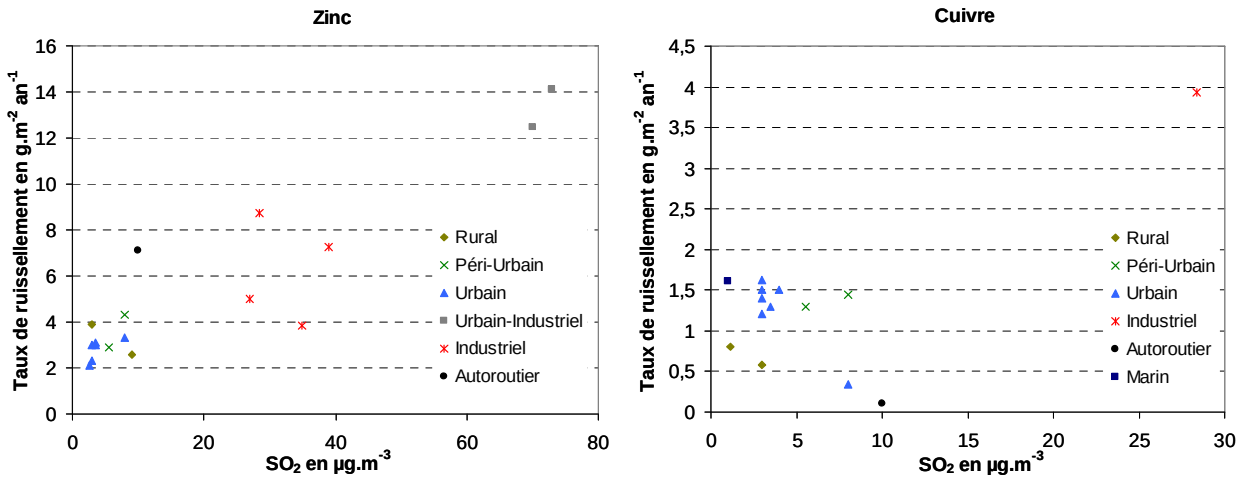


Figure 28 : Taux de ruissellement du zinc (à gauche) et du cuivre (à droite) en fonction du taux de SO_2 atmosphérique, synthèse des données bibliographiques

La Figure 29 représente les taux de ruissellement du zinc et du cuivre en fonction de la quantité de pluie précipitée durant la période d'exposition des matériaux. Il est difficile de dégager une tendance réelle, notamment pour le cuivre, indiquant, comme évoqué auparavant que c'est la combinaison de différents facteurs qui impacte sur la valeur des taux de ruissellement.

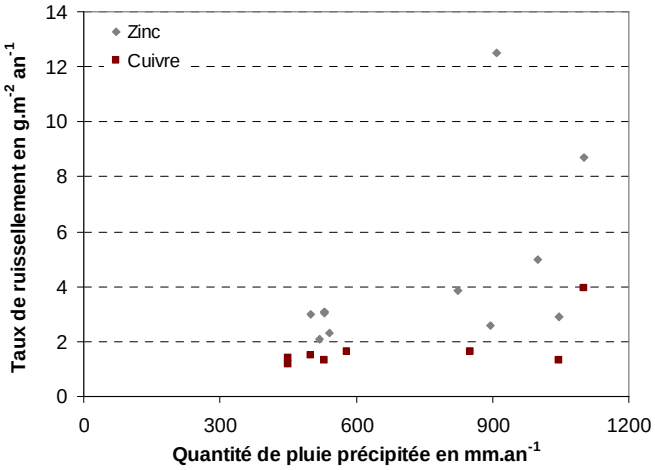


Figure 29 : Relation entre la quantité de pluie précipitée et le taux de ruissellement du zinc et du cuivre

Des tests de corrélation ont été effectués pour confirmer ces observations. Ainsi, pour les taux de ruissellement du zinc, il apparaît :

- qu'une corrélation significative existe avec le taux de SO_2 : le coefficient de corrélation de Pearson est de 0,908 au seuil $\alpha = 0,05$, pour un calcul effectué sur 17 valeurs,
- que la corrélation avec la hauteur de pluie n'est pas significative, avec un coefficient de Pearson de 0,525 au seuil $\alpha = 0,05$, pour un calcul effectué sur 11 valeurs.

Pour les données relatives au cuivre, les conclusions sont identiques :

- une corrélation significative a été mise en évidence avec le SO_2 : le coefficient de corrélation de Pearson est de 0,665 au seuil $\alpha = 0,05$, pour un calcul effectué sur 14 valeurs,
- le lien avec la hauteur de pluie n'est pas significatif, avec un coefficient de Pearson de 0,624 au seuil $\alpha = 0,05$, pour un calcul effectué sur 8 valeurs.

Par ailleurs, aucune relation claire n'a pu être mise en évidence entre les taux de ruissellement rapportés et les teneurs en NO_2 et O_3 dans l'atmosphère.

Un travail important reste à faire pour l'identification et la compréhension des différents paramètres influant sur les taux de ruissellement des matériaux. Pour ce travail exploratoire, il est important de réunir un nombre conséquent de données afin d'affiner les résultats obtenus.

Conclusions de la Partie 1

« La pluie tombe comme nous tombons amoureux : en déjouant les prévisions »

Martin Page

Une contamination métallique importante des eaux de ruissellement urbaines…

Dans de nombreux pays (France, Suède, Suisse, Allemagne, Etats-Unis), l'étude des eaux de ruissellement urbaines a mis en évidence une contamination parfois importante en métaux (avec des niveaux de concentration pouvant être de l'ordre du $mg.L^{-1}$ pour le zinc, le cuivre et le plomb).

… en lien avec la corrosion atmosphérique des matériaux métalliques de couverture.

A Paris, l'analyse des différents types de ruissellements a permis d'imputer cette contamination élevée aux ruissellements de toitures, particulièrement quand les bâtiments sont couverts avec des matériaux métalliques. La présence de ces métaux est liée à la corrosion atmosphérique des matériaux, facilitée en milieu urbain par la pollution atmosphérique induite par les différentes activités humaines concentrées en ville (chauffages collectifs et individuels, industries, transports routiers ou aériens…) qui acidifie le milieu.

La corrosion atmosphérique occasionne donc la formation, à la surface des matériaux métalliques, de produits de corrosion, plus ou moins solubles en fonction du matériau.

Les études portant sur les phénomènes de corrosion et ruissellement des matériaux de couverture en milieu urbain rapportent des taux de corrosion compris entre 0,7 et 6,8 $\mu m.an^{-1}$ pour le zinc, 0,75 et 1,48 $\mu m.an^{-1}$ pour le cuivre, 0,1 et 1,82 $\mu m.an^{-1}$ pour l'aluminium et 0,65 $\mu m.an^{-1}$ pour le plomb, et mettent en évidence un rôle de la teneur en SO_2 atmosphérique sur les taux mesurés (notamment pour l'élément zinc).

Alternances temps sec / temps de pluie… les matériaux se corrodent puis s'érodent…

Cette couche de corrosion grandit lorsqu'il ne pleut pas, et est lessivée par temps de pluie – occasionnant l'entraînement de métaux dans les eaux de ruissellement – et reprend sa croissance lors de la période sèche suivante, grâce à l'eau apportée par la pluie et à l'humidité ambiante.

Les taux de ruissellement rapportés peuvent être élevés, de l'ordre de 3 g. m^{-2} an^{-1} pour le zinc, 1,4 $g.m^{-2}$ an^{-1} pour le cuivre, inférieur à 10 mg. m^{-2} an^{-1} pour l'aluminium et de l'ordre de 2 g. m^{-2} an^{-1} pour le plomb.

La variabilité de ces flux de métaux émis par les matériaux a pu être reliée à l'orientation et à l'inclinaison des panneaux par rapport aux vents dominants qui influent sur la quantité de pluie passant sur le matériau. Néanmoins, l'influence du paramètre inclinaison peut être limitée si l'on considère les surfaces projetées des matériaux, permettant de limiter la variabilité des émissions à 9% environ entre des inclinaisons de 7 et 45°.

Un emploi massif de matériaux métalliques de couverture : un potentiel de contamination important…

Compte tenu des émissions rapportées par m^2 de matériaux et des surfaces de toits métalliques pouvant être utilisées en milieu urbain, le potentiel de contamination des eaux de ruissellement par les matériaux des toitures est très important.

Dans le contexte de l'Ile-de-France, une étude de marché a montré que les matériaux métalliques sont particulièrement employés : à l'échelle régionale, 21% des toits sont métalliques, dont 30% de zinc (contre seulement 12% à l'échelle nationale), 60% d'acier, 8% d'aluminium, environ 3% de cuivre et moins de 1% de plomb. Ces proportions sont largement revues à la hausse dans le cas particulier de la ville de Paris, où la tradition architecturale implique un usage très important du zinc, présent à environ 52% dans le vieux centre de la ville et à environ 40% à l'échelle globale de la ville. Il est également à noter que des éléments métalliques sont présents sur quasiment tous les types de toits, employés pour les éléments d'étanchéité, de fixations, et d'évacuation des eaux de pluies.

Les surfaces concernées sont donc nombreuses et les flux métalliques engendrés très importants à l'échelle annuelle.

D'autre part, des études de spéciation ont montré que les métaux présents dans les ruissellements sont principalement sous une forme libre, directement disponible pour les organismes vivants. Même si ces tests ont été réalisés directement en descente de toit et que la spéciation est susceptible d'évoluer de façon importante lors du périple de l'eau vers le milieu récepteur, un risque d'impact existe, et a fait l'objet (pour l'élément zinc principalement), d'un travail poussé d'écotoxicologie à l'échelle européenne, permettant d'aboutir à des préconisations quant aux concentrations métalliques dans les milieux.

A l'heure de la DCE, une évaluation de cette source de métaux s'impose…

La directive européenne cadre sur l'eau préconisant un bon état écologique des systèmes aquatiques d'ici à 2015, il devient nécessaire de quantifier le plus précisément possible les différentes sources de substances pouvant impacter ces milieux.

… mais beaucoup de choses restent à faire !

Pour réaliser une telle estimation concernant les émissions métalliques par les matériaux de couverture dans le contexte de la région parisienne, beaucoup de choses restent à faire : tant sur l'évaluation des taux de ruissellements dans la zone considérée, que sur celle des surfaces concernées.

En effet, la majorité des études réalisées jusqu'à aujourd'hui sur la corrosion et le ruissellement des

matériaux de toitures ne s'est focalisée que sur quelques matériaux (matériaux zingués, cuivre), et sur les émissions de quelques éléments seulement (Cu, Zn…). Les données concernant les autres matériaux sont très parcellaires (pour l'aluminium et le plomb par exemple), voir inexistantes pour des nouveaux produits prépeints (aciers ou aluminium).

Ces études sont bien souvent réalisées par des corrosionistes, sur de très petites surfaces de matériaux (quelques cm^2), on peut alors s'interroger sur la représentativité des processus de ruissellement par rapport à l'échelle d'un toit.

Les autres études qui ont réalisé des analyses d'eaux de ruissellement collectées à l'aval de toits réels sont quant à elles souvent très parcellaires, ne couvrant que quelques évènements pluvieux. Elles donnent donc des informations intéressantes en terme de concentrations mais ne sont pas suffisantes pour permettre une évaluation des flux annuels émis par unité de surface.

D'autre part, aucune étude n'a été réalisée dans le contexte géographique et climatique de l'Île-de-France.

Pour l'estimation que nous envisageons de faire, une base de données de ruissellement est nécessaire, impliquant l'étude de plusieurs familles de matériaux, et la recherche d'un large spectre d'espèces métalliques, dans différents contextes urbains ou péri-urbains représentatifs de la région.

Enfin, les conclusions de la littérature concernant les différents facteurs importants dans les phénomènes de corrosion et de ruissellement sont parfois floues : pour une estimation à l'échelle annuelle, quels sont les paramètres principaux à considérer ? La hauteur de pluie ? L'intensité moyenne de la pluie ? La teneur en contaminants atmosphériques ? Une combinaison de ces paramètres ? Ou d'autres paramètres à définir ?

Les apports de ce travail de thèse

Le premier apport de ce travail de thèse est donc la création d'une base de données la plus exhaustive possible de taux de ruissellement métalliques (pour un large spectre de métaux) issus de différentes familles de matériaux de couverture. Cette base de données sera établie à partir d'expérimentations menées à petite échelle dans 2 contextes urbains différents représentatifs de la région Île-de-France.

L'objectif d'une telle base de données est double :

- il s'agit d'une part de caractériser les émissions de différents matériaux afin de les hiérarchiser en fonction de leur potentiel émissif,
- et d'autre part d'identifier des corrélations entre les niveaux d'émissions mesurés et les différents paramètres d'exposition, permettant d'aboutir au développement d'une modélisation simple de ces niveaux d'émissions à une échelle de temps de l'ordre de l'année.

Ensuite, pour une modélisation à plus grande échelle spatiale, un travail d'extrapolation à des échelles spatiales plus importantes, dans un premier temps au toit puis au bassin versant, devra être effectué.

Partie 2.

Emission de métaux par différents matériaux de toitures : approche expérimentale sur bancs d'essais

« L'observation recueille les faits ; la réflexion les combine ; l'expérience vérifie le résultat de la combinaison. »

Denis Diderot

Chapitre 2.1. Travail sur bancs d'essais : pourquoi et comment ?

« Si en bâtissant, on écoutait les avis de tout le monde, le toit ne serait jamais posé »

Proverbe Mongol

I. TOITEAU – Quels besoins ?

Le projet TOITEAU vise à caractériser et quantifier les émissions métalliques dans les eaux de ruissellement de toiture à l'échelle annuelle dans le contexte de la région Ile-de-France.

Pour atteindre cet objectif, le premier travail à réaliser est la constitution d'une base de données concernant les émissions métalliques de différents matériaux de couvertures, dans le contexte d'exposition considéré.

En effet, si la littérature a pu donner des éléments concernant les taux de ruissellement annuel pour un certain nombre de matériaux, il faut noter :

- que ce nombre reste relativement limité et concerne principalement des matériaux en cuivre et en zinc,
- et qu'aucune étude n'a été réalisée en région parisienne, permettant d'avoir à disposition une telle base de données.

II. Des bancs d'essais : une solution pratique pour tester plusieurs matériaux simultanément

Contrairement à ce qui est généralement réalisé lors des études de relargage des métaux par des matériaux, l'idée est ici de rechercher un large panel d'espèces métalliques afin de créer des spectres d'émissions des différents matériaux.

A partir de l'étude du marché des matériaux de couvertures, une douzaine de matériaux ont été choisis pour ces tests et des bancs d'essais ont été conçus et construits.

Le travail sur banc d'essais présente plusieurs avantages, tant d'un point de vue pratique que concernant la représentativité et la fiabilité des résultats obtenus :

1. Les bancs présentant des surfaces relativement petites comparées à la surface d'un toit réel, les temps d'exposition peuvent être importants, ce qui permet d'éviter les contraintes liées à une fréquence d'échantillonnage trop importante.
2. La qualité des matériaux testés est totalement maîtrisée, ce qui est important et très difficile à faire sur des toits réels, notamment en ce qui concerne l'âge des matériaux.
3. Compte tenu des petites surfaces de matériaux exposées, la totalité des eaux peut être collectée, permettant d'obtenir des sous échantillons représentatifs de l'ensemble des précipitations et donc des flux annuels émis plus précis.
4. Différentes maquettes (et donc différents types de matériaux) sont concentrées sur un même site et sont alors toutes exposées aux mêmes conditions climatiques : mêmes températures, taux d'humidité, temps d'ensoleillement et bien sûr, mêmes quantités de précipitations. Les émissions des matériaux peuvent donc être comparées directement entre elles, permettant la réalisation d'une hiérarchisation de ces matériaux en fonction de leur potentiel émissif.
5. Ce mode d'acquisition de données permet également de tester les différents matériaux dans plusieurs types d'usage (rampant, gouttières, crochets de fixation), et d'évaluer ainsi des taux annuels de ruissellement par m^2 (pour les matériaux testés sous forme de rampant), mais aussi par mètre linéaire (pour les gouttières). Ces informations sont importantes pour la suite du projet TOITEAU dont l'objectif final vise à estimer les émissions des matériaux par les toitures à l'échelle d'un bassin versant, tenant compte au maximum des nombreux éléments singuliers réalisés avec des matériaux métalliques.
6. Enfin, il est assez aisé de récupérer des morceaux de matériau sur ces maquettes afin de réaliser des observations microscopiques des surfaces et de confronter les informations obtenues aux résultats issus de l'étude des eaux de ruissellement, permettant de mieux appréhender à la fois la composition initiale des matériaux et leur processus de vieillissement.

III. Conception des bancs d'essais

III.1. Rappel de l'objectif du dispositif expérimental

La base de données de taux de ruissellement annuels pour plusieurs matériaux de couverture qui doit être créée, doit être établie dans le contexte météorologique et climatique de l'Ile-de-France et prendre en compte :

1. un large spectre de matériaux utilisés dans ce contexte géographique,
2. les émissions des matériaux en fonction de leur mise en œuvre,
3. les variations possibles des taux de ruissellement mesurés en fonction des caractéristiques de l'atmosphère d'exposition.

Les bancs d'essais ont donc été pensés dans le but de satisfaire à ces exigences. Les matériaux ont été

sélectionnés grâce aux résultats d'une étude de marché (MSI Marketing Research for Industry Ltd, 2006) sur l'utilisation des différents matériaux de couverture en Ile-de-France ; et deux sites, présentant a priori des caractéristiques atmosphériques différentes, ont été choisis pour l'exposition des maquettes.

III.2. Choix des sites d'études

III.2.1. Description

Le premier site d'exposition des bancs d'essais est situé à Créteil (Dpt. 94), sur une toiture terrasse (au niveau du 4ème étage) de la Faculté des Sciences de l'université Paris XII – Val de Marne. Il s'agit d'un site urbain assez dense, situé à une dizaine de kilomètres au sud-est de Paris, et soumis à diverses sources de pollution atmosphérique dues aux activités industrielles implantées aux alentours (incinérateur d'ordures ménagères, industries automobiles, plastiques, centrale thermique d'Ivry…), et au trafic routier et autoroutier important (A86, N6, N19…). D'autre part, cette partie de la région parisienne est soumise en partie, de part sa situation par rapport au vent dominant (venant principalement de l'ouest), à la pollution de l'agglomération parisienne.

Le second est localisé sur le site du CSTB de Champs-sur-Marne (Dpt. 77), sur le toit terrasse d'un des bâtiments du site (au niveau du 2ème étage). Cette zone peut être qualifiée de péri-urbaine, avec un urbanisme peu dense (principalement pavillonnaire) et un trafic automobile plus limité. Néanmoins, il faut signaler que les activités menées à proximité immédiate par le CSTB peuvent apporter des contaminations atmosphériques ponctuelles (essais au feu notamment).

Les vents en région parisienne arrivent principalement par l'ouest (AirParif, 2008a), il ne faut donc pas que les bancs soient orientés dans cette direction : cela pourrait entraîner une surestimation des mesures des taux de ruissellement. En effet, (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000) a établi que les matériaux exposés dans ces conditions reçoivent d'avantage d'eau de pluie, ce qui tend à surestimer les taux de relargage.

Sur chacun des sites, les bancs sont donc orientés dans la même direction : face au sud-est.

III.2.2. Quels équipements ?

Sur chacun des sites, plusieurs paramètres sont suivis, dans le but d'établir des corrélations entre les taux de ruissellement et les conditions d'exposition des matériaux.

- *Pluviométrie*

Le suivi de la pluviométrie est primordial : chaque site est donc équipé d'un pluviographe à augets basculeurs de marque Précis Mécanique. Celui de Créteil a une surface de captation de 400 cm^2 (Réf. 3029, Figure 30) et celui de Champs-sur-Marne présente une surface de 1000 cm^2 (Réf. 3032).

Tous deux ont des augets correspondants à 0,2 mm d'eau précipitée. Une centrale d'acquisition collecte les données relatives à chaque basculement : à Créteil, un enregistrement a lieu à chaque basculement, notant précisément la date et l'heure (au dixième de seconde) ; tandis qu'à Champs-sur-Marne, le

pluviographe est relié à une station météo qui enregistre des données toutes les 3 minutes, la seule information disponible est donc le nombre de basculements dans cet intervalle.

La mesure effectuée est assez fiable à partir du moment où l'appareil est positionné dans un endroit à découvert, évitant les déficits de captation dus au vent ou à un masquage par les bâtiments. Concernant l'erreur effectuée sur la mesure de la hauteur de pluie, (Gromaire-Mertz, 1998) a estimé que l'incertitude de mesure est de ± 25% pour une pluie de 1mm, ± 12% pour une pluie de 3 mm et au maximum de ± 5% pour une pluie plus importante. Cette incertitude repose principalement sur le fait que l'état de remplissage du premier auget avant le début de la pluie n'est pas connu, de même que l'état de remplissage du dernier auget à la fin de l'évènement.

Le pluviomètre installé à Champs-sur-Marne appartient au CSTB et celui de Créteil a été mis en place spécifiquement dans le cadre de ce travail.

Dans tous les cas, la maintenance de ces appareils de mesure a été effectuée par nos soins. Cette maintenance consiste à vérifier que le dispositif de collecte n'est pas bouché et à vérifier le niveau de l'appareil.

A Créteil, un bidon de collecte récupère l'eau captée par le pluviomètre, permettant un contrôle des enregistrements par rapport au volume de précipitation recueilli. Dans le cas où un écart supérieur à 5% est constaté entre le volume d'eau récupéré et la mesure effectuée, un étalonnage est réalisé.

A Champs-sur-Marne, ce type de vérification n'a pas pu être réalisé.

Figure 30 : Pluviomètre à Créteil

Sur l'eau de pluie collectée à Créteil au niveau du pluviomètre, le pH a été mesuré, ainsi que les concentrations en anions, nous permettant de caractériser l'eau de pluie.

- *Concentration en gaz atmosphériques*

Les concentrations atmosphériques en SO_2, NO_2 et O_3 sont suivies sur chacun de nos sites. Après avoir étudié les différentes techniques existantes, notre choix s'est porté sur des échantillonneurs passifs commercialisés par IVL, un Institut Suédois de Recherche en Environnement (Figure 31). La technique d'échantillonnage est basée sur la diffusion moléculaire des gaz : les molécules de gaz se répandent dans l'échantillonneur où elles sont quantitativement accumulées sur un filtre imbibé ou un matériel adsorbant, permettant après analyse d'estimer une concentration intégrée en fonction du temps d'exposition. Après exposition, les échantillonneurs sont remis dans des boites hermétiques et renvoyés en Suède pour analyse.

Ces échantillonneurs peuvent rester exposés de 1 à 6 semaines. Dans notre cas, ils sont changés à chaque échantillonnage et restent donc environ 4 à 5 semaines en place.

Afin de les protéger de la pluie, ces échantillonneurs sont positionnés tête en bas, sous une coupole métallique.

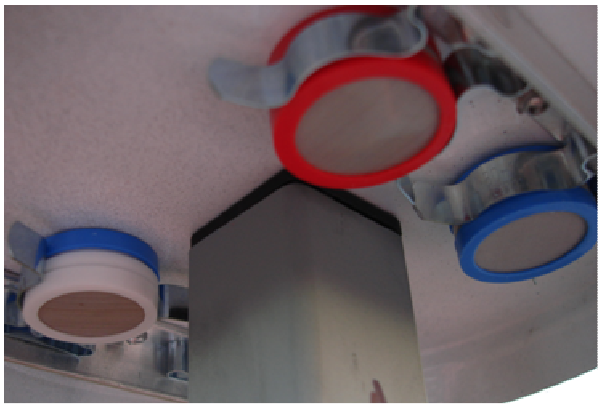


Figure 31 : Echantillonneurs passifs

- *Apports atmosphériques métalliques*

Les apports de l'atmosphère aux flux métalliques émis par les bancs d'essais sont évalués grâce à des panneaux en plexiglas, présentant les mêmes dimensions que les autres maquettes. Ces panneaux servent de référence pour mesurer le « bruit de fond » atmosphérique sur chacun de nos sites. Initialement, chaque site d'exposition disposait d'un seul banc témoin, un second a été installé après 4 mois d'acquisition de données afin d'affiner les résultats obtenus. Les apports atmosphériques mesurés ici prennent en compte indifféremment les retombées sèches et humides.

III.3. Conception des maquettes

Les bancs d'essais doivent permettre de tester deux types de paramètres : les premiers sont liés au *matériau*, les seconds aux *conditions d'exposition*.

III.3.1. Paramètres liés au matériau

Plusieurs caractéristiques des matériaux ont été prises en compte dans cette sélection :

1. Le type de matériau : zinc, acier…
2. L'âge du matériau : les alliages ayant évolué, il est important de pouvoir évaluer l'impact des matériaux encore en place actuellement.
3. L'emploi du matériau, afin de définir des taux de ruissellement par matériau et par type d'usage important.

Finalement, 12 matériaux ont été retenus pour l'étude. Ces 12 matériaux sont répartis dans 5 grandes familles : zinc, plomb, acier, aluminium et cuivre. La suite de ce paragraphe s'attache à donner les caractéristiques, notamment en terme de composition et de traitements de surface de chacun des matériaux, ainsi que les différents types d'usage ayant été testés. Tous les produits neufs sont commercialisés par Umicore et tous répondent aux normes relatives à la composition des matériaux de

couverture.

- *Matériaux en zinc*

Trois matériaux en zinc ont été exposés, parmi lesquels deux zincs naturels et un zinc prépatiné.

Le premier zinc naturel est un matériau neuf, il s'agit d'un alliage ZnCuTi (Ti: 0,06 à 0,2%; Cu: 0,08 à 1,0%, Al: 0,015% en masse).

Le second zinc naturel est ancien, il a été récupéré auprès de couvreurs à Paris. La composition initiale du matériau ne nous est pas connue, il s'agit d'un alliage ancien, contenant très probablement du cadmium. Des feuilles et des chéneaux ont été utilisés, respectivement pour tester du rampant et des gouttières. Les feuilles ont été exposées pendant environ 35 ans Rue Lecourbe dans le 15ème arrondissement, tandis que les chéneaux proviennent de la Rue Coquillère dans le 1er arrondissement, où ils ont été utilisés pendant environ 40 ans.

Le zinc prépatiné testé est un Anthra-Zinc (marque déposée appartenant à VM Zinc). La base est la même que pour le zinc naturel neuf, mais ce matériau a subi un traitement de surface consistant en une phosphatation chimique, qui correspond en fait à la réalisation industrielle d'une patine accélérée. Le traitement de surface occasionne donc la formation d'une mince couche de $Zn_3(PO_4)_2$ sur une épaisseur d'environ 5µm. Le poids de cette couche de « prépatine » est de l'ordre de 4 à 6 g.m^{-2} et contient entre 1 et 2 % de nickel (données Umicore). Le nickel employé a pour rôle de renforcer la protection de la couche de phosphatation et donc la résistance du matériau à la corrosion[10]. Ce procédé de prépatinage donne au zinc un aspect patiné immédiat à travers une couleur gris anthracite, la patine évolue néanmoins dans le temps pouvant occasionner de légères modifications de couleur durant l'exposition.

- *Matériaux en cuivre*

Un cuivre neuf et un cuivre ancien font partie des matériaux étudiés dans ce travail expérimental. Le matériau ancien a été récupéré chez un couvreur, il a été exposé auparavant pendant 20 à 25 ans, en Seine-et-Marne, en milieu péri-urbain.

- *Matériaux en plomb*

Deux matériaux en plomb ont été exposés : le premier est un plomb neuf, acheté sous forme de closoirs prévu pour les étanchéités de faîtage. Les bandes de plomb ont été découpées avant d'être exposées. Le second plomb est ancien et nous a été fourni par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques[11], il a été exposé pendant environ 50 ans en étanchéité sur un monument historique en région parisienne. La mise en œuvre est illustrée en Figure 32.

[10] Le Quartz-Zinc, succinctement décrit dans le Chapitre 1.2. I.3.1. présente lui aussi une couche de phosphatation, un peu plus légère avec un poids de couche de 3 à 4 g.m^{-2}.

[11] Laboratoire dépendant du ministère de la culture, ayant pour mission de préserver les monuments et objets du patrimoine.

- *Matériaux en aluminium*

Deux matériaux neufs en aluminium ont été retenus, un aluminium standard et un prélaqué qui présente une couche de finition de peinture d'environ 80µm.

- *Matériaux en acier*

Deux aciers galvanisés et un acier inoxydable ont été sélectionnés pour l'étude.

L'acier galvanisé standard est recouvert d'une couche de galvanisation de 70 à 100µm d'épaisseur.

L'acier galvanisé prélaqué a une surface plus complexe, constituée de 20µm de zinc, puis d'une couche primaire d'accroche de 5µm et enfin d'une couche de finition de 20µm de couleur beige. Les deux dernières couches sont à base de polyester.

Enfin, l'acier inoxydable est un acier dit ferritique, qui présente une composition riche en chrome (environ 12% en masse) et dans laquelle on trouve également du titane (moins de 1% en masse), et des traces de nickel.

- *Types d'usage testés*

Suite à l'étude des pratiques de couverture dans la région Ile-de-France (MSI Marketing Research for Industry Ltd, 2006) et aux rencontres avec les professionnels du secteur lors du salon Batimat 2005, nous avons pu focaliser nos tests sur les matériaux en fonction des principaux usages qui en sont fait dans ce contexte.

Les usages suivants ont pu être mis en évidence dans le contexte géographique qui nous intéresse :

- le zinc est un matériau très largement employé, tant en rampant que pour les éléments d'évacuation des eaux pluviales,
- le cuivre est principalement employé sous forme de gouttières,
- le plomb en tant qu'élément d'étanchéité,
- l'aluminium en rampant sur des bâtiments industriels et en gouttières sur des zones pavillonnaires
- les aciers sont employés en rampant, mais aussi en éléments de fixation (de tuiles ou d'ardoises).

III.3.2. Paramètres liés aux conditions d'exposition

La réalisation de l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail a été effectuée par l'atelier du CSTB.

Chaque maquette construite est constituée d'un châssis, d'une planche de bois sur laquelle est fixé le matériau à tester et d'un dispositif de collecte des eaux de ruissellement.

- *Forme et dimensions*

En premier lieu, la question de la taille des panneaux s'est posée, ceux-ci ne devant être ni trop grands pour ne pas avoir à multiplier les campagnes d'échantillonnage, ni trop petits afin que l'eau ait bien le

temps de ruisseler sur la surface à tester.

L'objectif du travail expérimental étant d'évaluer des taux de ruissellement à l'échelle de temps annuelle, il a été décidé que nous effectuerions des échantillonnages une fois par mois environ. Nous avons considéré qu'une surface d'1/2 m^2 était acceptable pour ce type d'essai, permettant d'équiper les maquettes d'un bidon de collecte de 30 litres environ (en se basant sur la pluviométrie annuelle moyenne de 650mm à Paris).

Afin de prévoir une longueur d'écoulement significative, les bancs ont une forme rectangulaire, de dimension 125 cm x 40 cm. La largeur du rectangle a été établie en considérant la distance entre les tasseaux ou les joints-debouts sur des toitures réelles : cette distance étant généralement comprise entre 35 et 50 cm.

L'eau reçue par le panneau est canalisée vers le bidon (au centre dans le bas du panneau) à l'aide d'un rebord de 1 cm de hauteur environ (Figure 32).

- *Fixation des matériaux*

Les feuilles métalliques à tester sont collées et fixées sur les cotés des planches en bois, des tasseaux sur les bords permettent de canaliser l'eau sur toute la longueur, afin qu'il n'y ait pas de fuite latérale et que l'ensemble des eaux de ruissellement soit bien récupéré. Un rebord en bas du panneau permet d'orienter l'eau vers le dispositif de collecte.

Pour les bancs testant des gouttières, un panneau en plexiglas de mêmes dimensions est utilisé pour capter l'eau de pluie et la gouttière est fixée au bas de ce panneau, dirigeant l'eau vers le bidon.

Les éléments d'étanchéité, de même que les crochets de fixation, sont disposés sur des panneaux en plexiglas.

- *Inclinaison et orientation*

Concernant ces deux paramètres, l'étude d'(Odnevall Wallinder *et al.*, 2000) a montré deux choses essentielles (valables pour les mesures de taux de ruissellement pour le zinc et le cuivre):

1. L'orientation par rapport au vent dominant influe beaucoup sur la variabilité des taux de ruissellement mesurés (+20 à +30% environ pour le panneau exposé sous le vent dominant, par rapport au panneau protégé).
2. L'inclinaison a un impact également, mais si l'on se rapporte à un taux de ruissellement par surface projetée, les écarts entre 7 et 45° sont toujours inférieurs à 20%, et dans la plupart des cas de l'ordre de 5%.

L'orientation apparaît donc comme le paramètre occasionnant le plus de différence lors de l'évaluation des taux de ruissellement.

A l'échelle d'un bassin versant, il apparaît que les toits sont orientés dans toutes les directions, on peut donc considérer que les effets d'orientation à grande échelle tendent à se lisser. L'objectif final de TOITEAU étant de déterminer les apports métalliques par les toitures à l'échelle d'un bassin versant, à

partir d'un outil de classification et de quantification des surfaces des toits ne permettant d'obtenir des informations que sur les surfaces projetées, nous avons choisi de nous affranchir de l'effet d'orientation en réalisant les échantillonnages sur des bancs très peu inclinés par rapport à l'horizontale.

Toutes les maquettes ont donc été inclinées de 5°, permettant d'obtenir une pente suffisante pour l'écoulement des eaux de ruissellement.

La Figure 32 illustre la réalisation des maquettes, respectivement à travers des photos des différents types de bancs exposés sur le site de Créteil.

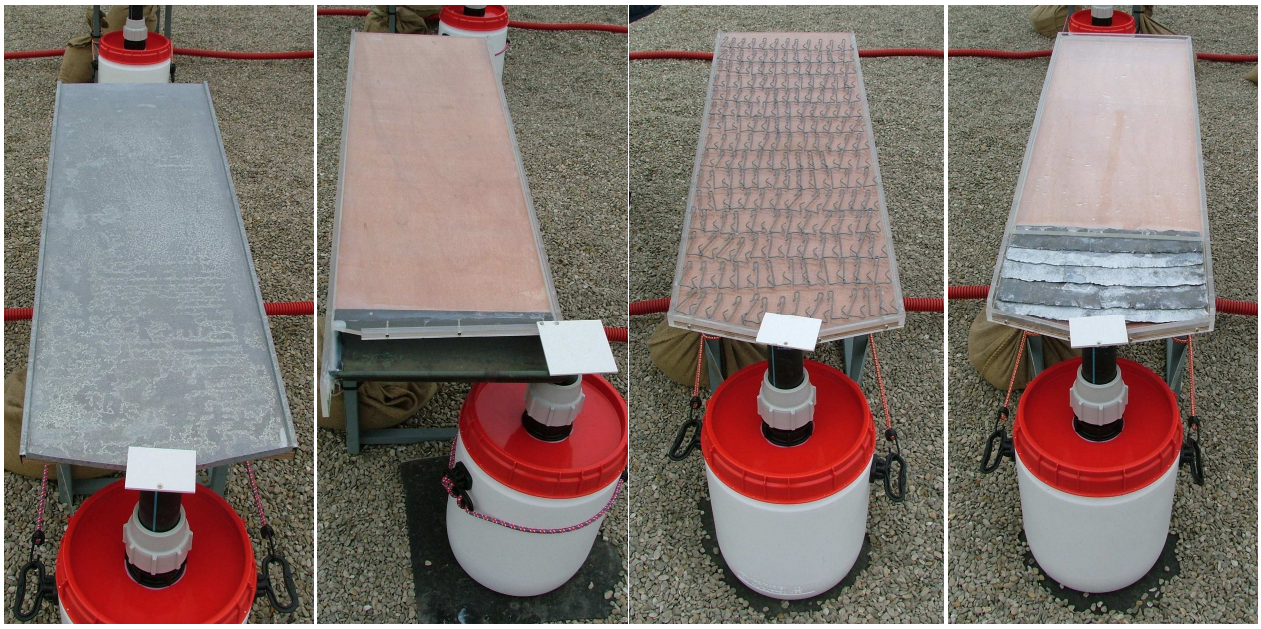


Figure 32 : Photos des différents types de maquettes exposées, de gauche à droite : panneau, gouttière, crochets de fixation, éléments d'étanchéité en plomb.

III.3.3. Répartition des maquettes entre les deux sites

Nos dispositifs expérimentaux comptent 18 maquettes rectangulaires sur chaque site. La répartition de ces maquettes sur les sites s'est faite relativement à la fréquence d'utilisation dans le type de contexte considéré (périurbain et plutôt résidentiel pour Champs-sur-Marne, urbain avec des industries et de l'habitat collectif pour Créteil).

Le Tableau 19 synthétise pour chacun des deux sites d'exposition à la fois les matériaux et les usages dans lesquels ils ont été testés.

La Figure 33 et la Figure 34 sont des vues d'ensemble des dispositifs expérimentaux installés respectivement à Champs-sur-Marne et à Créteil.

Tableau 19 : Tableau de synthèse des matériaux et types d'usages testés sur chacun des sites (x : Champs-sur-Marne, + :Créteil)

Matériau		Rampant	Gouttières	Crochets	Etanchéité
Plexiglas (banc témoin)		x +			
Zinc	Naturel neuf	x +	x +		
	Naturel ancien	x +	x +		
	Anthra neuf	x +	x +		
Acier	Galvanisé	x +			
	Galvanisé prépeint	x +		x +	
	Inoxydable	+		x +	
Plomb	Neuf				x +
	Ancien				x +
Alu	Standard	+	x		
	Prélaqué		x		
Cuivre	Neuf		x +		
	Ancien		x +		

La plupart des matériaux sont présents sur les deux sites, l'idée étant de comparer leurs comportements en fonction du type d'atmosphère d'exposition. D'autres, comme l'acier inoxydable et l'aluminium ne sont représentés que dans le contexte et le type d'usage dans lequel ils sont le plus employés : l'acier inoxydable plus fréquemment utilisé en milieu industriel que dans d'autres types de contextes a été exposé à Créteil ; les gouttières en aluminium, dont l'utilisation est en constante progression dans les zones pavillonnaires ont été exposées à Champs-sur-Marne.

Figure 33 : Vue générale du dispositif expérimental, site de Champs-sur-Marne

Figure 34 : Vue générale du dispositif expérimental, site de Créteil

Chapitre 2.2. Protocoles et méthodes expérimentales

« Il n'y a pas une méthode unique pour étudier les choses »

Aristote

I. Evaluation des taux de ruissellement

Les flux émis par les différents matériaux testés ont été évalués grâce à la collecte de l'intégralité des eaux de ruissellement sur les bancs d'essais mis en place, pendant 14 mois environ. Toutes les étapes expérimentales effectuées (la préparation du matériel, l'échantillonnage, le traitement de l'échantillon et l'analyse), sont décrites dans ce paragraphe.

I.1. Conditionnement du matériel utilisé

Les valeurs mesurées dépendent étroitement de la qualité et de la préparation du matériel utilisé. Tous les matériels utilisés dans le cadre de l'analyse de métaux, depuis la collecte des échantillons jusqu'au traitement analytique, doivent être en « plastique ». L'emploi du verre est à proscrire, du fait du relargage d'espèces métalliques par ce matériau et de l'adsorption des métaux sur les parois.

I.1.1. Préparation et conditionnement du matériel

L'ensemble du flaconnage et autres matériels utilisés dans le cadre de cette étude sont donc en PolyEthylène Haute Densité (PEHD), ou en Polypropylène (PP). Ces matériaux ont la particularité de ne pas interagir avec les espèces métalliques, garantissant qu'il n'y aura pas de contaminations entre l'échantillon et le contenant.

Avant toute utilisation, le matériel doit être nettoyé et conditionné suivant un protocole précis. Ce protocole de vaisselle rigoureux, en plusieurs étapes, est appliqué à tout le matériel servant au traitement des échantillons (flacons d'échantillonnage, seringues de filtration, matériel analytique…):

- Bain d'Extran à 5% (Extran MA 2, Merck – Eau Milliro[12]), un tensio-actif neutre permettant de nettoyer les traces organiques, pendant 24h.

[12] Eau Milliro : Eau ultra pure obtenue grâce à un osmoseur

- Bain d'acide nitrique à 5% (Acide nitrique 65% pour analyse, VWR - Eau Milliro), pendant 24h.

- Bain d'acide nitrique à 5% (Acide nitrique SupraPur 65%, VWR - Eau MilliQ[13]) en salle blanche, pendant 24h.

Les bains d'acides permettent de supprimer toutes les traces de métaux sur le matériel.

Entre chacune des étapes, ainsi qu'à la fin du protocole de lavage, le matériel est rincé abondamment à l'eau Milliro (après l'étape 1), et à l'eau MilliQ (après les étapes 2 et 3). En fin de traitement, la vaisselle est placée sous une hotte à flux laminaire en salle blanche pour séchage.

Enfin, l'ensemble du matériel est mis en sachets scellés en salle blanche afin d'en préserver la propreté.

I.1.2. Conditionnement des bidons de collecte : traitement particulier

Pour collecter les eaux de ruissellement de chaque maquette, des bidons de 35L ont été utilisés. Deux bidons ont été prévus par dispositif expérimental afin de pouvoir les changer et les nettoyer entre chaque séquence d'échantillonnage. Pour éviter les risques de contaminations croisées, les mêmes bidons sont toujours affectés au même banc d'essai.

Avant le début de la phase expérimentale, tous les bidons de collecte ont subi un lavage complet, tel que décrit précédemment, afin d'éviter toute trace de métal liée à la fabrication.

Dans la suite de l'expérimentation, du fait de la taille des bidons, il n'a pas été possible entre chaque période d'échantillonnage, de leur faire subir la même procédure de lavage que le reste du matériel, les coûts en temps, en eau et en réactifs étant trop lourds. Il a donc fallu leur établir un protocole de lavage spécifique, plus facile à mettre en œuvre.

- *Tests de lavage*

Des tests, mettant en œuvre différents protocoles de lavage ont donc été réalisés sur des bidons préalablement contaminés en métaux avec une eau de pluie synthétique dopée en zinc, en cuivre et en plomb.

La composition de l'eau de pluie synthétique est rapportée dans le Tableau 20 suivant. Elle a été réalisée à partir d'eau Milliro, et d'une composition ionique rapportée par (Garnaud, 1999). Deux niveaux de dopages ont été réalisés, pour tester différents types de contamination en métaux. Les niveaux de dopages ont été établis en considérant les concentrations rapportées dans la littérature pour les niveaux de concentrations dans les eaux de ruissellement de toitures dans le même contexte géographique que le nôtre (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999), à partir de solutions élémentaires en Zinc, Cuivre ou Plomb de la marque Merck à 1000 $mg.L^{-1}$. Le pH est ajusté à 6,5 environ.

[13] Eau MilliQ : Eau MilliRo ayant subit une osmosation supplémentaire

Tableau 20 : Composition de l'eau de pluie synthétique dopée utilisée pour la validation du protocole de lavage

Ions présents	HCO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Na^+	Cl^-	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	K^+	NO_3^-	HPO_4^{2-}
Concentration ($\mu mol.L^{-1}$)	270	135	56	47	41	20	20	18	6	0,7

Dopage	Zinc	Cuivre	Plomb
Dopage 1 ($\mu g.L^{-1}$)	5600	30	100
Dopage 2 ($\mu g.L^{-1}$)	1000	195	1000

Les bidons sont remplis de cette eau dopée en métaux et laissés 15 jours au repos. Ils sont ensuite vidés et cinq scenarii de lavage sont testés (Tableau 21). Ces protocoles ont été choisis de plus en plus drastiques et ont été essayés pour chacune des eaux de pluies synthétiques créées.

Tableau 21 : Protocoles de lavages testés

Tests	Détergent		Acide Nitrique / Eau utilisée			Rinçage / Eau utilisée	
	Usage	Durée	Durée	Robinet	Milliro	Robinet	Milliro
1	non	-	-	-	-	x	
2	non	-	4 jours, 2%	x		x	
3	non	-	4 jours, 2%	x			x
4	oui	2 jours	3 jours, 2%		x		x
5	oui	2 jours	3 jours, 5%		x		x

Après lavage, les bidons sont remplis d'eau Milliro acidifiée à 5% avec de l'acide nitrique et des prélèvements sont effectués après une dizaine de jours afin de mesurer le relargage en métaux des parois, et donc d'appréhender l'efficacité du lavage réalisé.

- *Résultats et protocole adopté pour les bidons de collecte*

Le Tableau 22 rapporte les concentrations en zinc, cuivre et plomb : concentration théorique initiale dans l'eau dopée (0), concentration mesurée après 15 jours de repos dans les bidons (15) puis mesurées dans les échantillons d'eau acidifiée placée après le lavage après 10 jours de temps de contact (25).

Tableau 22 : Performances des protocoles de lavage testés

	Temps (jours)	Dopage 1 ($\mu g.L^{-1}$)			Dopage 2 ($\mu g.L^{-1}$)		
		Zinc	Cuivre	Plomb	Zinc	Cuivre	Plomb
Lavage 1	*0*	*5600*	*30*	*100*	*1000*	*195*	*1000*
	15	5187	38	102	976	212	1013
	25	26	4	4	11	5	12
Lavage 2	*0*	*5600*	*30*	*100*	*1000*	*195*	*1000*
	15	5191	35	101	1012	192	1003
	25	21	3	4	9	6	7
Lavage 3	*0*	*5600*	*30*	*100*	*1000*	*195*	*1000*
	15	5213	39	100	1011	183	1009
	25	22	4	3	6	6	8
Lavage 4	*0*	*5600*	*30*	*100*	*1000*	*195*	*1000*
	15	5384	32	103	986	208	994
	25	14	2	2	4	2	3
Lavage 5	*0*	*5600*	*30*	*100*	*1000*	*195*	*1000*
	15	5329	36	99	990	197	1007
	25	10	2	3	3	1	3

Dans un premier temps, il est important de noter qu'il ne semble pas y avoir d'adsorption des métaux sur les parois des bidons de collecte : en effet, les concentrations mesurées après 15 jours de repos de la solution initiale dans les bidons sont proches des concentrations théoriques initiales. Pour le zinc, les écarts varient de 4 à 7% et de 1 à 2% dans les cas respectifs des solutions dopées 1 et 2. Pour le cuivre, ces écarts varient entre 7 et 30% puis entre 1 et 9% ; et enfin dans le cas du plomb, les écarts observés évoluent entre 0 et 3% pour la solution de dopage 1 puis entre 0 et 1,5% pour la solution de dopage 2.

Cette information est importante pour la suite du travail de développement du protocole de lavage des bidons ; en effet, l'absence d'adsorption de métal sur les parois limite les risques de contaminations d'une campagne de prélèvement à l'autre, et permet donc d'alléger le protocole de lavage des bidons de collecte.

Après application du premier protocole de lavage, consistant en un simple rinçage à l'eau du robinet, les concentrations mesurées dans l'eau Milliro représentent moins de 2% de la concentration initiale pour le zinc, moins de 14% pour le cuivre et moins de 4% pour le plomb. Ces niveaux de concentrations sont réduits de plus de moitié dans le cas du protocole de nettoyage le plus poussé.

Considérant ces résultats, le protocole 1 a été jugé suffisant, d'autant plus que chaque bidon de collecte est affecté à un banc d'essai précis, ce qui permet d'éviter toute contamination croisée d'un banc à l'autre. Par mesure de précaution, ce protocole a toutefois été complété par une étape de rinçage final à l'eau Milliro, permettant d'éliminer les traces d'eau du robinet qui peuvent contenir des éléments métalliques.

I.2. Echantillonnage

La procédure d'échantillonnage se fait en plusieurs étapes, dont certaines ont dû être optimisées. Nous commençons par décrire la méthode générale avant de parler de la mise au point de ces étapes.

I.2.1. Description de la procédure d'échantillonnage

La Figure 35 illustre différents points de la procédure d'échantillonnage.

Dans un premier temps, les bidons pleins sont remplacés par des bidons de collecte propres.

Les bidons sont ensuite pesés afin de déterminer la quantité d'eau récupérée sur chaque banc (chaque bidon a été préalablement taré).

Le contenu des bidons est ensuite acidifié avec de l'acide nitrique à 65% (Acide nitrique 65% pour analyse – VWR) jusqu'à un pH de 1 : cette étape a pour but de dissoudre les complexes et de désorber les métaux qui peuvent s'être fixés sur les parois du contenant. La dose d'acide à ajouter est calculée en fonction de la quantité d'eau récupérée, mesurée par pesée au préalable.

Une homogénéisation est réalisée à l'aide d'une pâle en Teflon montée sur une perceuse.

Deux échantillons de 100 mL sont prélevés dans des flacons en PEHD.

Le reste de l'eau collectée est neutralisé avec de la soude commerciale avant d'être rejeté dans le réseau

d'eaux pluviales.

Enfin, les bidons sont ramenés au laboratoire pour nettoyage et les échantillons acidifiés sont conservés en chambre froide à 5℃ en attendant d'être traités .

Figure 35 : Procédure d'échantillonnage, 1 : pesée des bidons, 2 : acidification, 3 : homogénéisation, 4 : échantillonnage

I.2.2. Optimisation des étapes

- *Temps de repos après acidification et avant échantillonnage*

Des tests ont été réalisés à partir de la matrice synthétique décrite précédemment. Des échantillonnages ont été effectués après différents temps de contact entre l'acide et la solution : de quelques heures à quelques jours.

Les concentrations mesurées dans les différents échantillons prélevés (8 échantillons en duplicats) sont identiques, montrant soit qu'il n'y a pas eu adsorption des métaux sur les parois, soit qu'un temps de contact faible est suffisant pour désorber la partie piégée.

Un temps de contact d'une demi-heure environ a donc été adopté : ce temps correspond au temps nécessaire pour acidifier l'ensemble des échantillons. Les bidons sont donc acidifiés les uns après les autres et échantillonnés dans le même ordre.

- *Homogénéisation des eaux collectées*

Différents modes d'homogénéisation ont également été testés, mettant en évidence qu'une agitation rapide d'une dizaine de secondes donne un résultat satisfaisant. En effet, les mesures de concentrations sur les 4 prélèvements (avec deux réplicats pour chacun) effectués en différents endroits du bidon donnent des résultats voisins[14] : les coefficients de variations obtenus pour le zinc, le cuivre, et le plomb

[14] Le détail des tests effectués et des résultats obtenus est rapporté en annexe.

sont respectivement de 4%, 5% et 8%.

I.3. Traitement et analyse de l'échantillon

Les échantillons ayant été acidifiés à pH 1 lors du prélèvement, ils peuvent être conservés plusieurs mois avant d'être préparés pour l'analyse.

I.3.1. Fraction analysée

Dans nos échantillons, nous avons choisi d'analyser la fraction acido-soluble, qui contient la majorité des éléments traces métalliques provenant des sources anthropiques et s'obtient en laissant les échantillons en contact avec de l'acide (nitrique ou chlorhydrique) (Garnaud, 1999). (Sandroni *et al.*, 2002) a montré que les éléments métalliques d'origine anthropique les plus courants, tels que le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc sont solubles respectivement à 91, 83, 84, 97 et 98% à un pH de 2. Les éléments dont l'origine est davantage terrigène qu'anthropique, tels que l'aluminium, le fer et le silicium, sont plus réfractaires à l'attaque acide et leur dosage complet nécessite une minéralisation.

La littérature (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a; Karlen *et al.*, 2002) met en évidence que le cuivre et le zinc issus des toitures sont principalement sous forme libre, donc dissoute. Pour ces éléments, le choix effectué quant à la fraction analysée ne pose donc pas de problèmes.

Pour ce qui est du plomb, il est généralement admis que les principaux produits de corrosion ne sont pas solubles mais finissent par s'arracher de la surface du matériau par simple érosion, sous forme particulaire (Schultze-Rettmer, 1995; Rocca *et al.*, 2004). Dans ce cadre, il nous a paru important de vérifier que l'analyse de la fraction acido-soluble est bien pertinente pour le dosage du plomb dans les eaux de ruissellement recueillies. Des tests ont donc été effectués sur 7 échantillons différents d'eau de ruissellement récupérée sur le banc en plomb de Créteil, comparant d'une part la concentration de plomb mesurée lors de l'analyse de la phase acido-soluble et d'autre part la concentration mesurée sur le même échantillon ayant subi une minéralisation[15]. Il apparaît que les concentrations mesurées dans chacun des deux cas sont très proches, le coefficient de variation étant compris entre 0,3 et 3,3% selon l'échantillon considéré.

Sur les échantillons utilisés pour ces tests, les concentrations de fer et d'aluminium ont également été considérées, afin de quantifier les apports d'une minéralisation sur l'estimation de ces concentrations : les résultats montrent que la variabilité des concentrations entre les échantillons qui ont été minéralisés et ceux qui ne l'ont pas été, est beaucoup plus importante, avec des coefficients de variation compris entre 5 et 30% pour l'aluminium et entre 1 et 46% pour le fer : la minéralisation permet donc de quantifier plus précisément les apports terrigènes. On note que les écarts les plus importants observés correspondent au même échantillon, mettant en évidence des apports terrigènes différents au fil des mois.

[15] Le détail des tests réalisés et des résultats obtenus est rapporté en annexe

Pour ces deux éléments, nous avons donc considéré que les apports terrigènes étaient uniformes à l'échelle locale sur chacun de nos sites et d'une période à l'autre, et qu'ils pouvaient être discriminés directement par soustraction des dépôts quantifiés dans la phase acido-soluble des ruissellements recueillis sur le banc de référence en plexiglas : même si la totalité des apports terrigènes n'est pas dosée, la même fraction est analysée sur chacun des bancs, permettant de discriminer les apports atmosphériques des émissions des matériaux.

Pour l'ensemble des espèces métalliques considérées, l'analyse de la fraction acido-soluble de nos échantillons apparaît donc comme suffisante pour mesurer les émissions métalliques des matériaux.

I.3.2. Préparation à l'analyse

- *Filtration*

Une filtration des échantillons est nécessaire, la présence de particules pouvant endommager l'appareil analytique. Tous les échantillons sont donc filtrés, à l'aide d'une seringue en polypropylène changée à chaque échantillon, sur des filtres seringue à usage unique de 25 mm de diamètre (VWR) en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm.

15 mL de chaque échantillon sont ensuite placés dans des tubes en polypropylène (Corning), à usage unique, pour l'analyse.

Les échantillons ainsi préparés peuvent être stockés plusieurs semaines en chambre froide à 4°C en attendant d'être analysés

- *Dilutions*

Pour les échantillons fortement chargés en métaux, des dilutions au vingtième sont réalisées avec une matrice d'eau acidifiée à 5% (Acide nitrique 65% SupraPur – VWR, eau MilliQ).

Ces dilutions sont préférentiellement réalisées juste avant l'analyse.

I.3.3. Protocole analytique

- *Description de la technique*

La technique employée pour la quantification des métaux est la spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES). Cette technique permet d'analyser facilement les échantillons liquides.

Cette technique analytique consiste à mesurer les raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma. Le schéma général de cette méthode d'analyse est présenté sur la Figure 36.

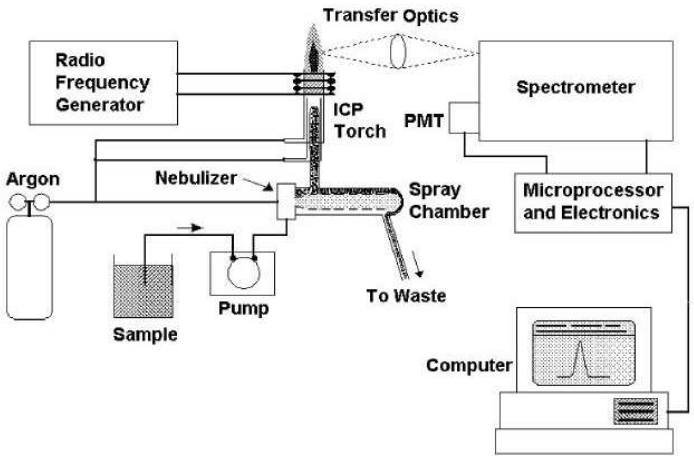


Figure 36 : Schéma général de la technique d'ICP-AES

L'échantillon liquide est nébulisé et séché en aérosols solides à l'aide d'un nébuliseur sous un flux d'argon qui le transporte directement au cœur de la torche à plasma où les éléments présents y sont atomisés. Les étapes du passage de l'échantillon liquide à l'atomisation sont schématisées en Figure 37.

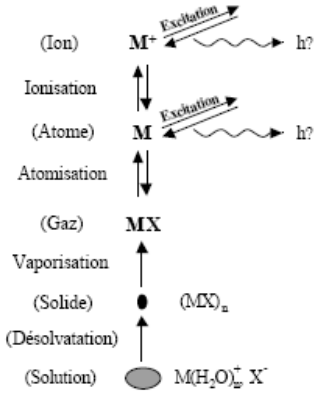


Figure 37 : Excitation des éléments : de la solution à l'atomisation

Un spectromètre UV-Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes par relaxation des éléments excités. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présente dans la flamme.

- *Appareil et méthode utilisés*

L'appareil utilisé est un ICP-AES Vista MPX de la marque Varian (Figure 38).

La source d'émission utilisée est une torche à plasma axiale. Ce type de torche est particulièrement adapté pour nos analyses car la mesure des photons est effectuée dans l'axe du plasma ce qui permet d'intégrer l'ensemble des photons émis sur toute la longueur de la flamme de façon à obtenir une sensibilité maximale.

Cet appareil fonctionne en mode simultané : c'est-à-dire que tous les éléments sont analysés en même temps dans les mêmes conditions opératoires. Ces conditions d'analyses ont été optimisées pour un certain nombre d'éléments tels Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V et Zn et sont présentées dans le Tableau 23. Pour chacun d'eux, l'analyse porte sur au moins deux

raies d'émission afin de s'assurer de la justesse des résultats dans l'éventualité d'une interférence entre plusieurs éléments.

Figure 38 : Photographie de l'ICP-AES Vista MPX Varian, utilisé pour les analyses de métaux

Tableau 23 : Paramètres d'analyse en mode simultané Vista MPX (Varian)

Paramètre	**Valeur**
Puissance du plasma	1200 W
Pression du nébuliseur	200 kPa
Flux du plasma	15 $L.min^{-1}$
Flux du gaz auxiliaire	1,5 $L.min^{-1}$
Vitesse de la pompe à l'injection	18 $tr.min^{-1}$
Délai d'injection	60 s
Temps d'intégration	20 s
Temps de rinçage	20 s
Nombre de réplicats	3

Les paramètres expérimentaux ont été mis au point pour obtenir des seuils de sensibilité les plus bas possibles pour chacune des raies choisies. Les limites de détection de l'appareil sont rapportées dans le Tableau 24. Les limites de quantification ne sont pas rapportées ici car elles sont difficilement évaluables précisément : elles sont égales à 2 à 5 fois la limite de détection, selon l'élément considéré et la matrice de l'échantillon.

Certains éléments ont été écartés de l'étude : certains parce qu'ils ne sont pas émis par les matériaux testés (Ca, Na), d'autres parce que les niveaux présents dans nos échantillons sont trop faibles pour être quantifiés correctement (B, Mo, Si, V).

Tableau 24 : Limites de détection en $\mu g.L^{-1}$ de l'ICP-AES

Elément	**Al**	**B**	**Ba**	**Ca**	**Cd**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Li**
Limite de détection	1,6	0,8	0,2	0,1	0,15	0,6	0,4	0,5	0,3	0,1
Elément	**Mn**	**Mo**	**Na**	**Ni**	**Pb**	**Si**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**
Limite de détection	0,1	1	0,5	0,8	0,5	3	0,05	3	0,5	0,2

- *Quantification dans les échantillons*

Une gamme d'étalonnage est réalisée à partir d'une solution de calibration multi-élémentaire (PlasmaNorm Multi-Eléments pour ICP, VWR) titrant à 100 $mg.L^{-1}$ pour 28 éléments dans une matrice d'acide nitrique à 5%. Onze points de gammes sont utilisés, entre 0 et 1000 $\mu g.L^{-1}$. La matrice est une solution d'acide nitrique à 5% (réalisée à partir d'acide nitrique SupraPur 65% - VWR).

Un échantillon certifié dissous a été utilisé pour valider les résultats obtenus et contrôler la réponse de l'appareil au quotidien. Il s'agit du SPS-WW1 : Waste Water 1, Spectral-Pure Standards, choisi en raison de ses niveaux de concentration en métaux, globalement du même ordre de grandeur que ceux que l'on s'attend à trouver dans nos prélèvements (à l'exception du nickel). Cet échantillon certifié est analysé pour valider chaque journée d'analyse (une fois pour 60 à 70 échantillons).

Le Tableau 25 rassemble les résultats obtenus lors de l'analyse de l'échantillon certifié pour le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc, ainsi que les écarts observés entre les valeurs mesurées et certifiées, pour 20 mesures effectuées tout au long du travail analytique. Ces écarts sont toujours inférieurs à 10%, ce qui montre que les concentrations évaluées par l'appareil sont satisfaisantes.

Tableau 25 : Comparaison des concentrations (et leurs écarts types) en métaux mesurées et théoriques pour l'échantillon certifié SPS-WW1 (en $\mu g.L^{-1}$)

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Valeur certifiée	20,0 ± 0,1	400,0 ± 2	1000,0 ± 5	100,0 ± 0,5	600,0 ± 6
Valeur mesurée	20,6 ± 0,9	420,8 ± 17,4	1042,1 ± 41,6	106 ± 4,2	618,0 ± 24,5
Nb de mesures	20	20	20	20	20
Ecart	1,3 à 7,6%	0,9 à 9,6%	0,1 à 8,4%	1,9 à 10,2%	1,1 à 7,1%

- *Traitement des données : quelles règles appliquer ?*

Pour certains de nos échantillons, notamment ceux obtenus sur nos bancs références en plexiglas utilisés pour déterminer les apports atmosphériques, les concentrations mesurées sont faibles, et des règles doivent être appliquées afin de pouvoir les prendre en compte.

Nous avons donc établi les règles suivantes :

1. Pour les bancs utilisés comme collecteurs de retombées atmosphériques :

   → les concentrations inférieures aux limites de détection ont été remplacées par les limites de détection : ce qui revient à majorer les apports atmosphériques,

   → les valeurs supérieures aux limites de détection de l'appareil ont été conservées.

2. Pour les autres bancs :

   → les concentrations inférieures aux limites de détection n'ont pas été prises en compte,

   → pour chaque élément et chaque maquette, sur l'ensemble des valeurs obtenues lors des différents échantillonnages : si la moitié au moins des valeurs mesurées sont inférieures à la limite de détection, l'élément est écarté pour la maquette considérée ; si moins de la moitié des valeurs ont été écartées, les concentrations supprimées sont remplacées par la limite de

détection.

Dans tous les cas, la prise en compte des apports atmosphériques se fait au niveau des concentrations mesurées, par soustraction directe. Les flux calculés ensuite s'entendent donc « apports atmosphériques déduits », pour les émissions du matériau seul.

I.4. De la concentration aux flux annuels émis

L'analyse en ICP-AES permet d'obtenir simultanément les concentrations dans l'échantillon en $\mu g.L^{-1}$, pour tous les éléments recherchés.

Pour chaque période de collecte d'échantillons (notée i, d'une durée T_i), chaque banc d'essai et chaque espèce métallique, une concentration, notée $[espèce]_{banc,i}$ est évaluée, et à partir de ces concentrations, des taux de ruissellement ou flux émis, notés $F_{banc,i}(espèce)$ sont calculés.

Les retombées atmosphériques mesurées sur les bancs en plexiglas servant de références ($[espèce]_{ref,i}$), sont déduites pour le calcul des émissions des matériaux.

$$F_{banc,\,i}\left(espèce\right) = \frac{V_i}{10^6 . S_{mat,banc} . T_i}\left(\left[espèce\right]_{banc,i} - \left[espèce\right]_{ref,i}\right) \qquad \text{Equation 11}$$

Avec : $[espèce]_{banc,i}$ exprimée en $\mu g.L^{-1}$.

$F_{banc,i}(espèce)$ exprimé en $g.m^{-2}.an^{-1}$ (avec T_i en années).

V_i exprimé en L, il s'agit du volume collecté dans les bidons pour la période d'exposition i.

$S_{mat,banc}$ est la surface de matériau du banc considéré en m^2.

Pour estimer les flux annuels émis par les matériaux ($F_{banc,\ annuel}$ (espèce)) à partir de l'ensemble des données recueillies sur les bancs d'essais, les différents flux calculés pour toutes les périodes d'expositions sont sommés et rapportés à une durée d'une année.

$$F_{banc,\,annuel}\left(espèce\right) = \sum_{i=1}^{j}\left(F_{banc,\,i}\left(espèce\right) . T_i\right) \Big/ \sum_{i=1}^{j} T_i \qquad \text{Equation 12}$$

$F_{banc,\ annuel}$ (espèce) est exprimé en $g.m^{-2}\ an^{-1}$

I.5. Incertitudes

Depuis l'échantillonnage jusqu'à l'obtention de flux annuels émis par les matériaux, tout est mis en œuvre pour réduire au maximum les sources d'erreurs. Toutefois, les volumes collectés, ainsi que l'échantillonnage, la filtration des échantillons et l'analyse sont associés à de nombreuses incertitudes.

Nous retiendrons ici tout particulièrement :

- L'incertitude sur les volumes collectés, due aux problèmes de collecte de l'eau de ruissellement dans le bidon (débordements, mauvaise canalisation de l'eau vers le bidon de collecte…)
- L'incertitude sur la mesure de concentration, qui se décompose en deux incertitudes distinctes : l'une liée à l'échantillonnage et à la filtration de l'échantillon, l'autre liée à l'analyse en elle-même.
- L'incertitude sur le calcul des flux annuels à partir des concentrations mesurées.

I.5.1. Incertitude sur les volumes collectés

De manière générale, il est assez rare d'observer des volumes en parfaite corrélation avec la donnée pluviométrique correspondante. En effet, différents phénomènes tels que l'évaporation par mouillage (après la pluie, la surface du matériau reste mouillée, cette eau finissant par s'évaporer), l'évaporation due à la chaleur, etc., font que la quantité d'eau recueillie au pied des maquettes est toujours un peu inférieure à la pluie mesurée. Ces phénomènes étant naturels et observés dans la réalité, nous ne corrigeons pas le volume recueilli en fonction de la pluie mesurée.

En revanche, on observe parfois sur certaines maquettes un volume clairement insuffisant, très inférieur à la moyenne des volumes des autres maquettes, et très différent de la pluviométrie mesurée. Ce problème est dû à un mauvais réglage de la position du bidon de collecte en bas du panneau, occasionnant une perte directe (l'eau de ruissellement étant en partie évacuée à côté du bidon).

Afin de ne pas avoir de biais dans nos résultats et de pouvoir comparer les données de flux obtenues d'une maquette à l'autre, nous avons choisi de corriger l'ensemble des valeurs de volumes collectés par le volume le plus important du site pour la période d'échantillonnage considérée, tout en restant conscients que ce choix implique que nous supposons les « pertes naturelles » en eau évoquées plus haut – liées à la capacité de rétention de l'eau de pluie – égales quel que soit le matériau, ce qui a priori n'est pas le cas compte tenu des différences de porosité entre les matériaux.

Le Tableau 26 synthétise, par site : le nombre de volumes récupérés, le pourcentage d'entre eux ne présentant pas d'anomalie, le pourcentage d'entre eux présentant un écart de 20 à 50% par rapport au volume le plus important collecté sur les différents bancs au cours d'une même période de mesure, le pourcentage d'entre eux présentant un écart supérieur à 50%.

Tableau 26 : Incertitude sur les volumes collectés, écarts observés

	Total	**Ecart inférieur à 20%**	**Ecart compris entre 20 et 50%**	**Ecart supérieur à 50%**
Créteil	288	55%	19%	26%
Champs	229	73%	15%	11%

Il est à noter que les bancs présentant des anomalies le font quasiment systématiquement. Il s'agit principalement de bancs servant à tester des gouttières et des crochets. Les panneaux de plomb et l'un des bancs référence (apports atmosphériques) ont aussi posé problème à partir de juillet 2007 environ et ce sur chacun des deux sites : le plexiglas de l'armature s'est dilaté sous les effets des écarts de température, occasionnant des pertes d'eau vers le bas des panneaux.

I.5.2. Incertitude sur la mesure des concentrations

Sur la mesure des concentrations, deux sources d'incertitudes ont été recensées :

- l'incertitude analytique,
- l'incertitude concernant les phases d'échantillonnage et de filtration (qui ne peuvent pas être

évaluées indépendamment l'une de l'autre).

Les échantillons analysés dans ce travail présentent des niveaux de concentrations variables pour les différents éléments métalliques quantifiés.

En fonction du niveau de concentration dans l'échantillon, les incertitudes peuvent être différentes : l'évaluation des incertitudes doit donc être faite pour toutes les gammes de concentrations rencontrées. Ainsi, pour chaque élément, une à deux gammes ont été identifiées. Ces gammes sont rassemblées dans le Tableau 27.

Pour chaque élément, la gamme de concentration rencontrée dans nos échantillons est assez large, nous imposant de faire un regroupement par classes dont les valeurs seuils ont été choisies afin de refléter au mieux la diversité de concentration des différents échantillons recueillis.

Tableau 27 : Gammes de concentrations rencontrées dans les échantillons

Elément	Gamme	Concentration en $\mu g.L^{-1}$
Al	Al_1	< 100
Ba	Ba_1	< 8
Cd	Cd_1	< 1
	Cd_2	1 < x < 5
Co	Co_1	0,5 < x < 5
Cr	Cr_1	0,5 < x < 1,5
Cu	Cu_1	< 50
	Cu_2	> 500
Fe	Fe_1	< 60
	Fe_2	> 90
Li	Li_1	0,5 < x < 1
Mn	Mn_1	4 < x < 8
Ni	Ni_1	< 5
	Ni_2	> 10
Pb	Pb_1	< 20
	Pb_2	> 5000
Sr	Sr_1	< 15
Ti	Ti_1	1,5 < x < 3
Zn	Zn_1	< 200
	Zn_2	> 2000

Le cadmium est le seul élément pour lequel les 2 gammes sont contiguës. La limite entre les deux a été fixée à 1 $\mu g.L^{-1}$ d'une part pour une question analytique (la quantification en dessous de cette limite étant soumise à une incertitude analytique plus importante), et d'autre part parce que l'un des matériaux testés émet systématiquement du cadmium à un niveau de l'ordre de 2 à 4 $\mu g.L^{-1}$, il nous a paru important de chercher à quantifier au plus près la quantité émise, ce qui implique d'évaluer précisément l'incertitude qui lui est associée.

- *Evaluation de l'incertitude analytique ($I_{Analyse}$)*

L'incertitude analytique peut être évaluée en répétant les analyses sur un même échantillon. Afin de couvrir toutes les gammes rencontrées pour les éléments étudiés (Tableau 27), quatre échantillons ont

été sélectionnés pour la réalisation de ces tests de répétabilité, il s'agit des ruissellements recueillis sur les bancs en acier inoxydable, en anthra-zinc, en plomb ancien et en cuivre ancien. Afin d'éviter les biais, ces quatre échantillons ont été choisis dans la même période de collecte.

Chacun de ces échantillons a été analysé 10 fois en ICP-AES. L'appareil réalisant à chaque mesure 3 réplicats d'analyse, nous disposons pour chaque élément et chaque échantillon de 30 valeurs de concentrations.

A partir de ces mesures, des écarts-types et coefficients de variation ont été calculés, permettant de déterminer l'incertitude analytique sur nos échantillons.

- *Evaluation de l'incertitude liée à l'échantillonnage et à la filtration ($I_{Ech./Filt.}$)*

Cette incertitude ne peut pas être évaluée directement.

L'idée est donc de réaliser 10 échantillonnages dans un même bidon de collecte, puis de filtrer et analyser les échantillons. Cette opération a été effectuée à partir de deux bidons de collecte différents (l'un correspond aux ruissellements d'un panneau en anthra-zinc tandis que le second est collecté au pied d'un collecteur de retombées atmosphériques).

L'appareil analytique réalisant les analyses en triplicats, un jeu de 30 valeurs de concentrations finales est obtenu, pour chacun des bidons ayant servi aux échantillonnages. A partir de ces valeurs, l'incertitude sur l'ensemble du processus I_{Totale} – échantillonnage, filtration et analyse – est déterminée.

L'incertitude liée à l'échantillonnage et à la filtration est alors déduite de l'incertitude totale et de l'incertitude analytique précédemment calculée par soustraction directe, en utilisant la règle d'additivité des variances.

Cette règle est bien applicable ici car les 2 variables – l'incertitude liée à l'analyse d'une part et celle liée à l'échantillonnage et à la filtration d'autre part – sont indépendantes l'une de l'autre. On peut donc écrire :

$$Var.\left(I_{Totale}\right) = Var.\left(I_{Analyse}\right) + Var.\left(I_{Ech./Filt.}\right) \qquad \text{Equation 13}$$

Pour chaque élément, l'incertitude analytique utilisée pour faire le calcul est choisie pour être le plus en adéquation possible avec la gamme de concentration correspondante.

- *Reconstitution de l'incertitude globale sur les concentrations*

Pour chaque élément et chaque gamme les concernant, une incertitude globale sur les concentrations peut alors être reconstituée à partir des deux incertitudes partielles évaluées (toujours en utilisant la règle d'additivité des variances).

Afin de ne pas sous-estimer les erreurs, les incertitudes les plus importantes ont été retenues pour l'étape d'échantillonnage et de filtration, et l'incertitude analytique appliquée a ensuite été choisie pour coller au plus près à la gamme de concentration correspondante.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le Tableau 28, sous forme d'écarts types et de coefficients de variation.

I.5.3. Incertitudes sur le calcul des flux annuels

Les flux annuels sont calculés à partir des concentrations mesurées, suivant les équations 10 et 11.

Afin de déterminer l'incertitude sur les flux annuels, nous avons utilisé la méthode Monte-Carlo en réalisant des tirages aléatoires (n = 500) des erreurs ($\varepsilon_{banc,i}$) commises sur les concentrations, pour chacune des valeurs de concentrations utilisées dans la formule de calcul (les tirages ont été effectués dans des lois normales dont la variance correspond aux données d'incertitudes évaluées pour les concentrations).

A partir de ces tirages, les concentrations tenant compte de l'erreur ($C_{banc,i} + \varepsilon_{banc,i}$ et $C_{ref,i} + \varepsilon_{ref,i}$) ont été utilisées pour le calcul de 500 valeurs de flux annuels ; l'analyse de la variabilité de ces 500 valeurs conduit à l'estimation de l'incertitude sur le calcul réalisé. Cette incertitude est rapportée (Tableau 28) sous forme de coefficient de variation.

Tableau 28 : Incertitudes sur les concentrations mesurées et sur les flux annuels calculés

Incertitude		**Sur les concentrations**		**Sur les flux annuels**
Elément	**Gamme**	**Ecart type ($\mu g.L^{-1}$)**	**CV**	**CV**
Al	Al_1	2,60	10,1%	9,4%
Ba	Ba_1	0,09	2,9%	2,4%
Cd	Cd_1	0,06	21%	9,4%
	Cd_2	0,07	5,1%	1,6%
Co	Co_1	0,29	14,7%	13,4%
Cr	Cr_1	0,15	14,3%	21,5%
Cu	Cu_1	2,12	26,3%	24,1%
	Cu_2	6,52	1,1%	0,3%
Fe	Fe_1	1,81	11,2%	8,4%
	Fe_2	2,14	2,2%	2,8%
Li	Li_1	0,05	6,3%	3,7%
Mn	Mn_1	0,24	7,8%	4,7%
Ni	Ni_1	0,37	12,8%	4,1%
	Ni_2	0,54	4,2%	1,4%
Pb	Pb_1	0,94	18,5%	6,5%
	Pb_2	67,27	0,9%	0,3%
Sr	Sr_1	0,17	3,3%	3,6%
Ti	Ti_1	0,25	15,5%	12,2%
Zn	Zn_1	8,92	12,8%	8,5%
	Zn_2	25,16	0,5%	0,2%

I.5.4. Conclusions

Malgré les précautions prises tout au long du processus de traitement des échantillons, depuis la collecte jusqu'à l'analyse, des sources d'incertitudes sont inévitables.

Pour la mesure des concentrations métalliques dans nos échantillons, des incertitudes ont été définies pour plusieurs classes de concentrations, afin de mieux encadrer les erreurs possibles en fonction du niveau de concentration.

D'un point de vue analytique, nous avons pu observer que plus la concentration est faible, plus l'incertitude relative associée est forte, quelle que soit l'espèce métallique considérée.

Concernant l'incertitude globale sur la mesure des concentrations, il apparaît que la principale source d'incertitude repose sur les étapes d'échantillonnage et de filtration : la difficulté réelle provenant certainement du prélèvement d'un échantillon représentatif, particulièrement pour les eaux de ruissellement peu chargées.

Les incertitudes mesurées sur ces concentrations n'excèdent 20% que pour les gammes basses de Cd et Cu et sont toutes inférieures pour les autres gammes : entre 10 et 20% pour Al, Co, Cr, Ti et les gammes basses de Fe, Ni, Pb et Zn, inférieures à 10% pour Ba, Li, Mn, Sr et les gammes hautes de Fe et Ni, et autour de 1% seulement pour les gammes hautes de Cu, Pb et Zn.

Lors du calcul des flux métalliques annuels émis par les panneaux, les erreurs commises sur les concentrations tendent à se compenser, avec des coefficients de variation sur ces flux globalement plus faibles que ceux constatés lors de l'évaluation des incertitudes sur les concentrations : inférieures à 10% dans tous les cas, excepté pour le cobalt, le chrome, le titane et la gamme basse du cuivre, pour lesquels cette incertitude est comprise entre 12,2 et 24,1%. Pour les espèces métalliques présentes en très faible quantité (le chrome par exemple, toujours inférieur à 15 $\mu g.L^{-1}$), l'incertitude sur les flux annuels est relativement importante, supérieure à celle observée sur la mesure de concentration, avec un coefficient de variation supérieur à 20%.

Les résultats présentés dans le cadre de ce travail pour les espèces métalliques présentes à l'état de traces dans nos échantillons, notamment Cr, Co, Ti et Cu pour les faibles niveaux de concentration, sont donc à prendre avec précaution.

Enfin, il faut noter que les incertitudes déterminées ici ne sont que des estimations, valables pour la matrice qui nous concerne et dans les gammes de concentrations décrites.

II. Caractérisation de l'eau de pluie recueillie

L'eau de pluie recueillie par le pluviomètre a fait l'objet de quelques analyses, le but étant de la caractériser, en terme de pH et de composition ionique afin de pouvoir évaluer son degré d'agressivité envers les matériaux.

II.1. Mesure du pH

Le pH est mesuré directement après la collecte de l'échantillon d'eau de pluie.

L'appareil de mesure utilisé est un pH-mètre CONSORT P507 muni d'une électrode INGOLD type XEROLIT 405-DXK-S8 conservée dans une solution de KCl saturée.

La sonde est préalablement étalonnée avec des solutions tampons à pH 4 et pH 7.

II.2. Mesure des concentrations ioniques

II.2.1. Principe et matériel utilisé

La technique employée ici est la chromatographie ionique qui permet de doser les ions par couplage entre échange d'ions et détection conductimétrique. Cette méthode permet de séparer des anions dont les acides correspondant ont un pKa inférieur à 7 et des cations dont les bases correspondantes ont un pKa supérieur à 7. Pour imager le principe de l'appareil, nous pouvons dire qu'il s'agit d'une compétition entre les ions à analyser et ceux de la phase mobile, appelés contre-ions, par rapport à leur affinité avec les sites ioniques de la phase stationnaire. Chacun des cations ou anions à analyser ont des affinités différentes avec chacune des deux phases, ils ne passent donc pas le même temps dans la colonne et sont alors séparés.

Dans notre cas, seuls les anions ont été dosés : ce sont eux qui sont principalement à l'origine des attaques acides liées à l'eau. On dose donc ici : les chlorure Cl^-, les nitrates NO_3^-, les phosphates PO_4^{2-} et les sulfates SO_4^{2-}.

L'appareil utilisé est un Compact IC 761 de la marque Methrom, utilisé avec le passeur d'échantillon IC Sample Processor 766.

La colonne utilisée pour doser ces anions est la C1 Métrosep Anion Dual 1 (réf. Méthrom : 6.1006.020) utilisée avec une pré-colonne (réf. Méthrom : 6.1006.030).

II.2.2. Préparation et analyse

- *Préparation de l'échantillon*

Les échantillons sont préalablement filtrés, à l'aide d'une seringue en polypropylène changée à chaque échantillon, sur des filtres seringue à usage unique de 25 mm de diamètre (VWR) en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. Comme ils n'ont pas pu être analysés directement après le prélèvement, ils ont été placés en chambre froide à 4°C.

- *Préparation de l'éluant*

L'éluant est une solution réalisée dans de l'eau MilliQ avec 5% d'acétone : il contient 2,5 $mmol.L^{-1}$ de Na_2CO_3 et 2,4 $mmol.L^{-1}$ de $NaHCO_3$.

L'acétone est ajoutée afin de pouvoir séparer le nitrate et le phosphate.

- *Gamme d'étalonnage et analyse*

Une courbe d'étalonnage est réalisée par dilutions successives dans l'eau MilliQ de deux solutions multi-élémentaires commerciales de la marque Fluka, titrant à 500 $mg.L^{-1}$ (la première contient les ions Cl^-, Br^- et F^-; la seconde NO_3^-, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}. 12 points de gamme sont réalisés, de 0,5 $mg.L^{-1}$ à 40 $mg.L^{-1}$).

L'échantillon est introduit par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de 20µL dans l'éluant. Les ions sont élués successivement en fonction de leur affinité pour la colonne et sont détectés par une cellule de conductimétrie. En amont du détecteur, un surpresseur limite la conductance de l'éluant permettant de

mieux détecter les anions.

La réponse de l'appareil est contrôlée en cours (environ tous les 10 échantillons) et en fin d'analyse, par passage d'une solution de contrôle, qui est généralement l'une des solutions de la gamme d'étalonnage. La série est considérée comme valide si la valeur obtenue lors de ces contrôles présente une erreur relative par rapport à la valeur théorique inférieure à 5%.

III. Observation microscopique des matériaux

Un travail d'observation microscopique des matériaux a été mené dans le cadre de cette thèse. Le but était d'observer les matériaux avant et après exposition afin de mieux comprendre les processus de corrosion et de ruissellement s'étant produits.

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques qui a mis à notre disposition ses compétences et le matériel nécessaire à un tel travail.

III.1. Stratégie d'observation

L'idée est de faire des observations de plus en plus fines, et de caractériser les surfaces des matériaux, ainsi que les coupes, pour mieux comprendre les processus en jeu.

Les observations et analyses suivantes ont donc été réalisées :

- Observation directe à l'œil nu, avec réalisation de relevés graphiques, permettant de décrire l'aspect général des matériaux avant et après exposition.
- Mesure de la couleur, avant et après nettoyage pour les matériaux ayant été exposés.
- Mesure de la rugosité, également avant et après nettoyage pour les matériaux ayant été exposés.
- Analyse élémentaire des surfaces des matériaux en spectrométrie de fluorescence X.
- Observation en microscopie optique : observations en surface et en coupe.
- Observation en microscopie électronique à balayage couplée à une sonde analytique permettant de réaliser des analyses élémentaires qualitatives.

III.2. Techniques employées

III.2.1. Mesures de la couleur des matériaux

Le spectrophotomètre d/8 est constitué d'une sphère dont la surface interne est un miroir. La source de la lumière est placée à l'entrée de la sphère, et la lumière envoyée est réfléchie dans toute la sphère ; la sphère est dite intégratrice car elle envoie de la lumière sur l'échantillon dans toutes les directions avec un flux constant. Cela permet d'éliminer toutes les irrégularités de mesure dues aux zones d'ombre et aux défauts de surface. Seule la lumière réfléchie à un angle de 8° par rapport à la perpendiculaire à l'échantillon est analysée grâce à un monochromateur qui trie la lumière réfléchie suivant chaque longueur d'onde. La source lumineuse est un flash de xénon.

La couleur est alors décomposée suivant plusieurs paramètres qui peuvent être exprimés dans différents référentiels, le plus courant étant le référentiel L*a*b*.

Ce système permet de décrire une couleur dans un espace orthonormé composé de trois axes : L pour la luminance, qui varie de 0 à 100 (de noir à blanc, si a et b valent 0), a et b représentent la chrominance. La valeur de a varie de –a (vert) à +a (rouge), et b varie de –b (bleu) à +b (jaune)

L'appareil utilisé ici est un spectrophotomètre Minolta CM-2022.

Dans notre cas, le fait de mesurer la couleur avant et après exposition permet principalement de mettre en évidence le degré d'empoussièrement des surfaces des matériaux, et de visualiser le début du développement de la patine.

III.2.2. Mesures de la rugosité des matériaux

La rugosité représente l'ensemble des irrégularités d'une surface à caractère micrographique et macrographique. La rugosité est exprimée en µm, sur une longueur définie de matériau appelée l_m, cette longueur l_m est divisée en 5 segments individuels égaux l_e ($5l_e = l_m$). Le tracé de la rugosité en fonction de la longueur testée est appelé profil de rugosité, noté R.

Cette rugosité peut être caractérisée à travers l'évaluation d'un certain nombre de paramètres :

R_a : rugosité moyenne, c'est la moyenne arithmétique de toutes les valeurs du profil de rugosité, pour la totalité de la longueur testée (l_m)

R_z : il s'agit de la profondeur moyenne de rugosité, c'est-à-dire de la moyenne des profondeurs de rugosité individuelle des 5 segments l_e. La profondeur de rugosité est la distance verticale entre le pic le plus grand et le creux le plus profond du profil de rugosité.

R_{max} ou rugosité maximale, c'est la valeur maximale de profondeur de rugosité pour toute la longueur l_m

R_{pm} ou capacité moyenne d'aplanissement : c'est la moyenne des capacités d'aplanissement individuelles des 5 segments d'évaluation consécutifs l_e. La capacité d'aplanissement est le pic le plus grand du profil de rugosité pour un segment l_e.

P_c : il s'agit du nombre de pics par centimètre dépassant la valeur de « cutoff » définie par l'opérateur (1,3 µm dans notre cas).

Le matériel utilisé est un Perthen-Perthometer M4P. Plusieurs profils de rugosité ont été réalisés, chacun sur une longueur l_m de 1,5 cm. Les mesures ont été réalisées dans le sens du laminage du matériau puis perpendiculairement à celui-ci. Les résultats ont ensuite été moyennés pour une meilleure représentativité de l'ensemble du panneau.

III.2.3. Analyses élémentaires en spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X permet une identification globale des éléments chimiques. C'est une analyse non destructive qui s'effectue directement sur l'échantillon. Elle permet de connaître la composition élémentaire de l'échantillon (calcium, fer, zinc, etc.).

Le principe est le suivant : un faisceau de rayons X est projeté sur l'échantillon à étudier. Les éléments de celui-ci, absorbent l'énergie ainsi reçue et la restituent sous forme de fluorescence, les radiations émises dépendant des sauts d'énergie des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes, et sont donc caractéristiques de chacun des éléments. Cette émission se traduit donc par un pic d'énergie caractéristique (pour chaque élément), lequel est mesuré par un détecteur qui transforme les paramètres de l'émission en valeurs physiques permettant de visualiser l'émission sous forme de pics caractéristiques des divers éléments présents dans l'échantillon. On obtient ainsi une analyse élémentaire, c'est-à-dire une analyse qui fournit la liste des éléments présents dans l'échantillon de façon qualitative ou semi quantitative (on peut déterminer les éléments majeurs, mineurs, et les traces).
L'appareil utilisé est un BAIRD EX-3500. Les échantillons ont été nettoyés à l'acétone et à l'alcool puis analysés sur les deux faces.

III.2.4. Observations en microscopie optique

- *Observations de surface*

Les observations de surface ont été effectuées avec un microscope binoculaire Leica Wild M10-DMC320. Pour les échantillons après exposition, un nettoyage avec un coton-tige imbibé d'eau distillée a été réalisé sur une partie de la surface observé, permettant de voir si l'encrassement est responsable des modifications de l'aspect des surfaces ou si une réelle modification a eu lieu lors de l'exposition.

- *Observation des coupes*

Pour l'observation en coupe, une préparation est nécessaire, il s'agit d'un enrobage des échantillons placés verticalement dans une résine. Une fois les inclusions réalisées et la résine séchée, l'ensemble est poli.
L'observation est ensuite effectuée avec un microscope optique Leica DMRM-MPS60.

III.2.5. Observations en microscopie électronique à balayage

En microscopie électronique, le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails (comme "l'effet profondeur") impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites.
L'appareil est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires qui permet une vision topographique (SEI) de l'échantillon et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BEI) avec lequel est visualisé un contraste chimique (différences de phases).
Le MEB est également muni d'un micro-analyseur X à dispersion d'énergie. Ce dispositif permet l'observation d'échantillons à des grandissements de 35 à 100 000, l'analyse élémentaire qualitative ainsi que des cartes de répartition multi-éléments. Cette technique permet l'observation fine d'états de surface des matériaux.

La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à rendre celui-ci conducteur (s'il ne l'est pas déjà) en employant une matrice à base de carbone et de couches d'or-palladium et comprend des variantes selon les matériaux et la finalité de l'analyse.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué sur un MEB Jeol JSM-5600LV couplé à une sonde analytique à dispersion d’énergie Oxford INCA.

Chapitre 2.3. Résultats et discussions

« La pluie tombe toujours plus fort sur un toit percé »

Proverbe Japonais

Le travail expérimental mené en quelques chiffres…

- *13 séries d'échantillonnages effectuées sur chacun des sites d'exposition,*
- *plus de 12000 litres d'eau de ruissellement collectés,*
- *plus de 1000 échantillons recueillis, dont plus de 700 ont été filtrés et analysés*
- *11000 valeurs de concentrations obtenues et autant de valeurs de flux calculées*

I. Caractérisation des conditions d'exposition

Ce paragraphe a pour but de décrire l'ensemble des données acquises au cours de ce travail, et de discuter de leur qualité et de leur représentativité par rapport au contexte dans lequel elles ont été obtenues.

I.1. Périodes d'exposition

Les matériaux ont été exposés pendant un peu plus de 14 mois, du 28 novembre 2006 au 4 février 2008. Les dispositifs de collecte ont été dimensionnés de manière à ce que les échantillonnages soient espacés de quelques semaines, les bidons de collecte permettent de récupérer les ruissellements correspondants à une hauteur de pluie de 60 à 70 mm environ.

L'exposition a été divisée en 13 périodes (Tableau 29), présentant d'importantes différences, tant quant à la durée d'exposition que quant à la pluviométrie correspondante. Les dates d'échantillonnage sont les mêmes pour les deux sites d'exposition. Les périodes ont été numérotées de 1 à 13 par ordre chronologique.

Tableau 29 : Périodes d'exposition

N° période	Date Début	Date Fin	Nombre de jours	H (mm) Créteil	H (mm) Champs
1	28/11/2006	20/12/2006	22	45,4	64,0
2	20/12/2006	22/01/2007	33	40,2	44,9
3	22/01/2007	16/02/2007	25	50,5	51,0
4	16/02/2007	09/03/2007	31	46,5	59,0
5	09/03/2007	07/05/2007	49	29,3	33,8
6	07/05/2007	30/05/2007	23	59,5	65,7
7	30/05/2007	28/06/2007	29	69,2	62,3
8	28/06/2007	06/08/2007	39	82,0	79,5
9	06/08/2007	21/08/2007	15	72,8	64,3
10	21/08/2007	05/10/2007	45	75,5	61,2
11	05/10/2007	07/11/2007	46	57,5	70,9
12	07/11/2007	14/12/2007	24	58,5	66,4
13	14/12/2007	04/02/2008	52	70,0	71,7

Pour plus de lisibilité dans la suite du document, les périodes seront désignées par le numéro qui leur a été attribué.

I.2. Données pluviométriques

Avant de détailler ce paragraphe, il faut noter que l'année 2007, qui constitue la plus grande partie du temps d'exposition des matériaux, a été relativement pluvieuse et surtout assez atypique quant à la répartition des précipitations au cours de l'année.

I.2.1. Hauteurs de pluies mesurées

Les niveaux de précipitation ont pu être suivis, pour chaque période, grâce à des pluviomètres placés sur chaque site.

Le Tableau 30 rapporte les niveaux de précipitation pour l'ensemble de la période d'exposition sur les deux sites d'étude, ainsi que la valeur pour Paris.

Tableau 30 : Précipitations totales durant la période d'exposition et rapportées à une année (en mm)

Site	Période d'exposition	Rapportée à l'année
Créteil	757	638
Champs-sur-Marne	795	669
Paris*	823	693

* : Valeur pour la station météo de Paris-Montsouris, donnée Météo-France

Les hauteurs d'eau mesurées sur nos deux sites sont assez homogènes sur la totalité de la période d'exposition.

La variabilité spatiale de la pluie est bien mise en évidence, des valeurs présentant des écarts ont été mesurées pour la même période de mesure en fonction du site considéré: 3,5% et 8% de précipitations en plus pour la mesure effectuée à Paris par rapport à nos sites de Champs-sur-Marne et Créteil.

La moyenne des niveaux de précipitations annuels mesurés à Paris-Montsouris (Meteo France) ces 10 dernières années est de 653 mm, avec des valeurs extrêmes de 448 mm en 2005 et de 901 mm en

2000. La pluviométrie relevée lors de l'exposition de nos bancs d'essais se situe dans la moyenne observée depuis 1999.

I.2.2. Variabilités inter-périodes

D'importantes variations de pluviométrie ont été observées d'une période à l'autre. La Figure 39 illustre la répartition des précipitations pour chacun de nos sites d'exposition : puisque nous travaillerons ensuite sur des flux (c'est-à-dire des masses émises par unité de temps) ces hauteurs d'eau ont été rapportées au nombre de jours de chacune des périodes afin de mieux appréhender les différences.

Les tendances sont les mêmes pour nos deux sites, même si des écarts sont parfois notés pour une même période, notamment lors de la première.

La Figure 39 met en évidence une répartition des précipitations par période assez inhabituelle.

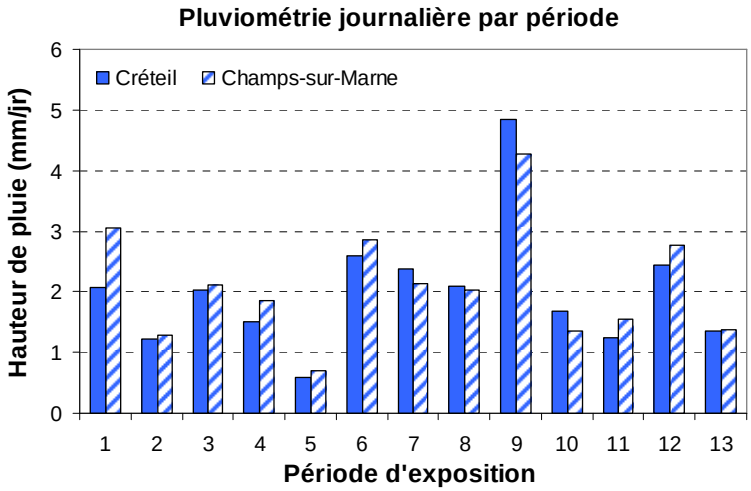


Figure 39 : Hauteurs de précipitation, par période

En effet, on remarque que :

- la période 5, correspondant globalement au mois d'Avril, a été très peu pluvieuse : avril 2007 a été exceptionnellement chaud et sec.
- la période 9, correspondant au début du mois d'Août a, au contraire, été particulièrement humide.

Ces périodes « extrêmes » sont à surveiller de près en raison des importantes variations qu'elles peuvent occasionner concernant les flux émis par les matériaux. En effet, les alternances temps sec / temps humide peuvent avoir un impact sur le phénomène de ruissellement (Chapitre 1.2. IV.3), notamment à travers la quantité de produits de corrosion disponible.

A titre de comparaison, pour les données de pluviométrie recueillies à Paris-Montsouris, la répartition moyenne de la pluviométrie en 2007 a été représentée avec la répartition moyenne observée sur les 10 dernières années (Figure 40).

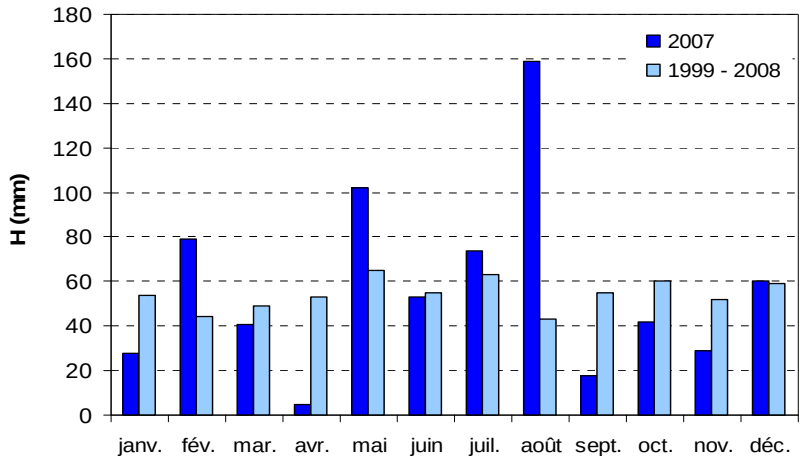


Figure 40 : Répartition mensuelle de la pluviométrie, pour 2007 et en moyenne dur les 10 dernières années. Paris-Montsouris

Les mois d'avril et d'août présentent bien une pluviométrie hors de la moyenne des dernières années : avec en avril 91% de déficit de pluie et en août 73 % d'excédent par rapport à la moyenne.

Les mois de février et mai, sont quant à eux globalement plus pluvieux que la moyenne (d'environ 40%) et les mois de janvier, septembre, octobre et novembre sont plus secs, respectivement de 48%, 67%, 30% et 40%. Pour les autres mois, les différences observées n'excèdent pas les 15%.

I.2.3. Evaluation d'autres paramètres liés à la pluie

Certaines caractéristiques de la pluie au cours de différentes périodes ont pu être évaluées : notamment l'intensité moyenne de la pluie et la durée de temps de pluie.

Ces données ont été obtenues à partir des fichiers bruts issus des centrales d'acquisition des pluviomètres : chaque pluie a pu être reconstituée ainsi que les intensités moyennes et maximales associées, la durée de la pluie, etc. Des corrélations pourront être cherchées entre les caractéristiques de la pluviométrie et les flux métalliques émis par les matériaux.

Le Tableau 31 synthétise pour chacun des sites et chacune des périodes, la hauteur d'eau totale précipitée (H_{tot}), les intensités moyennes de pluie (I_{moy}), et les durées de temps humides (TOW : Time of Wetness), correspondants au temps pendant lequel la température est supérieure à 5℃ et le taux d'humidité relative supérieur à 80%. En effet, la corrosion étant favorisée par les alternances temps sec / temps humide, il est important d'avoir une estimation de la répartition du temps d'exposition entre ces 2 états. Ce TOW n'a pas pu être mesuré localement (nous ne disposions pas de mesure de température et d'humidité sur nos sites) : nous avons utilisé des données Météo France d'Orly pour évaluer le TOW pour nos périodes d'exposition. Ce point de mesure est situé à 9 km de Créteil et à 20 km de Champs-sur-Marne et l'environnement est très différent des zones urbaines abritant nos sites de mesure (les zones aéroportuaires, très dégagées présentent notamment des températures plus froides que les zones urbaines). Ces différences peuvent induire un léger écart entre le TOW mesuré et celui correspondant effectivement à nos sites. Néanmoins, les ratios entre temps sec et humide, pouvant varier d'une période à l'autre et relativement aux saisons par exemple, ne devraient pas être affectés.

Tableau 31 : Caractéristiques pluviométriques pour chaque période d'exposition

Période	Nb jours	TOW (jours)	Créteil		Champs-sur-Marne	
			H_{tot} (mm)	I_{moy} ($mm.h^{-1}$)	H_{tot} (mm)	I_{moy} ($mm.h^{-1}$)
1	22	14,7	45,4	2,75	64,0	2,52
2	33	22,1	40,2	2,32	44,9	3,56
3	25	14,4	50,5	1,67	51,0	1,68
4	31	21,7	46,5	1,80	59,0	2,62
5	49	24,2	29,3	1,82	33,8	3,36
6	23	18,8	59,5	4,47	65,7	3,88
7	29	23,0	69,2	3,83	62,3	4,49
8	39	27,2	82,0	3,63	79,5	3,40
9	15	12,4	72,8	4,53	64,3	4,20
10	45	35,7	75,5	3,18	61,2	4,18
11	46	35,2	57,5	1,01	70,9	3,31
12	24	15,5	58,5	2,10	66,4	1,88
13	52	25,0	70,0	1,80	71,7	1,85

Le TOW représente une part variable de la durée totale d'exposition, de 48% à 82% selon les périodes, mettant en évidence une répartition du temps globalement à l'avantage des durées où les matériaux sont humides. On note par ailleurs que les périodes présentant les proportions de temps humides les plus importantes ne sont pas nécessairement les périodes hivernales et inversement.

Les intensités moyennes relevées pour chaque période sont en moyenne de 2,64 $mm.h^{-1}$ à Créteil et de 2,84 $mm.h^{-1}$ à Champs-sur-Marne. Certaines périodes présentent des intensités plus importantes, notamment celles qui concernent les mois d'été (périodes 6 à 10), davantage soumises aux évènements intenses de type orageux.

I.2.4. pH et composition ionique de l'eau de pluie

Le pH et la composition en anions dans l'eau de pluie collectée au niveau du pluviomètre de Créteil ont été mesurés, pour 9 des 13 périodes d'exposition.

Les valeurs de pH mesurées s'échelonnent entre 5,3 et 6,2, ce qui est classique pour de l'eau de pluie, avec une valeur moyenne de 5,8 pour l'ensemble des mesures effectuées. Il faut noter toutefois que la mesure est effectuée sur un échantillon représentant l'ensemble des précipitations de la période considérée, l'eau est donc stockée pendant plusieurs jours avant la mesure ce qui peut fausser le résultat.

Les valeurs de pH mesurées pour chaque période n'ont pas pu être reliées aux niveaux de contamination atmosphériques en NO_2, SO_2 et O_3 (cf. paragraphe suivant), qui doivent pourtant participer à l'acidification de la pluie lors de son passage dans l'atmosphère.

La composition en anions de l'eau de pluie collectée est assez stable au cours de l'exposition. Les fluorures ne sont jamais présents, les teneurs moyennes en chlorures, phosphates et sulfates sont respectivement de 1,6 $mg.L^{-1}$, 3,1 $mg.L^{-1}$ et 2,1 $mg.L^{-1}$. Seule la période 5 présente des valeurs qui sortent de la moyenne, avec des valeurs respectives de 1,8 $mg.L^{-1}$, 9,8 $mg.L^{-1}$ et 4,6 $mg.L^{-1}$, pour les trois

anions considérés. Cette période a été très sèche, il est possible que l'eau de pluie collectée ait été contaminée par les dépôts accumulés sur le cône de capture du pluviomètre.

I.3. Pollution atmosphérique

I.3.1. Contamination globale

Les niveaux de contamination atmosphériques moyens sur l'ensemble de la période d'exposition sont rapportés dans le Tableau 32. Les valeurs rapportées pour Paris par (AirParif, 2008b) sont indiquées également afin de vérifier la représentativité de nos sites d'études par rapport à l'agglomération parisienne.

Tableau 32 : Niveaux de pollution mesurés sur la période d'exposition (en µg.m^{-3})

		SO_2	NO_2	O_3
Créteil		2,9	34,5	35,8
Champs-sur-Marne		2,0	24,7	39,8
Paris *	**Moy.**	4	34	33
	Min-Max	2-7	22-47	31-46

* : Donnée AirParif.

Pour les trois polluants, les niveaux de contamination observés sur les sites sont du même ordre de grandeur que ceux observés par AirParif dans Paris Intra-Muros, nos sites d'études sont donc globalement bien représentatifs de l'agglomération.

Nos sites d'exposition présentent des niveaux de SO_2 inférieurs à ceux de Paris Intra-Muros (de 30% à Créteil et de 50% à Champs) pour la période considérée : cette observation est cohérente avec le fait que la source principale de SO_2 est le chauffage domestique, source très importante dans Paris du fait de la densité des habitations. On note par ailleurs que les stations situées dans l'est de Paris, Ivry et Vitry présentent des niveaux de SO_2 de 2 à 3 µg.m^{-3}, ce qui est cohérent avec les mesures effectuées sur nos sites, eux aussi à l'est de Paris. Les niveaux rapportés dans le centre de Paris et à l'ouest sont respectivement de l'ordre de 5 et 4 à 7 µg.m^{-3}. Ces niveaux plus importants dans l'ouest seraient liés à la présence d'importantes émissions industrielles dans les Yvelines (AirParif, 2008b).

La concentration moyenne en NO_2 atmosphérique est plus importante à Paris qu'à Créteil et Champs, la cause est cette fois à chercher au niveau de l'intensité du trafic automobile qui est la source principale de NO_2, juste avant les systèmes de chauffage domestique. Ceci est confirmé par le fait que les niveaux les plus faibles correspondent aux zones les moins densément bâties (banlieues), tandis que les valeurs les plus élevées correspondent à Paris Intra-Muros.

Enfin, le niveau moyen d'ozone est supérieur à Champs et à Créteil qu'à Paris, et de plus en plus élevé vers l'est, ce qui est cohérent avec le fait que le nuage d'ozone est généralement assez facilement entraîné par les vents, occasionnant des contaminations plus élevées dans la direction du vent dominant (principalement d'ouest en est en région parisienne).

Nos deux sites présentent des niveaux de contamination atmosphérique du même ordre de grandeur, les concentrations en SO_2 et NO_2 sont supérieures de 30% à Créteil par rapport à Champs, tandis que le niveau d'O_3 est supérieur de 12% à Champs. Ces différences relativement faibles sont liées aux efforts importants effectués pour réduire les émissions de polluants atmosphériques ces dernières décennies.

Nous avions choisi ces sites, très différents en termes de tissu urbain et d'exposition à diverses sources de contamination atmosphérique, dans le but de pouvoir appréhender l'impact de la corrosivité de l'atmosphère sur le comportement des matériaux. Le fait que nos sites soient relativement comparables sur ces critères risque de rendre ce travail plus délicat : les comparaisons entre sites devront être effectuées avec précautions.

I.3.2. Evolutions au cours de la période d'exposition

Nous considérons ici les teneurs en polluants atmosphériques au cours de chacune des 13 périodes d'exposition, le but étant de pouvoir éventuellement relier ces teneurs aux mesures de flux métalliques relargués par les matériaux dans les eaux de ruissellement. Les Figure 41, Figure 42 et Figure 43 illustrent les variations observées respectivement pour les teneurs en SO_2, NO_2 et O_3.

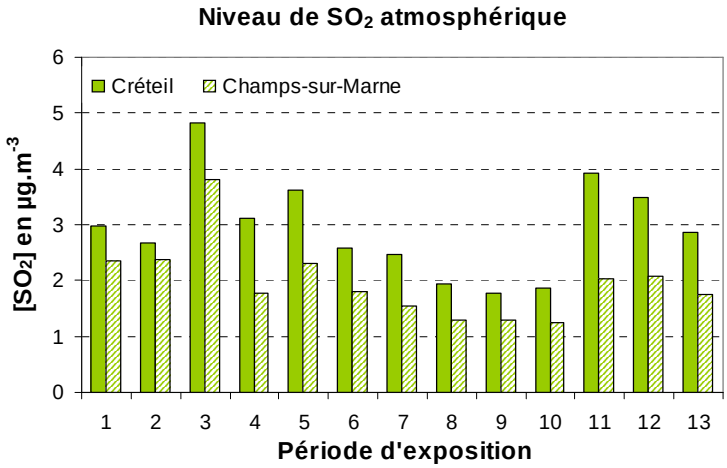


Figure 41 : Niveau de SO_2 atmosphérique, variations inter-période

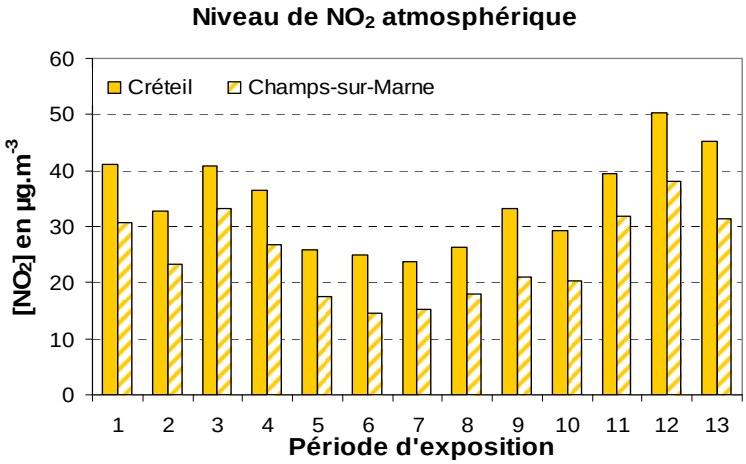


Figure 42 : Niveau de NO_2 atmosphérique, variations inter-période

Le SO_2 s'avère logiquement être davantage présent les mois d'hiver, particulièrement à Créteil, ce phénomène étant là encore à relier avec la densité urbaine et les systèmes de chauffage domestique. Les différences entre les sites peuvent être assez importantes pour une même période (de 11 à 49%), mais les niveaux observés restent faibles, toujours inférieurs à 5 $\mu g.m^{-3}$.

Le niveau de NO_2 est systématiquement supérieur à Créteil (de 18 à 41% selon la période). Ce constat trouve plusieurs explications :

- la source principale de NO_2 dans l'atmosphère est liée au trafic automobile et le site de Créteil est situé à proximité immédiate d'axes routiers et autoroutiers très fréquentés,
- le chauffage domestique est également une source importante de NO_2 et Créteil est une zone beaucoup plus urbanisée que Champs-sur-Marne,
- la centrale thermique de Vitry et l'incinérateur d'ordure de Créteil apportent également une source supplémentaire de NO_2 à Créteil.

La variabilité d'une période à l'autre peut être très importante (les valeurs évoluent parfois du simple au double), et les tendances observées sont toujours les mêmes quel que soit le site considéré. Les plus forts niveaux sont mesurés pendant les mois d'hiver, ce qui s'explique là encore par le chauffage domestique.

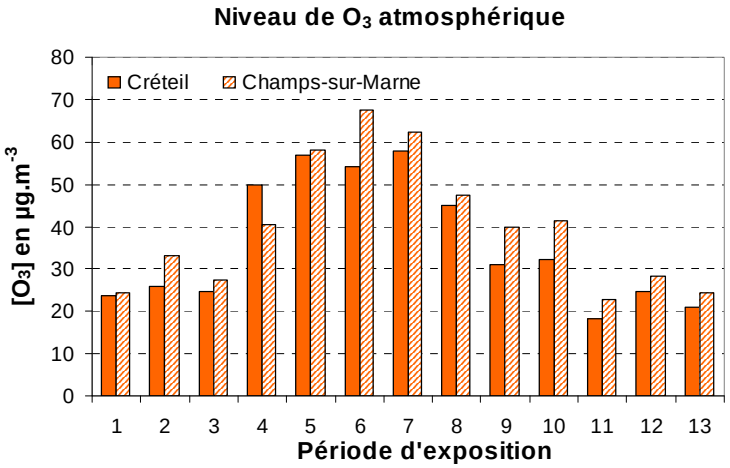


Figure 43 : Niveau de O_3 atmosphérique, variations inter-période

Enfin, concernant l'ozone, les niveaux mesurés à Champs-sur-Marne sont supérieurs à ceux de Créteil pour la plupart des périodes d'exposition, ce qui s'explique, comme indiqué précédemment, par le fait que ce site est sous le vent dominant, rapportant la pollution formée à Paris.

I.4. Mesure des retombées atmosphériques

I.4.1. En savoir plus sur les retombées atmosphériques

La part d'éléments métalliques imputables aux retombées atmosphériques peut être importante et dans le cadre de cette thèse, l'évaluation quantitative des métaux provenant de l'atmosphère est indispensable afin d'évaluer correctement les émissions des matériaux testés.

- *Généralités sur les retombées atmosphériques*

L'atmosphère renferme de nombreuses particules, résultant de processus naturels (érosion éolienne, émissions foliaires, activité volcanique…), et anthropiques (rejets industriels, trafic automobile, incinérateurs d'ordure, chauffage domestique).

Ces particules atmosphériques véhiculent de nombreux composés minéraux (ainsi que des composés organiques). Elles présentent des propriétés physico-chimiques différentes en fonction de leur origine : les particules anthropiques, principalement issues des phénomènes de combustion sont généralement inférieures à 2µm et ont une bonne solubilité tandis que les particules naturelles liées à l'érosion des sols sont supérieures à 2µm et sont davantage réfractaires (Garnaud *et al.*, 2001; Azimi, 2004).

Ces différences sont également à l'origine de processus de déposition spécifiques.

- *Modes de dépôt*

Le dépôt des particules atmosphériques sur les surfaces se fait selon deux processus principaux (Azimi, 2004): les retombées humides et les retombées sèches.

Le dépôt humide résulte à la fois de la capture des particules par les gouttelettes d'eau dans les nuages en formation, et du piégeage des particules lors d'évènement pluvieux, entre le nuage et le sol.

Le dépôt sec dépend de plusieurs processus physico-chimiques eux-mêmes en lien étroit avec la nature, la taille et la composition des particules d'une part et avec les conditions météorologiques (vent…), et le type de surface réceptrice (sol, surface imperméable, herbe…) d'autre part : ce type de dépôt se réfère principalement au phénomène de gravitation (pour les particules les plus grosses), mais aussi au mouvement brownien (pour les particules plus fines), ou encore aux interactions physiques entre les particules et les surfaces réceptrices.

- *Importance relative des retombées sèches et humides*

(Garnaud *et al.*, 2001) s'est intéressé aux mécanismes prépondérants des retombées atmosphériques en milieu urbain (à Paris) et a mis en évidence que le dépôt sec est le mode de déposition préférentiel pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc, avec en moyenne une contribution de la fraction sèche au dépôt total de 79%. Pour l'aluminium et le fer, (Azimi, 2004) rapporte la même tendance, tandis que les apports de manganèse, nickel et cobalt seraient principalement liés aux retombées humides.

I.4.2. Collecte des retombées et évaluation des flux

Dans le cadre de cette thèse, les retombées sèches et humides ont été évaluées simultanément.

Cette évaluation a été faite grâce à des panneaux de plexiglas (Figure 44) exposés de la même manière que les maquettes servant à étudier les matériaux : même surface, même inclinaison, même dispositif de collecte des eaux de ruissellement. Sur chacun des sites d'exposition, deux dispositifs de collecte ont été mis en place, permettant de tenir compte de la variabilité spatiale des retombées sur les sites.

L'analyse des eaux collectées conduit à l'obtention de concentrations à partir desquelles les flux de retombées atmosphériques sont calculés (comme décrit dans le Chapitre 2.2, I.4.).

Notons également que l'eau collectée sur ces maquettes en plexiglas a subi le même traitement que les autres échantillons collectés : seule la fraction acido-soluble a été évaluée. Cela implique certainement que nous sous-estimons la part d'apport atmosphérique d'origine terrigène (notamment le fer, l'aluminium et le silicium). Néanmoins, dans la mesure où le même protocole est appliqué dans tous les cas, cela ne devrait pas poser de problème quand à la prise en compte des apports atmosphériques lors de l'évaluation des émissions des matériaux testés.

Figure 44 : Banc référence en plexiglas, Champs.

I.4.3. Niveaux de retombées atmosphériques mesurés

- *Valeurs mesurées et comparaisons inter-sites*

Sont rapportés ici les dépôts atmosphériques annuels mesurés sur les deux sites d'exposition de l'étude.

Considérant les résultats obtenus, les éléments quantifiés ont été répartis en 2 groupes, en fonction de l'importance des flux mesurés :

- le premier groupe est composé du fer, de l'aluminium et du zinc. Il s'agit de métaux de transition ; l'aluminium et le fer sont respectivement les 3ème et 4ème éléments les plus présents en masse dans la croûte terrestre. Leur présence dans l'atmosphère s'explique donc notamment par l'érosion du sol et les épisodes sahariens auxquels l'Europe est périodiquement soumise. La présence du zinc est plus anthropique en général, issue des activités industrielles et du trafic automobile. Les flux déposés pour ces 3 éléments s'échelonnent entre 19,4 et 56,9 mg. m^{-2} an^{-1}.
- le second groupe rassemble principalement des métaux de transition (cobalt, chrome, cuivre, cadmium, manganèse, nickel, titane). On y trouve aussi le plomb (métal pauvre), le lithium (alcalin), le strontium et le baryum (alcalino-terreux). Ces éléments sont mesurés en très faibles quantités, inférieures à 5 mg.m^{-2} an^{-1}.

Le Tableau 33 regroupe les valeurs mesurées de ces flux métalliques atmosphériques.

Tableau 33 : Dépôts atmosphériques mesurés en mg. m^{-2} an^{-1} sur chacun des sites d'étude

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Créteil	26,0	2,6	0,1	0,3	0,2	4,4	34,7	0,1	2,9	0,4	2,1	3,1	0,8	34,2
Champs	19,4	1,7	0,06	0,4	0,2	2,9	21,7	0,08	2,6	0,3	1,3	4,1	0,6	56,9

A quelques exceptions près, on constate en premier lieu que les retombées sont comparables entre nos sites, avec un écart observé entre les deux valeurs inférieur à 25% pour 8 éléments.

Néanmoins, certaines différences méritent d'être soulignées.

On note ainsi que les dépôts atmosphériques de l'aluminium et du fer sont supérieurs à Créteil, respectivement de 25 et 37%. Cette différence entre les sites s'explique certainement par la différence du niveau de pollution atmosphérique, notamment en ce qui concerne les particules émises par le trafic automobile et les industries voisines beaucoup plus présentes à Créteil qu'à Champs sur Marne. Concernant le zinc, la tendance est clairement inverse, avec un dépôt mesuré à Champs sur Marne 40 % plus important qu'à Créteil. Dans ce cas précis, il est à noter que le banc d'essai installé à Champs est fixé sur un toit terrasse en caillebotis en acier galvanisé. L'érosion de ce matériau, combinée au vent qui favorise le ré-envol est probablement à l'origine de l'excédent de zinc mesuré à Champs.

Concernant les éléments du groupe 2, les émissions sont là encore supérieures à Créteil qu'à Champs, avec des écarts observés de 10% pour le manganèse, de 20 à 25% pour le lithium, le titane et le nickel et supérieurs à 35% pour le baryum, le cadmium, le cuivre et le plomb. Seuls le cobalt et le strontium présentent des écarts de l'ordre de 25% à l'avantage de Champs. La présence de ces éléments en quantité plus importante sur ce site pourrait être liée aux activités locales menées au CSTB.

- *Représentativité des valeurs mesurées*

Le protocole de mesure des retombées atmosphériques appliqué dans ce travail repose sur l'analyse de la fraction acido-soluble des eaux de ruissellement collectées au pied d'un panneau en plexiglas n'émettant pas de métaux.

Etant donné que seule la fraction acido-soluble des dépôts atmosphériques a été mesurée, il est important de vérifier que ce mode d'estimation est suffisamment représentatif des retombées atmosphériques totales. De ce fait, il est probable que certains éléments soient sous-estimés – l'analyse de la fraction acido-soluble ne permettant probablement pas d'extraire l'intégralité des espèces qui sont véhiculées sous forme particulaire.

Néanmoins, notre manière d'estimer les apports atmosphériques (notamment pour les éléments que nous sous-estimons obligatoirement) ne peut avoir qu'un impact minime sur les évaluations des émissions des matériaux testés dans la mesure où la même méthode a été employée pour l'ensemble des maquettes. Les flux métalliques atmosphériques mesurés sur les maquettes en plexiglas peuvent donc raisonnablement être déduits des flux mesurés sur les maquettes testant les matériaux.

A titre de comparaison, nous avons mis en relation nos résultats de mesures de retombées atmosphériques et ceux obtenus par (Azimi, 2004), sur le site de Créteil. Dans ce travail, les fractions dissoutes et particulaires avaient été évaluées. Pour essayer d'identifier au mieux les espèces pour lesquelles notre protocole n'est pas suffisant pour une estimation complète des retombées, nous avons choisi pour la comparaison, les flux annuels de retombées totales calculés à partir des collectes mensuelles. Le Tableau 34 regroupe les deux séries de données.

Tableau 34 : Comparaison des valeurs de retombées atmosphériques (en mg. m^{-2} an^{-1}) mesurées à Créteil : retombées totales en 2003, retombées acido-solubles en 2007

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Cette étude	26,0	2,6	0,1	0,3	0,2	4,4	34,7	0,1	2,9	0,4	2,1	3,1	0,8	34,2
(Azimi, 2004)	395	6,9	0,09	0,33	0,60	12,2	332	0,04	3,10	0,48	2,06	4,07	3,44	24,8

Les valeurs les plus importantes sont quasiment systématiquement celles évaluées dans les travaux de (Azimi, 2004).

Les valeurs des retombées sont du même ordre de grandeur pour un certain nombre d'éléments entre les 2 types de mesures effectuées (Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn). Pour tous ces éléments, les retombées atmosphériques mesurées lors de notre étude sont représentatives des retombées totales.

Pour les autres, des différences importantes sont à noter, d'un facteur 3 pour le Ba, le Cr, le Li et le Ti, et beaucoup plus importantes pour l'aluminium et le fer, où les différences sont respectivement d'un facteur 15 et 9,5. Pour ces éléments, les différences entre les protocoles employés deviennent sensibles. En effet, certains métaux contenus dans les retombées atmosphériques, tels que le fer et l'aluminium notamment, sont en grande partie d'origine naturelle et cette fraction terrigène n'est pas acido-soluble, ce qui explique que nous ne pouvons pas la quantifier avec le protocole mis en place dans le cadre de notre étude.

II. Flux émis à l'échelle annuelle par les matériaux testés

II.1. Espèces émises et niveaux de concentration

II.1.1. Quelles espèces émises par quel matériau ?

En première approche, il s'agit d'identifier les espèces émises par les différents matériaux testés. Le Tableau 35 synthétise donc ces données pour les 12 matériaux retenus pour l'étude.

Tableau 35 : Espèces quantifiées dans les eaux de ruissellement des matériaux testés

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Zinc neuf	x	x					x		x		x		x	x
Zinc Anthra	x	x			x		x		x	x	x		x	x
Zinc ancien	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x	x	x
Plomb neuf	x	x				x	x		x		x	x	x	x
Plomb ancien	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
Acier Galva	x	x			x		x		x		x		x	x
Acier Prépeint	x	x				x	x		x		x	x	x	x
Acier Inox	x	x			x	x	x			x			x	
Aluminium	x	x			x	x	x		x		x		x	
Aluminium prépeint	x	x				x	x		x			x		x
Cuivre neuf	x	x			x	x	x		x		x	x	x	x
Cuivre ancien	x	x			x	x	x		x		x	x	x	x

Il s'agit là des espèces métalliques quantifiées dans les eaux de ruissellement après déduction des apports atmosphériques évalués grâce aux maquettes en plexiglas.

Il apparaît nettement que les matériaux n'émettent pas tous les mêmes espèces, même si certains éléments sont présents de façon récurrente : l'aluminium, le baryum et le fer, présents pour tous les matériaux, le manganèse et le titane exceptés respectivement pour l'acier inoxydable et l'aluminium prépeint.

On note également que les matériaux anciens, notamment le zinc et le plomb, émettent davantage d'espèces que leurs homologues neufs : c'est le cas pour les éléments peu répandus tels que le cadmium, le cobalt, le chrome ou encore le lithium.

Dans tous les cas, la présence de ces espèces métalliques dans les eaux de ruissellement peut avoir deux origines distinctes : la composition de l'alliage du matériau considéré et les apports atmosphériques auxquels sont soumis les panneaux.

- *Espèces liées à la composition des alliages des matériaux*

Les compositions théoriques des matériaux neufs utilisés ont été succinctement décrites dans le Chapitre 1.2.

Il n'est donc pas surprenant, pour donner deux exemples, de trouver :

- de l'aluminium, du titane et du zinc dans les ruissellements des matériaux en zinc,
- ou encore du fer, du chrome, du nickel et du titane dans les ruissellements issus des aciers inoxydables.

Néanmoins, d'autres espèces sont retrouvées, qui peuvent être dues aux conditions d'exposition.

- *Espèces liées aux apports atmosphériques*

L'aluminium, le baryum et le fer sont des exemples d'éléments dont la présence est très probablement liée à l'exposition en conditions réelles.

En effet, même si les dépôts atmosphériques sont mesurés grâce aux panneaux en plexiglas, il est possible que des différences d'interactions - entre les particules des dépôts et la surface des matériaux - conduisent à une sous-estimation des dépôts atmosphériques et par voie de conséquence à une surestimation des émissions métalliques par les matériaux. Le plexiglas étant une surface très lisse par rapport aux matériaux métalliques testés, un ré-envol est possible sur les panneaux de référence nous servant à évaluer les retombées atmosphériques.

Concernant maintenant les matériaux anciens pour lesquels de nombreuses espèces sont détectées, la différence entre les deux origines possibles est plus difficile à faire. En effet, une part des éléments détectés peut être due à des impuretés initialement présentes dans le matériau, tandis qu'une autre partie est davantage liée à une capture progressive, dans la couche de corrosion du matériau, d'éléments présents dans l'atmosphère durant les quelques dizaines d'années d'exposition antérieure, le matériau les restituant petit à petit au fil des évènements pluvieux.

II.2.2. Niveaux de concentrations

II.2.2.1. Concentrations mesurées

Le Tableau 36 rapporte les valeurs moyennes et extrêmes mesurées à Créteil[16] au fil de la période d'exposition, pour les matériaux employés en tant que rampant (la première ligne correspond à la valeur moyenne, la seconde à la valeur minimale, la troisième à la valeur maximale). Les données relatives aux retombées atmosphériques mesurées sur les panneaux en plexiglas sont également rapportées, mais ont été déduites des autres valeurs de concentration.

Les niveaux de concentrations pour les différents éléments affichent une grande variabilité, à la fois selon l'élément, le matériau, le type d'usage du matériau et la période d'échantillonnage considérés.

La variabilité en fonction de l'élément est liée à l'occurrence de celui-ci à la fois dans l'atmosphère et dans les alliages des matériaux considérés.

La variabilité selon le matériau est facile à appréhender : un matériau en zinc émettra naturellement davantage de zinc qu'un matériau en aluminium ou en plomb. En fonction de l'usage du matériau, notamment entre un rampant et une gouttière, les concentrations relevées sont également très différentes, en lien avec un rapport surface de matériau / volume d'eau moindre dans le cas de la gouttière.

Enfin, la grande variabilité en fonction de la période d'échantillonnage tient au fait que la quantité de produits de corrosion disponibles à la surface du matériau est étroitement liée aux conditions d'expositions antérieures et au fait que la concentration dans les eaux de ruissellements recueillies est d'autant plus faible que le volume de pluie est important : la concentration dépend en effet du rapport entre la quantité de produits disponibles et le volume de pluie reçu par le panneau.

Tableau 36 : Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) mesurées à Créteil dans les eaux de ruissellement des matériaux mis en œuvre en tant que rampant, apports atmosphériques (1) déduits. (ns = non significatif après soustraction des apports atmosphériques)

Code	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
1	49,5 15,0 111	0,2 0,2 0,4	0,7 0,6 0,8	0,4 0,4 0,5	7,7 5,3 13,0	65,0 18,7 108	0,2 0,2 0,3	0,9 0,8 1,6	4,0 2,0 7,9	5,6 3,4 11,0	1,5 0,5 3,4	59,5 31,0 103
2	12,9 ns 32,4	ns	ns	ns	ns	32,5 ns 80,7	ns	ns	1,2 ns 5,0	ns	0,6 ns 1,8	6772 4240 10640
3	40,6 ns 167	ns	ns	0,1 ns 0,2	ns	47,6 ns 106	ns	10,8 5,6 17,0	1,6 ns 3,7	ns	1,5 ns 7,3	3997 2355 6685
4	80,5 ns 388	3,6 1,5 7,1	ns	0,2 ns 0,9	3,5 ns 10,5	91,5 ns 252	0,2 ns 0,8	ns	35,8 7,3 105	12,4 ns 39,3	3,5 ns 13,9	7815 3672 13275
5	15,7 2,5 34,0	ns	ns	ns	4,4 3,8 10,5	28,1 ns 74,1	ns	ns	2464 1379 4344	1,7 ns 3,6	0,6 ns 1,5	27,9 ns 64,2

[16] Les données relatives au site de Champs-sur-Marne sont rapportées en annexe.

Tableau 36 (suite)

6	54,3 9,9 182	2,5 1,0 8,7	0,4 ns 1,1	ns	6,0 0,8 18,9	83,4 6,0 309	0,1 ns 0,2	0,5 ns 1,6	10043 6932 21330	16,6 4,7 27,8	2 0,3 7,7	84,7 14,5 205
7	37,3 ns 191	ns	ns	0,2 ns 0,5	ns	47,0 ns 91,6	ns	ns	1,0 ns 1,9	ns	1,5 ns 6,1	3377 2046 5114
8	20,7 ns 73,1	ns	ns	ns	3,7 ns 18,0	30,7 ns 93,4	ns	ns	1,3 ns 4,9	1,5 ns 3,4	0,8 ns 2,3	51,9 ns 150
9	13,8 ns 46,3	ns	ns	0,2 ns 0,6	1,9 ns 7,6	22,6 ns 79,8	ns	0,2 ns 0,7	ns	ns	0,6 ns 1,2	ns
10	121,8 36,3 209	ns	ns	0,1 ns 0,2	1,2 ns 4,6	28,5 ns 69,3	ns	ns	3,8 ns 10,6	ns	0,5 ns 1,0	195 ns 469

Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien, 7 : acier galvanisé, 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium.

Les valeurs de concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement issues des gouttières sur ce même site de Créteil sont rapportées dans le Tableau 37 à titre de comparaison. Comme dans le tableau précédent, ces valeurs s'entendent également apports atmosphériques déduits.

Tableau 37 : Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) mesurées à Créteil dans les eaux de ruissellement des matériaux mis en œuvre en tant que gouttière, apports atmosphériques (1) déduits. (ns = non significatif après soustraction des apports atmosphériques)

Code	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
11	73,3 12,9 306	ns	ns	ns	4 ns 18,9	72,3 10,3 212	ns	ns	1,8 ns 3,9	3,6 ns 12,7	2,5 0,4 13,3	1206 734 2329
12	30,8 7,4 98,8	ns	ns	ns	2,3 ns 9,2	40,0 ns 129	ns	1,3 0,5 2,8	0,7 ns 1,9	1,4 ns 3,7	1,0 0,3 3,7	678 483 1061
13	46,2 ns 146	0,1 ns 0,4	ns	ns	5,4 0,5 24,3	65,5 9,6 198	0,1 ns 0,4	ns	3,5 ns 8,5	3,3 ns 15,3	1,6 0,2 3,4	1116 685 2210
14	26,4 7,8 71,1	ns	ns	0,1 ns 0,3	574 306 993	41,1 10,8 118	ns	ns	2,5 ns 14,0	1,1 ns 3,3	1,8 0,1 1,8	37,2 1,9 107
15	38,1 0,5 90,0	ns	ns	0,2 ns 0,6	865 368 1380	61,3 13,8 131	ns	ns	1,5 ns 5,7	1,8 ns 6,5	1,2 0,2 3,0	39,4 4,3 147

Code : 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien.

Ces tableaux de données mettent parfaitement en évidence la variabilité des valeurs de concentrations en métaux mesurées dans les eaux de ruissellement.

On observe d'ores et déjà des différences :

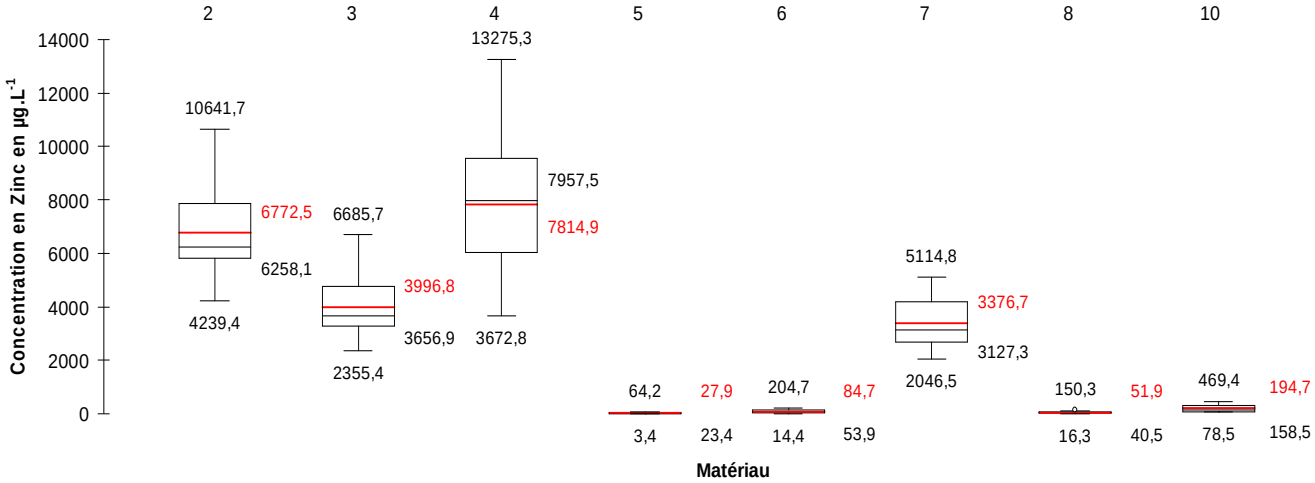
- entre les matériaux neufs et anciens : les concentrations sont supérieures pour les matériaux anciens, tant pour le zinc (panneaux 2 et 4) que pour le plomb (panneaux 5 et 6) et le cuivre (gouttières 14 et 15),
- entre les matériaux revêtus et non revêtus : l'impact d'un traitement de surface est perceptible, abaissant les niveaux de concentration (panneaux 2 et 3 ; panneaux 7 et 8),
- en fonction du type d'usage qui est fait du matériau : pour les matériaux en zinc, il est manifeste que les émissions de zinc sont plus faibles pour les gouttières que pour les

panneaux. Cela peut être dû au fait que la surface métallique en contact avec le métal est moindre dans le cas de la gouttière, la quantité de produits de corrosion lessivables est plus faible que dans le cas du panneau, ce qui fait que à volume de pluie égal, la concentration mesurée dans les eaux de ruissellement est plus faible.

La Figure 45, représentant toutes les concentrations en zinc mesurées sur les 9 panneaux exposés à Créteil (sauf pour l'acier inoxydable qui n'émet pas de zinc), illustre la grande variabilité des teneurs en zinc dans les eaux de ruissellement, pour un même panneau lors des différentes périodes d'exposition, et d'un matériau à un autre.

Les codes correspondant aux différents matériaux sont les mêmes que dans le Tableau 36.

La variabilité est appréhendée au moyen de la représentation sous forme de boite à moustaches. Les traits inférieur et supérieur de la boite correspondent respectivement au 1er et 3ème quartiles (Q1 et Q3), tandis que la médiane (Q2) et la moyenne sont représentées par des traits horizontaux à l'intérieur de la boite. Les 2 moustaches inférieure et supérieure, illustrées par des traits verticaux de part et d'autre de la boite, délimitent les valeurs dites adjacentes des séries de données. L'écart interquartile (EIQ), illustré par la longueur de la boite, délivre une indication de la dispersion des valeurs (Tukey, 1977).



Code : 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien, 7 : acier galvanisé, 8 : acier galvanisé prépeint ; 10 : aluminium.

Figure 45 : Représentation sous forme de boites à moustaches des concentrations en zinc (en µg.L^{-1}), pour les différents matériaux testés, à Créteil

Cette variabilité est visible pour tous les éléments étudiés. Entre les différents matériaux, ce phénomène n'est pas surprenant, chacun présentant un alliage et des particularités propres (en terme de rugosité…). En revanche, la variabilité inter mensuelle des concentrations relevées met bien en évidence que de nombreux paramètres sont déterminants quant à l'importance du relargage des matériaux. Ces paramètres feront l'objet d'une étude et d'une discussion dans la suite de ce chapitre.

II.2.2.2. Comparaison avec la littérature

Une synthèse des niveaux de concentrations en métaux dans les eaux de ruissellement de toiture a été

effectuée dans le chapitre 1.1 III.1.1.

Le Tableau 38 rapporte d'une part les niveaux de concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn rapportées par la littérature, pour des toits réalisés en différents matériaux (bois, aluminium, acier galvanisé, zinc, cuivre, plomb, fibre-ciment, tuile, ardoise…), et d'autre part les niveaux de concentrations recueillis pour ces 4 métaux lors du travail présenté ici.

Tableau 38 : Comparaison des plages de concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) en métaux dans les eaux de ruissellement de toiture : rapportées dans la littérature et obtenues lors de cette étude

	Littérature *	**Cette étude**	
		Panneaux	**Gouttières**
Cd	0,04 - 32	< 0,15 - 8,6	< 0,15 - 0,4
Cu	0,1 - 5410	< 0,5 - 18,9	< 0,5 - 1380
Pb	0,4 - 2764	< 0,5 - 21330	< 0,5 - 14,0
Zn	3 - 43942	< 0,2 - 13275	1,9 - 2329

* : (Murakami *et al.*, 1990; Quek *et al.*, 1993; Xanthopoulos *et al.*, 1993; Mottier *et al.*, 1995; Förster, 1999; Gromaire-Mertz *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 2004; Gnecco *et al.*, 2005).

Pour le Cd, le Cu et le Zn, les fourchettes de concentrations obtenues lors de ce travail sont en bonne adéquation avec les valeurs rapportées dans la littérature. Les niveaux de plomb mesurés par notre travail sortent de la gamme rapportée par la littérature. La valeur maximale obtenue dans la cadre de notre travail expérimental correspond à la concentration maximale mesurée dans les eaux de ruissellement collectées sur le panneau en plomb ancien, la valeur moyenne obtenue sur ce banc, de 10043 $\mu g.L^{-1}$, reste bien supérieure à la valeur maximale de la littérature rapportée par (Gromaire *et al.*, 2002) qui n'a pas échantillonné d'eau de ruissellement sur un toit en plomb, ce qui explique la forte différence obtenue pour ce métal.

II.2. Flux annuels émis par famille de matériau

Cette partie a pour objectif de décrire les spectres d'émissions des différentes familles de matériaux suivis dans le cadre de cette étude, et d'essayer d'expliquer la présence des éléments retrouvés dans les eaux de ruissellement des différents matériaux.

Les données de flux annuels mesurés sur chaque site et pour tous les matériaux sont regroupées dans les Tableau 39, Tableau 40 et Tableau 41.

Dans tous les cas, la première ligne correspond aux données concernant Créteil et la seconde à celles de Champs sur Marne. Quand une espèce n'a pas été détectée, un tiret signale qu'aucun flux émis n'a pu être calculé. Si le matériau n'a pas été testé sur l'un des sites, nt (non testé) est indiqué sur la ligne correspondante.

Toutes les données de ruissellement indiquées dans ce paragraphe s'entendent « apports atmosphériques déduits » et ne concernent donc que les émissions réelles par les matériaux.

II.2.1. Tableaux de synthèse des flux mesurés

Les flux annuels de métaux émis par les différents matériaux exposés dans le cadre de ce travail sont regroupés dans les 3 tableaux qui suivent, en fonction du type de mise en œuvre testé.

Le Tableau 39 regroupe l'ensemble des flux annuels mesurés sur les différents panneaux exposés.

Tableau 39 : Flux annuels émis par les panneaux exposés (en mg.m^{-2} an^{-1}). 1ère ligne = Créteil, 2ème ligne = Champs

Code	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
2	4,6	0,4	-	-	-	-	13,4	-	0,2	-	0,5	-	0,2	3868
	4,6	0,1	-	-	-	-	8,9	-	-	-	0,3	-	0,1	3299
3	15,0	0,7	-	-	0,03	-	19,0	-	0,4	6,0	0,7	-	0,6	2295
	4,3	0,1	-	-	-	-	7,3	-	-	5,5	0,6	-	0,2	2105
4	35,5	3,7	2,0	-	0,06	1,6	35,4	0,1	1,3	-	19,1	3,9	1,6	4517
	12,0	1,3	1,5	0,1	0,04	0,9	14,0	0,1	0,6	-	15,8	1,8	0,5	4145
5[17]	35,4	2,3	-	-	-	6,9	63,4	-	3,4	-	7233	2,5	1,4	52,4
	1,5	-	-	-	-	4,2	12,9	-	-	-	7695	-	-	43,1
6[17]	79,9	6,1	4,6	0,9	-	8,7	121,1	0.1	13,8	1,1	22491	41,2	2,9	113
	17,1	6,0	4,2	0,4	-	16,6	24,6	0,1	6,9	-	11036	8,1	0,3	86,6
7	16,9	0,8	-	-	0,07	-	21,3	-	0,5	-	0,3	-	0,6	1966
	4,7	0,1	-	0,1	-	-	3,8	-	0,1	-	0,4	-	0,1	1867
8	9,0	0,8	-	-	-	2,0	11,9	-	0,5	-	0,4	0,2	0,3	24,6
	3,6	0,2	-	-	-	0,4	4,3	-	0,1	-	0,5	-	0,1	7,4
9	5,6	0,5	-	-	0,07	0,6	7,4	-	-	0,1	-	-	0,2	-
	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt
10	67,7	0,3	-	-	0,02	0,4	11,9	-	0,2	-	2,1	-	0,2	33,7
	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt

Code : 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium

Le Tableau 40 concerne les émissions des crochets, exprimée en m^2 en comptant qu'il y a 30 crochets par m^2 (valeur maximale pour la fixation d'ardoises) et que seulement 40% de la surface du crochet est soumise au ruissellement, le reste étant masqué par le rang d'ardoise supérieur).

Tableau 40 : Flux annuels émis par les crochets de fixation exposés (en mg.m^{-2} an^{-1}). 1ère ligne = Créteil, 2ème ligne = Champs

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Galva	0,45	0,026	-	-	-	0,038	0,53	-	0,035	-	0,027	0,027	0,013	46,0
	0,33	0,007	-	-	-	-	0,15	-	0,013	-	0,013	0,017	0,003	43,8
Inox	0,33	0,028	-	-	0,006	0,035	0,45	-	0,035	-	0,050	0,029	0,011	-
	0,19	0,004	-	-	0,006	0,021	0,15	-	0,008	-	-	0,027	0,002	0,14

Le Tableau 41 regroupe les données relatives aux matériaux exposés sous forme de gouttières.

[17] Pour les plombs, certaines concentrations aberrantes par rapport à l'autre site pour la même période et par rapport aux données sur le même matériau pour l'ensemble des périodes ont été écartées lors du calcul des flux annuels : pour le plomb neuf : la première valeur à Champs ; pour le plomb ancien : la dernière valeur à Créteil et les deux premières valeurs à Champs.

Ce point fera l'objet d'un commentaire plus détaillé en IV.2.1.2.

Tableau 41 : Flux annuels émis par les gouttières exposées (en mg.ml^{-1} an^{-1}). 1ère ligne = Créteil, 2ème ligne = Champs

Code	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
11	43.9	2.2	-	-	-	2.3	44.9	-	2.5	-	0.9	1.7	1.5	871
	2.6	0.1	-	-	-	0.6	3.6	-	0.3	-	0.2	0.5	0.1	685
12	18.9	1.1	-	-	-	1.4	23.9	-	1.1	0.9	0.3	0.6	0.6	499
	1.1	0.1	-	-	-	-	2.0	-	0.3	0.6	0.1	0.4	0.1	330
13	28.4	2.1	0.1	-	-	3.3	42.3	0.1	2.4	-	2.4	1.3	1.1	805
	8.7	1.1	0.1	-	-	2.3	17.8	0.1	1.4	-	1.9	2.4	0.5	798
14	16.9	1.2	-	-	0.03	416	28.6	-	1.0	-	1.4	0.4	0.6	20.2
	3.1	0.2	-	-	-	323	6.2	-	0.4	-	0.2	0.4	0.1	-
15	26.5	1.8	-	-	0.08	631	43.7	-	1.8	-	0.9	0.8	0.8	21.4
	8.6	0.4	-	-	-	429	33.1	-	0.8	-	0.4	0.6	0.2	20.6
16	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt
	6,9	0,2	-	0,06	-	0,4	1,7	0,03	-	-	0,2	0,4	-	35,7
17	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt	nt
	5,3	0,2	-	-	-	1,6	8,8	0,01	0,9	-	-	1,6	-	11,2

Code : 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium, 17 : gouttière en aluminium prépeint

Ces tableaux vont être commentés et discutés dans la suite de ce paragraphe, par familles de matériaux.

II.2.2. Comparaison entre les 2 sites d'exposition

Dans tous les cas, les variations observées d'un site d'exposition à un autre sont importantes, notamment pour l'aluminium et le fer : les flux mesurés à Créteil sont toujours très largement supérieurs (de 65% en moyenne, pour l'ensemble des matériaux) à ceux mesurés à Champs-sur-Marne.

Ces éléments, ont une origine principalement terrigène, même si l'aluminium est présent dans les alliages des différents types de zinc. La variabilité inter-site s'explique donc probablement par une mauvaise estimation des apports atmosphériques, combinée à des apports plus importants à Créteil : les apports atmosphériques particulaires, riches en aluminium et en fer, peuvent être davantage retenus à la surface des matériaux (porosité, interactions statiques…) que sur le plexiglas, occasionnant une sous estimation des retombées, et par voie de conséquence une majoration des émissions par les matériaux. Les niveaux de retombées atmosphériques étant plus importants à Créteil, l'erreur induite est plus importante. Le même phénomène est observé dans une moindre mesure (+58% à Créteil) sur le manganèse, qui est également un élément terrigène, pour des raisons similaires.

Sur les gouttières, on observe les mêmes tendances, mais aucune proportionnalité n'existe entre les émissions des gouttières et des panneaux, mettant en évidence la variabilité de l'erreur commise dans l'estimation des flux d'aluminium et de fer et le fait que le piégeage des poussières atmosphériques est sans doute pus important dans les gouttières que sur les panneaux du fait de leur forme.

Néanmoins, le problème soulevé ici affecte surtout les métaux terrigènes et ne remet pas en question les résultats des mesures pour les autres espèces métalliques, qui sont émises par les matériaux.

II.2.3. Cas des matériaux non en zinc

II.2.3.1. Les aciers

Trois types d'aciers ont fait l'objet de tests : un acier inoxydable, un acier galvanisé et un acier galvanisé prépeint. Ces trois matériaux ont été testés sous forme de panneaux (lignes 7, 8 et 9 du Tableau 39) et les deux premiers ont également été exposés sous forme de crochets de fixation pour tuiles ou ardoises (Tableau 40).

Les quantités de ces crochets employés par m^2 étant bien documentées dans les DTU ou Documents Techniques Unifiés (documents de références en mise en œuvre de toitures utilisés par les couvreurs), les émissions induites par ces éléments de fixations pourront être comptabilisées lors de l'estimation des flux métalliques relargués par les éléments métalliques des toitures. Les flux des crochets ont donc été rapportés par m^2, selon la règle énoncée lors de l'explication concernant le Tableau 40.

Concernant ces matériaux, les émissions de zinc ne seront pas discutées ici, elles seront abordées plus loin dans ce paragraphe, en même temps que les émissions des matériaux à base de zinc. Nous notons simplement que les matériaux en acier galvanisé, qu'il s'agisse de panneaux ou de crochets, émettent du zinc en quantité non négligeable, ce qui n'est pas une surprise si l'on considère la composition du matériau.

Les profils d'émissions de ces trois matériaux ne sont pas très différents : l'aluminium, le baryum, le fer, le manganèse et le titane sont retrouvés dans tous les cas, mais chacun présente tout de même ses particularités :

- l'acier galvanisé relargue du chrome, et du plomb
- l'acier galvanisé prépeint libère du cuivre, du plomb et du strontium
- l'acier inoxydable émet du cuivre, du chrome, du nickel et du strontium

La présence de chrome, même en très faible dose, dans les ruissellements de ces matériaux est certainement due à leur base ferritique. La présence de plomb dans les aciers galvanisés est plus difficile à expliquer, de même que celle du cuivre dans l'inox et le galva prépeint. Le strontium est assez souvent employé en traitement de finition des surfaces. Enfin, la présence de nickel dans l'acier inoxydable s'explique assez facilement, puisqu'il intervient dans la composition du matériau, lui conférant des propriétés de robustesse en combinaison avec le chrome.

Dans tous les cas, les émissions mesurées pour ces éléments sont particulièrement faibles, toujours inférieures à 2 $mg.m^{-2}\ an^{-1}$, voire inférieures à 1 $mg.m^{-2}\ an^{-1}$.

Les crochets émettent les mêmes espèces métalliques que leurs homologues exposés sous forme de panneaux.

Peu de données sont disponibles dans la littérature pour les émissions des matériaux en acier.

(Odnevall Wallinder *et al.*, 2002a) rapporte pour l'acier inoxydable des niveaux de chrome et de nickel compris respectivement entre 0,28 et 1,2 mg. $m^{-2}\ an^{-1}$ et 0,2 et 0,4 mg. $m^{-2}\ an^{-1}$, soit des émissions plus

importantes que celles que nous avons pu constater sur ce matériau lors de nos essais.

Pour les aciers galvanisés, seules les émissions de zinc ont fait l'objet de mesure dans la littérature : (Bertling *et al.*, 2006) rapporte ainsi des taux de ruissellement en zinc de 2,5 g. m^{-2} an^{-1} pour l'acier galvanisé et de 0,07 g. m^{-2} an^{-1} pour le même matériau prépeint. Ces flux sont supérieurs à ceux que nous avons pu mesurer lors de nos expérimentations : respectivement de 23% et 77% en moyenne.

II.2.3.2. Les plombs

Les mises en œuvre des matériaux en plomb sont spécifiques (il s'agit de matériaux destinés au départ à l'étanchéité qui ont été disposés sur une plaque de plexiglas - Figure 32), les résultas obtenus ont néanmoins été rapportés à une surface de 1m², comme pour les autres matériaux.

Seuls un plomb neuf et un plomb ancien ont fait l'objet de tests (lignes 5 et 6 du Tableau 39). Il apparaît que ces matériaux, et tout particulièrement le plomb ancien, émettent un large spectre d'espèces métalliques.

Les matériaux en plomb sont généralement issus de filières de recyclage de matériaux usagés, il n'est donc pas surprenant d'y détecter un grand nombre d'espèces. Néanmoins, concernant le plomb ancien, certaines espèces peuvent également être présentes du fait de l'accumulation de dépôts atmosphériques dans la couche de corrosion lors de la période d'exposition antérieure (il pourrait en être ainsi pour le cadmium ou le nickel par exemple).

La Figure 46 illustre les émissions de ces deux matériaux sur chacun des sites d'exposition. Les deux graphiques sont à la même échelle pour faciliter les comparaisons.

Les différences entre matériaux sont plus clairement mises en évidence : le matériau ancien relargue davantage que le neuf, tant en nombre d'espèces qu'en quantités émises ; les différences entre sites, à l'exception de l'aluminium, du fer et du zinc dont les cas ont été discutés précédemment, sont assez faibles, sauf pour le strontium et le titane pour le plomb ancien, avec des écarts respectifs de 77 et 92% à l'avantage de Créteil.

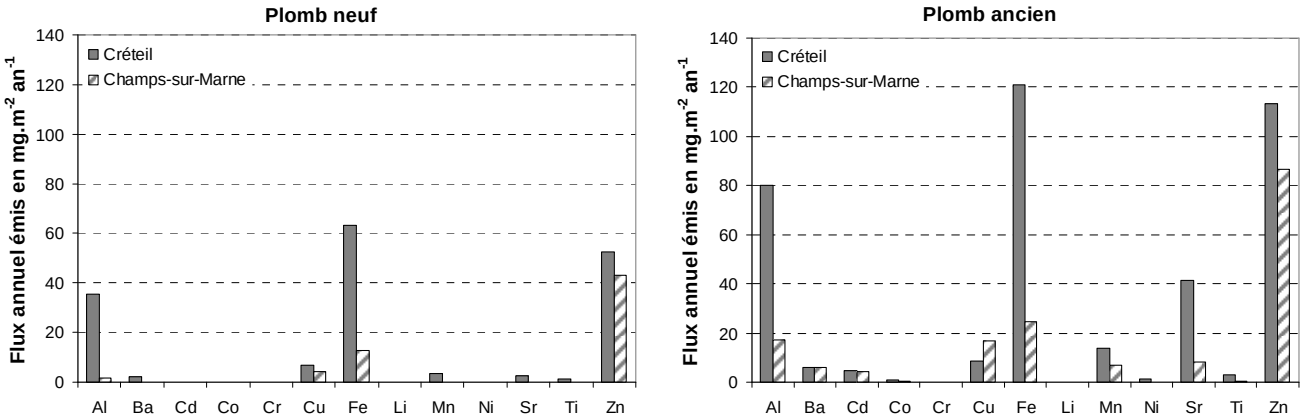


Figure 46 : Profils des émissions annuelles des matériaux en plomb neuf (à gauche), en plomb ancien (à droite)

Enfin, concernant les émissions de plomb, il s'avère que les flux émis par le matériau le plus ancien sont

beaucoup plus importants que ceux mesurés sur le plomb neuf, de 50% à Créteil et de 37% à Champs. Ces émissions sont importantes, de l'ordre de la dizaine de grammes par mètre carré et par an : 7,2 à 7,6 g. m^{-2} an^{-1} pour le plomb neuf et 11,0 à 22,5 g. m^{-2} an^{-1} pour le plomb ancien. Les matériaux en plomb étant largement utilisés sur un grand nombre de toits en éléments d'étanchéité, les quantités rejetées à grande échelle peuvent s'avérer être une importante source de plomb dans les eaux de ruissellement. On note également que les tendances sont inverses pour les émissions de plomb de ces deux matériaux : le plomb neuf émet davantage de plomb à Champs (6% de plus), tandis que c'est à Créteil que le matériau ancien présente les émissions les plus importantes (50% de plus). La différence inter-site observée pour ce dernier matériau est très importante et témoigne peut-être d'une réactivation de la couche de patine lors de la mise en œuvre, ce qui occasionne une reprise rapide de la corrosion, et des ruissellements plus importants.

Seules 2 études présentant des taux de ruissellement en plomb ont pu être identifiées : (Schultze-Rettmer, 1995) rapporte ainsi un taux de 1,03 g. m^{-2} an^{-1}, tandis que (Faller *et al.*, 2005) a mesuré un taux de ruissellement de 4 g. m^{-2} an^{-1}. Ces niveaux sont très inférieurs à ceux obtenus lors de cette étude, presque deux fois moindre pour la donnée de ruissellement rapportée par (Faller *et al.*, 2005).

II.2.3.3. Les aluminiums

Les deux types d'aluminium testés – un standard et un prépeint – l'ont été sous différentes formes de mise en œuvre selon le site d'exposition. Ainsi, l'aluminium standard a été exposé sous forme de rampant à Créteil (ligne 10, Tableau 40), et sous forme de gouttière à Champs, tandis que l'aluminium prépeint n'a été exposé qu'à Champs, et uniquement sous forme de gouttière (lignes 16 et 17, Tableau 41).

Le premier constat est que les flux émis sont tous très faibles comparés à ceux mesurés dans les eaux de ruissellement des autres matériaux : à l'exception de l'aluminium, du fer et du zinc, aucune valeur n'excède les 2,1 $mg.m^{-2}$ an^{-1} pour le panneau et les 1,6 $mg.ml^{-1}$ an^{-1} pour les gouttières.

Par ailleurs, il semble que le panneau en aluminium émette également un peu de plomb (2,1 $mg.m^{-2}$ an^{-1}), ce constat est confirmé par le flux mesuré sur la gouttière, même si le flux de plomb mesuré sur la gouttière en aluminium paraît très proche du niveau des retombées atmosphériques. En effet, la différence de surface métallique mise en œuvre sur le panneau et sur la gouttière permet d'expliquer le niveau de plomb plus faible mesuré sur la gouttière en aluminium.

Il est également à noter que l'aluminium prépeint, tout comme l'acier prépeint, émet un peu de cuivre (1,6 $mg.m^{-2}$ an^{-1}). Ce phénomène reste pour l'instant inexpliqué, le cuivre n'étant a priori pas employé dans les peintures.

Une seule référence (Faller *et al.*, 2005) rapporte des émissions d'aluminium par une feuille d'aluminium : le niveau indiqué est en deçà de 10 mg. m^{-2} an^{-1}, tandis que nous avons mesuré des émissions de l'ordre de 70 mg. m^{-2} an^{-1} lors de l'exposition du panneau d'aluminium à Créteil.

II.2.3.4. Les cuivres

En région parisienne, le cuivre étant d'avantage employé pour les gouttières que comme matériau de couverture à part entière, seules des gouttières ont été testées sur chacun des deux sites.

Pour les deux matériaux testés (un cuivre neuf et un cuivre ancien, lignes 14 et 15 du Tableau 41), les profils d'émissions sont assez voisins, les mêmes espèces sont émises, dans des quantités comparables, si l'on compare les émissions mesurées sur un même site. Dans ce cas encore, les valeurs de flux annuels mesurées sont plus importantes à Créteil qu'à Champs.

Les émissions de cuivre sont plus importantes pour le matériau ancien que pour le neuf, respectivement de 34% à Créteil et de 25% à Champs.

Les données de ruissellement de cuivre rapportées par la littérature ont toutes été obtenues sur des panneaux et non pas sur des gouttières. Les taux rapportés sont généralement compris entre 0,35 (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002) et 1,7 (Odnevall Wallinder *et al.*, 2000) g. m^{-2} an^{-1} pour le cuivre neuf en milieu urbain ou péri-urbain et entre 1,7 (Sandberg *et al.*, 2006) et 2,1 (He *et al.*, 2001a) g. m^{-2} an^{-1} pour un matériau ancien exposé dans le même type d'environnement. Pour pouvoir confronter nos données à celles recueillies dans la littérature, nous avons rapporté les taux de ruissellement mesurés en g. ml^{-1} an^{-1}, en valeur par unité de surface en utilisant la surface totale de la gouttière : les valeurs ainsi obtenues sont de 2,1 et 1,6 g. m^{-2} an^{-1} pour le matériau neuf, respectivement à Créteil et Champs et de 3,1 et 2,1 g. m^{-2} an^{-1} pour le matériau ancien. Les valeurs des taux de ruissellement de cuivre ainsi exprimées s'avèrent être globalement supérieures à celles rapportées par la littérature : néanmoins la dynamique des écoulements dans une gouttière est différente de celle se produisant sur un panneau, le ratio quantité d'eau de ruissellement / surface est notamment beaucoup plus important sur une gouttière, ce qui peut expliquer que les flux observés dans le cadre de cette étude soient supérieurs à ceux des autres travaux.

II.2.4. Cas des matériaux en zinc

Cette partie se focalise sur les flux annuels émis par les matériaux à base de zinc – c'est-à-dire les 3 types de zinc testés (lignes 2, 3 et 4 du Tableau 39 et lignes 11, 12 et 13 du Tableau 41) auxquels s'ajoutent l'acier galvanisé et l'acier galvanisé prépeint (lignes 7 et 8 du Tableau 39).

II.2.4.1. Emissions des espèces autres que le zinc

Les différences entre les matériaux sont importantes, tant concernant le nombre d'espèces émises que les niveaux de flux mesurés. La variabilité inter-site est également sensible pour certaines espèces.

La Figure 47 représente, pour chacun des deux sites, les profils des émissions annuelles du zinc neuf, de l'anthra-zinc, du zinc ancien et de l'acier galvanisé. Pour faciliter les comparaisons entre matériaux, tous les graphiques présentent la même échelle. Les émissions de zinc ne sont pas discutées ici, elles feront l'objet du paragraphe suivant.

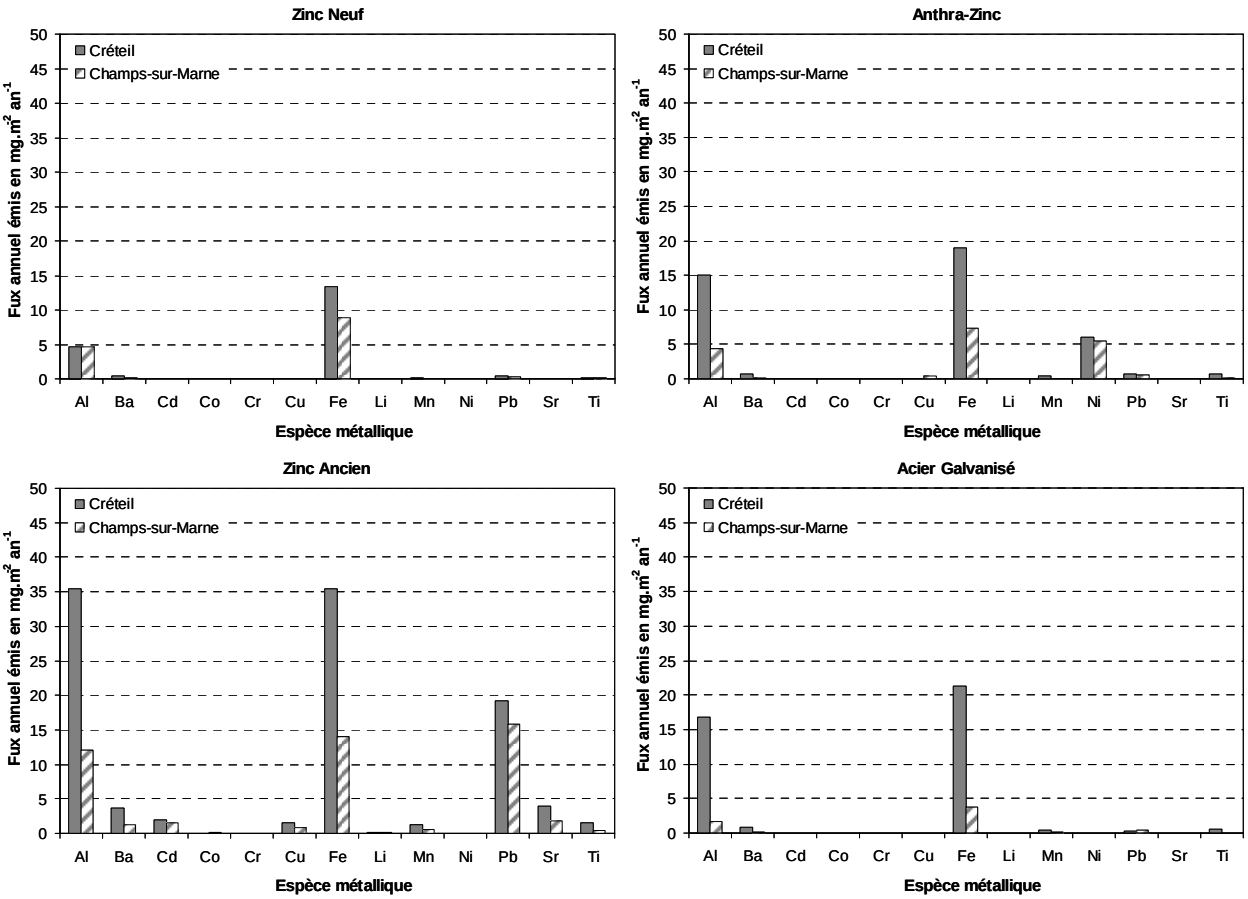


Figure 47 : Profils des émissions annuelles du zinc neuf, de l'anthra-zinc, du zinc ancien et de l'acier galvanisé, pour chacun des deux sites

Concernant les différences entre les matériaux, il apparaît que le vieux zinc émet davantage d'espèces, et en plus grande quantité, que les autres matériaux. Cela s'explique à la fois par la qualité initiale de l'alliage, et par l'impact de l'exposition antérieure du matériau.

En effet, la qualité de l'alliage du zinc a beaucoup évolué, notamment en ce qui concerne l'impureté en cadmium, qui varie de 0,005 % à 0,1 % en masse dans l'alliage en fonction de la période de production du matériau, la date de césure se situant aux alentours de 1982 (Chapitre 1.2, I.3.1.). Le zinc ancien exposé ici est âgé d'environ 40 ans et présente donc une impureté en cadmium importante, qui explique le taux de ruissellement en cadmium mesuré de l'ordre de 2 $mg.m^{-2}$ an^{-1} quel que soit le site.

D'autres éléments sont également présents à des taux inférieurs à 5 $mg.m^{-2}$ an^{-1}, il s'agit notamment du baryum, du cuivre, du manganèse, du strontium, et du titane. Le cuivre et le titane sont présents dans l'alliage de zinc : le titane est d'ailleurs présent dans les ruissellements des autres types de zinc testés, la présence du cuivre y est moins évidente. La présence des autres éléments (Ba, Mn, Sr) est à relier soit à des impuretés du minerai initial, soit à des apports atmosphériques antérieurs, progressivement piégés dans la patine et relargués au fil des pluies.

Enfin, une présence importante de plomb est à relever, avec des taux de ruissellement de l'ordre de 20 $mg.m^{-2}$ an^{-1}. Ce plomb résulte vraisemblablement de l'émission de métaux capturés par la couche de patine durant l'exposition antérieure aux essais. Jusqu'à il y a une quinzaine d'années environ, les

essences employées étaient quasiment toutes plombées, rejetant une grande quantité de particules riches en plomb dans l'atmosphère. Ces particules ont pu être captées par la couche de corrosion des matériaux qui relarguent alors petit à petit cet élément dans les eaux de ruissellement.

Pour ce qui est de la gouttière en zinc ancien, les tendances sont les mêmes.

En comparant le zinc ancien avec le zinc neuf, il apparaît que ce dernier émet très peu d'espèces, et les quantités relarguées sont extrêmement faibles, toutes inférieures à 1 $mg.m^{-2}$ an^{-1}.

L'anthra-zinc présente le même type de profil que le zinc neuf, à l'exception du fait qu'il relargue du nickel, en quantité non négligeable puisque les taux de ruissellement mesurés s'élèvent à 6 et 5,5 $mg.m^{-2}$ an^{-1} respectivement à Créteil et à Champs-sur-Marne. Cet élément est en effet utilisé dans le traitement de surface (phosphatation occasionnant la formation d'une couche de $Zn_3(PO_4)_2$. D'après Umicore, cette couche contient 1 à 2% de nickel, dont le rôle principal consiste à renforcer la protection de la phosphatation et donc à le protéger de la corrosion. Les mesures de flux effectuées sur le ruissellement montrent que le ratio moyen Ni / Zn observé est compris entre 0,18% (pour les gouttières) et 0,26% pour les panneaux. Cette émission de nickel est préjudiciable pour l'environnement, cette espèce étant nocive et classée dans la liste des polluants prioritaires de la directive cadre européenne sur l'eau. Les données relatives aux gouttières présentent les mêmes tendances quant aux espèces émises. Le nickel étant situé dans la couche de surface, on peut s'interroger sur la dynamique et la durabilité dans le temps des émissions de nickel. A l'échelle de nos 14 mois d'exposition, nous avons pu observer que le ratio Ni / Zn tend à diminuer au fil des périodes d'exposition, diminuant de plus de 50% entre la première période et la dernière période d'exposition. Peut-être celui-ci tend il à s'épuiser encore davantage au fil du temps.

L'acier galvanisé présente lui aussi un profil similaire à celui du zinc neuf, tant quant aux espèces émises qu'aux quantités émises. Cela était plus ou moins attendu dans la mesure où c'est une couche de zinc qui recouvre l'acier.

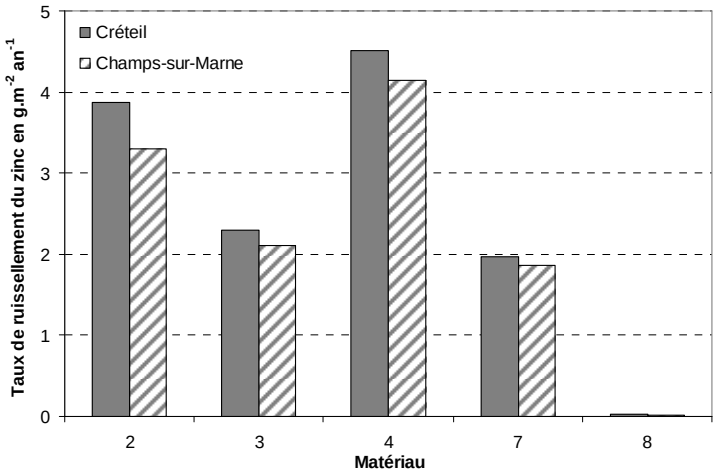
Enfin, l'acier galvanisé apparaît comme un matériau émettant très peu de métaux, y compris en ce qui concerne le zinc, dont les émissions sont bien réduites par la couche de peinture en surface. Comme pour l'aluminium prépeint, on observe que ce matériau émet du cuivre, respectivement 2 et 0,4 $mg.m^{-2}$ an^{-1} à Créteil et à Champs, sans avoir pu en déterminer l'origine.

II.2.4.2. Emissions de zinc

Ce paragraphe s'attache à décrire les émissions de zinc par les matériaux à base de zinc. Dans un premier temps, les taux de ruissellement annuels mesurés seront décrits et discutés, puis ils seront confrontés aux données de la littérature.

- *Taux de ruissellement de zinc mesurés*

La Figure 48 représente les taux de zinc annuels émis par les cinq matériaux considérés dans cette étude, sur chacun des deux sites d'exposition. Les niveaux d'émissions mesurés varient selon le matériau de $2{,}4.10^{-2}$ à 4,5 $g.m^{-2}$ an^{-1} à Créteil et de 7.10^{-3} à 4,1 $g.m^{-2}$ an^{-1} à Champs sur Marne.



Code	Créteil	Champs
2	3,9	3,3
3	2,3	2,1
4	4,5	4,1
7	2,0	1,9
8	2,4 10^{-2}	7.10^{-3}

Code : 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 7 : acier galvanisé, 8 : acier galvanisé prépeint.

Figure 48 : Taux de ruissellement de Zinc des panneaux à base de zinc

Dans tous les cas, les émissions de zinc mesurées à Créteil sont supérieures à celles mesurées à Champs. Les écarts constatés sont de 5% pour l'acier galvanisé, 8% pour l'anthra-zinc et le zinc ancien, 15% pour le zinc neuf.

Un effet de l'âge du matériau est sensible avec un taux de ruissellement pour le zinc ancien supérieur de 15% et 20% à celui mesuré pour le zinc neuf, respectivement à Créteil et à Champs. Néanmoins, comme souligné dans le Chapitre 1.2 (IV.2.2.), cet effet de l'âge du matériau reste difficile à appréhender en raison de la qualité des alliages qui peut être très différente.

Les émissions de zinc mesurées sur le panneau en anthra-zinc montrent que le traitement de surface (utilisant $Zn_3(PO_4)_2$) subi par l'anthra-zinc permet de réduire d'environ 40% les taux de ruissellement en zinc, par rapport aux émissions mesurées sur le panneau en zinc neuf.

Les émissions du zinc neuf montrent que ce matériau tend à émettre davantage de zinc que l'acier galvanisé : 49% de plus à Créteil et 43% à Champs. Il en va de même si l'on compare les émissions de zinc de l'anthra-zinc à celles de l'acier galvanisé, même si l'écart entre les matériaux se limite cette fois à 14 et 11%, respectivement à Créteil et à Champs.

Enfin, la présence d'une couche protectrice, de peinture dans ce cas précis, limite fondamentalement les émissions de zinc par le matériau. En effet, la peinture appliquée sur l'acier galvanisé prépeint implique des émissions de zinc 100 fois plus faibles pour ce matériau que son homologue non revêtu. La barrière créée par la peinture est réellement physique, elle isole quasiment complètement la couche de zinc du matériau de l'atmosphère, limitant très fortement la corrosion et le ruissellement du zinc.

- *Comparaison avec la littérature*

Les données de ruissellement du zinc par les différents matériaux en zinc obtenues dans le cadre de cette thèse doivent être confrontées aux données similaires obtenues dans la littérature.

Ainsi, des données obtenues dans des conditions atmosphériques similaires (particulièrement en terme de niveau de SO_2 atmosphérique) ont été collectées.

Le Tableau 42 rapporte donc des données de taux de ruissellement annuel par surface de matériau mis

en œuvre (tel que définis dans le Chapitre 1.2.), obtenues dans notre étude et dans 3 autres types de contexte, en Suède et en Suisse. Les valeurs de SO_2 atmosphérique et la hauteur de pluie sur chaque site sont également rapportées.

Tableau 42 : Taux de ruissellement en zinc S_{mat} (exprimés en $g.m^{-2}\ an^{-1}$ par surface de matériau mis en oeuvre)

Site et référence	Créteil	Champs	Stockholm	Lägern	Payerne
	France Cette étude		Suède (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a)	Suisse (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)	
SO_2 ($\mu g.m^{-3}$)	3	2	3	3	2,8
H (mm)	638	656	540	> 1000	> 1000
Zinc Neuf	3,9	3,3	2,3	3,5	3,9
Anthra-Zinc	2,3	2,1	1,3	-	-
Zinc Ancien	4,5	4,1	3,1	-	-

Les valeurs mesurées en Suède sont clairement plus faibles que celles évaluées sur nos sites, d'environ 30 à 40% selon le site et le matériau considéré. En revanche, les valeurs obtenues en Suisse sont davantage en cohérence avec les notres.

Néanmoins, il faut rappeler que les valeurs de la littérature ont été obtenues dans des conditions d'exposition très différentes (Chapitre 1.2. IV.5.) : l'approche des équipes qui ont travaillé à leur obtention étant une approche de corrosioniste, les panneaux étaient donc inclinés de 45° par rapport à l'horizon tale et étaient exposés face au sud, alors que nos échantillons sont exposés à 5° face au sud-est.

Afin de réaliser une comparaison cohérente, il parait nécessaire de rapporter ces valeurs à une surface projetée de matériau, en utilisant la démarche décrite dans le chapitre 1.2 (IV.2.3) :

$$Taux\ de\ ruissellement\ S_{proj.} = \frac{Taux\ de\ ruissellement\ S_{mat}(\theta)}{\cos(\theta)} \qquad \text{Equation 6}$$

On obtient donc après calcul des valeurs de taux de ruissellement $S_{proj.}$, rapportés dans le Tableau 43

Tableau 43 : Taux de ruissellement en zinc $S_{proj.}$ (exprimés en $g.m^{-2}\ an^{-1}$ par surface projetée)

Site et référence	Créteil	Champs	Stockholm	Lägern	Payerne
	France Cette étude		Suède (Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a)	Suisse (Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)	
SO_2 ($\mu g.m^{-3}$)	3	2	3	3	2,8
H (mm)	638	656	540	> 1000	> 1000
Zinc Neuf	3,9	3,3	3,3	5,0	5,5
Anthra-Zinc	2,3	2,1	1,8	-	-
Zinc Ancien	4,5	4,2	4,9	-	-

Les flux par unité de surface projetée mesurée sur nos sites sont comparables à ceux obtenus en Suède. En revanche, les données obtenues en Suisse sont très clairement supérieures (jusqu'à 40%) aux données obtenues à la fois en Suède et en France.

Néanmoins, le fait que l'on obtienne des valeurs comparables avec les résultats des travaux menés en Suède est encourageant, montrant que l'évaluation des flux métalliques annuels émis par les matériaux de toitures est possible à partir de surfaces projetées des matériaux, seule information accessible dans la suite de ce travail, à partir du traitement de photographies aériennes.

Cela met également en évidence que le niveau de SO_2 ne suffit pas à expliquer des taux de ruissellement en zinc à l'échelle annuelle quand ces niveaux deviennent faibles (comme c'est le cas ici), comme nous l'avons montré dans le chapitre 1.2. (IV.2.3.): d'autres paramètres entrent en jeu ; dans ce cas précis, la large différence de hauteur de pluie entre les sites Suisses et les autres sites contribue probablement à expliquer les niveaux différents des taux de ruissellement.

Pour illustrer que les modèles de (Odnevall Wallinder *et al.*, 1998) et de (Verbiest *et al.*, 1999) établis entre les émissions de zinc par différents matériaux et le niveau de SO_2 ne sont pas applicables aux faibles teneurs en SO_2 atmosphérique, nous avons calculé les émissions théoriques attendues par la modélisation (cf. équation ci-après) que nous avons comparé aux valeurs effectivement obtenues lors du travail expérimental (Tableau 44), il apparaît que le modèle établi dans la littérature sous-estime fortement les émissions des matériaux : d'environ 50% pour le zinc naturel neuf et de 43% pour l'anthra-zinc.

Zinc Naturel : $Taux\ de\ ruissellement = 1{,}36 + 0{,}16\left[SO_2\right]$ (R^2=0,97) Equation 8

Anthra-Zinc : $Taux\ de\ ruissellement = 0{,}86 + 0{,}15\left[SO_2\right]$ (R^2=0,96) Equation 10

Tableau 44 : Comparaison entre les taux de ruissellement expérimentaux moyens annuels et ceux obtenus selon la modélisation utilisant le niveau de SO_2 atmosphérique

		Créteil	Champs
Niveau de SO_2 ($\mu g.m^{-3}$)		3.0	2.0
Taux de ruissellement expérimentaux ($g.m^{-2}\ an^{-1}$)	Zinc neuf	3.9	3.3
	Anthra zinc	2.3	2.1
Taux de ruissellement estimés ($g.m^{-2}\ an^{-1}$)	Zinc neuf	1.8	1.7
	Anthra zinc	1.3	1.2

L'importance relative des différents paramètres pouvant influer sur la valeur des taux de ruissellement sera discutée dans la suite de ce chapitre.

III. Hiérarchisation des matériaux en fonction de leur potentiel polluant

III.1. Quels critères de classement?

III.1.1. Les espèces métalliques retenues

L'un des objectifs de la thèse est de hiérarchiser les matériaux métalliques employés en couverture en fonction de leur potentiel émissif dans les eaux de ruissellement.

Il s'agit donc ici de réaliser cette hiérarchie, en se basant sur des critères cohérents. Ont donc été

retenues pour critères les émissions:

- des espèces métalliques présentant un risque écotoxicologique reconnu : le cadmium, le plomb et le nickel qui font partie de la liste des polluants prioritaires à surveiller selon la Directive Cadre Européenne sur l'eau (Parlement Européen, 2000),
- des espèces métalliques dont les flux émis sont très élevés dans les eaux de ruissellement de certaines des familles de matériaux testées et qui peuvent présenter un risque pour le milieu récepteur bien qu'ils ne figurent pas dans la liste des polluants prioritaires de la DCE, ce qui rajoute à la liste précédente le Zn et le Cu.

III.1.2. Les valeurs seuils considérées

Pour la hiérarchisation des matériaux, 5 types de données de référence ont été utilisés :

- les valeurs seuils tolérées dans les eaux potables (Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001),
- les valeurs des grilles d'évaluation SEQ-Eau (du 21 mars 2003), établies pour l'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau : nous avons retenu les valeurs relatives à la classe intermédiaire (classe verte, indice 60) d'aptitude à la biologie (les valeurs choisies correspondent à la dureté moyenne) (SEQ-Eau. Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'Eau. Version 2, 2003), cette classe correspondant aux niveaux pour lesquels aucun effet néfaste n'est observé pour les écosystèmes,
- les valeurs des normes de qualité environnementale ou NQE (texte adopté le 17 juin 2008) pour les métaux prioritaires de la directive cadre sur l'eau (les valeurs choisies correspondent aux moyennes annuelles (MA) et à la dureté moyenne),
- les valeurs des normes de qualité environnementales de l'US-EPA (United States. Environmental Protection Agency, 2006),
- les valeurs maximales admises aux Pays-Bas (National Institute of Public Health and the Environment, 1997), il s'agit de concentrations maximales de métaux admises dans l'environnement (MPC : Maximum Permissible Concentration), obtenues en sommant les concentrations pouvant être ajoutées au milieu (MPA : Maximum Permissible Addition) et le niveau attribué au fond naturel (C_b : background concentration). Le MPC a été choisi de façon à rester homogène avec le SEQ-Eau, même si le MPA aurait probablement été plus pertinent vis-à-vis des émissions des matériaux qui constituent une addition au fond géochimique.

Ainsi, sont prises en compte les pressions sur l'homme, mais aussi sur les espèces aquatiques et sur l'environnement.

Les valeurs seuils correspondant à chacune de ces normes, exprimées en $\mu g.L^{-1}$, sont rapportées dans le Tableau 45 ci-après.

Tableau 45 : Concentrations maximales (en µg.L^{-1}) admises pour les espèces métalliques considérées, dans les normes choisies

Elément	Eau Potable	SEQ-Eau	NQE-MA	Dutch-MPC	US-EPA
Cd	5	0,04	0,09	0,42	0,25
Cu	1000	1	-	1,5	9
Ni	50	6,2	20	5,1	52
Pb	50	5,2	7,2	11	2,5
Zn	5000	4,3	-	9,4	120

Il est à noter que les valeurs seuils relatives à l'eau potable sont beaucoup plus élevées que celles concernant les milieux aquatiques et l'environnement, ce qui est cohérent avec le fait que les espèces aquatiques sont très sensibles à l'accumulation des métaux (Karlen *et al.*, 2001; Karlen *et al.*, 2002).

On note également que les niveaux d'exigences des différentes réglementations environnementales peuvent varier de manière importante : par exemple, la norme américaine relative au plomb est très sévère par rapport aux normes européennes, tandis que la tendance est inverse pour le nickel, le cuivre et le zinc.

III.1.3. L'indice de contamination métallique

Pour hiérarchiser les matériaux, un indice de contamination métallique (ICM) des eaux de ruissellement a été défini. Cet indice doit permettre de classer les matériaux sur des critères chiffrés, en tenant compte du degré de dépassement des valeurs seuils préconisées par les différentes normes de qualité retenues et en pondérant les émissions spécifiques de chacun des matériaux en fonction de son caractère néfaste pour l'environnement.

L'ICM est calculé en sommant les ratios entre concentrations annuelles mesurées sur les bancs d'essais et valeurs seuils de la norme considérée pour chacune des espèces retenues comme critère de classement.

$$ICM = \frac{[Cd]}{[Cd]_{ref}} + \frac{[Pb]}{[Pb]_{ref}} + \frac{[Ni]}{[Ni]_{ref}} + \frac{[Cu]}{[Cu]_{ref}} + \frac{[Zn]}{[Zn]_{ref}} \qquad \text{Equation 14}$$

De cette façon, un ICM est calculé pour chacun des matériaux et en fonction de chacune des normes de qualité environnementale considérée.

Reste ensuite à hiérarchiser les matériaux en fonction de la valeur de l'ICM calculée : les matériaux qui présentent un ICM faible sont moins émissifs que ceux dont l'ICM est élevé.

III.2. Emissions des espèces métalliques utilisées comme critères : Cd, Cu, Ni, Pb, Zn

Dans un premier temps, les émissions des matériaux pour ces 5 éléments seront décrites puis les concentrations moyennes annuelles mesurées sur les bancs d'essais seront comparées aux valeurs rapportées dans le Tableau 45 en vue de réaliser la hiérarchisation.

Dans tous les cas, les apports atmosphériques sont également représentés, permettant de mieux appréhender les impacts des matériaux par rapport au « bruit de fond » atmosphérique. Tous les

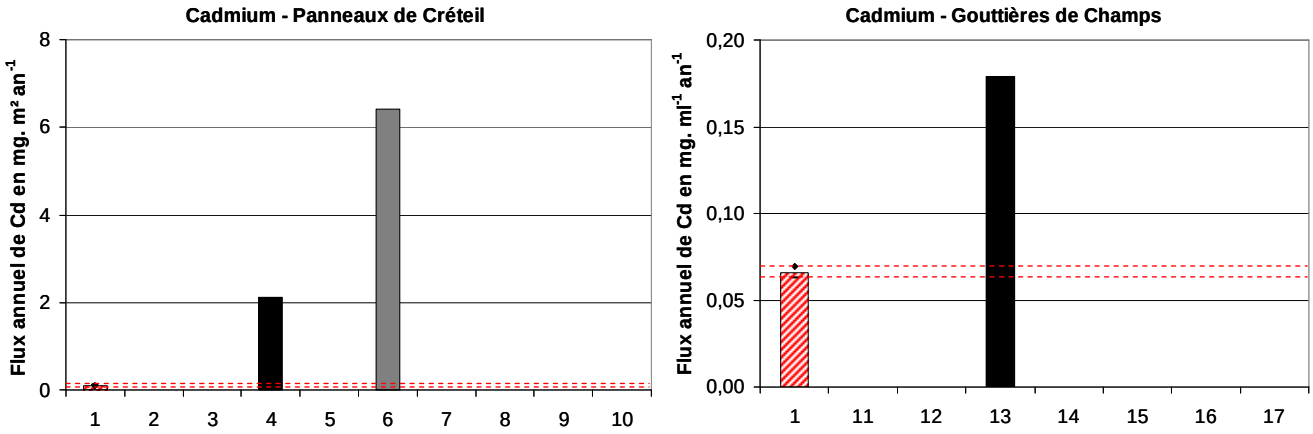
matériaux n'étant pas représentés sur les deux sites, nous avons choisi de représenter pour les panneaux, les données obtenues à Créteil; tandis que pour les gouttières, celles de Champs ont été choisies. Nous pouvons ainsi visualiser les émissions de tous les matériaux retenus pour l'étude, concernant les 5 espèces métalliques utilisées comme critères de hiérarchisation.

Les deux traits horizontaux en pointillés représentent les valeurs minimales et maximales mesurées pour les apports atmosphériques, permettant de voir rapidement si les flux mesurés sur les panneaux sont liés aux retombées atmosphériques ou au matériau lui-même. Les échelles concernant les panneaux et les gouttières ne sont pas les mêmes, il convient donc de faire attention dans la lecture et la comparaison des graphiques. Les codes utilisés pour la désignation des matériaux sont les mêmes que précédemment, un code couleur / motif a été également employé, permettant de visualiser plus facilement les matériaux identiques testés en panneaux et en gouttières.

III.2.1. Emissions de cadmium

La Figure 49 représente les flux annuels mesurés dans les eaux de ruissellement des différents bancs d'essais.

Il est à noter que peu de matériaux émettent du cadmium ; en effet, seuls le zinc ancien et le plomb ancien sont concernés par ces émissions. Néanmoins, l'information est importante car un nombre important de bâtiments reste à ce jour équipé de matériaux anciens, dont la durée de vie excède largement les 40 ans.



Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint

Figure 49 : Flux annuels de cadmium émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite)

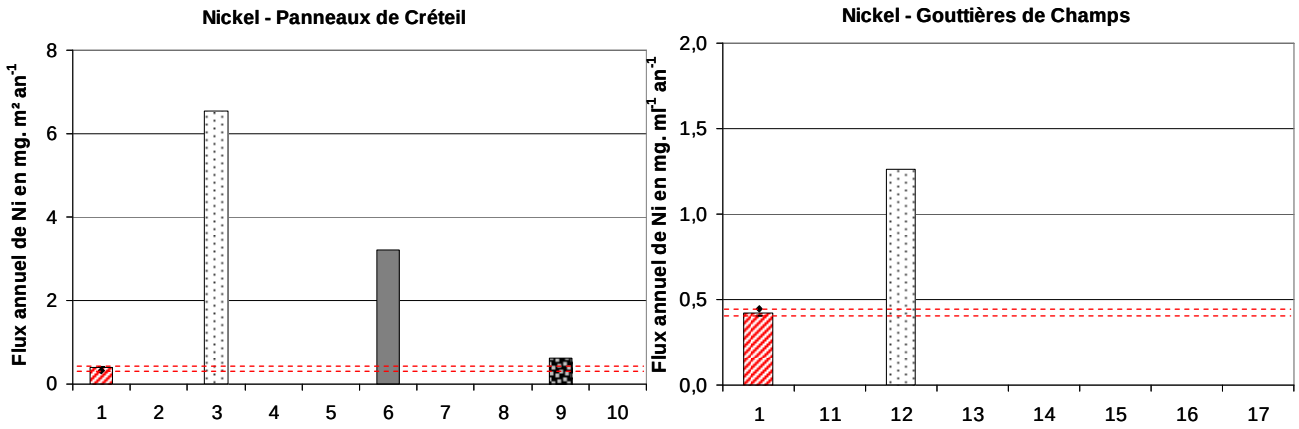
La présence de cadmium dans ces matériaux n'est pas une surprise et a déjà fait l'objet d'un commentaire précédemment : concernant le zinc ancien, il s'agit d'une impureté initiale de l'alliage que la technique de raffinage employée ne permettait pas d'éliminer complètement ; pour ce qui est du plomb

ancien, généralement issu de filière de recyclage, il contient naturellement un grand nombre d'impuretés. Les flux émis sont relativement importants, considérant le nombre de m^2 de toitures en zinc et les kilomètres linéaires de gouttières et d'éléments d'étanchéité concernés par ces émissions, dans une ville telle que Paris.

III.2.2. Emissions de nickel

Seuls 3 types de matériaux émettent du nickel dans les eaux de ruissellement (Figure 50) : l'anthra-zinc, le plomb ancien et l'acier inoxydable.

La présence de nickel dans l'anthra zinc a déjà fait l'objet d'une discussion en II.2.4.1 et est confirmée par la détection de cet élément dans les eaux de ruissellement issues de la gouttière. L'anthra-zinc est un produit relativement nouveau, présentant un aspect déjà patiné, qui plait beaucoup du fait de sa bonne harmonie avec des matériaux comme l'ardoise par exemple. La présence de nickel dans ses eaux de ruissellement lui est très préjudiciable dans la hiérarchie que nous souhaitons établir ici.

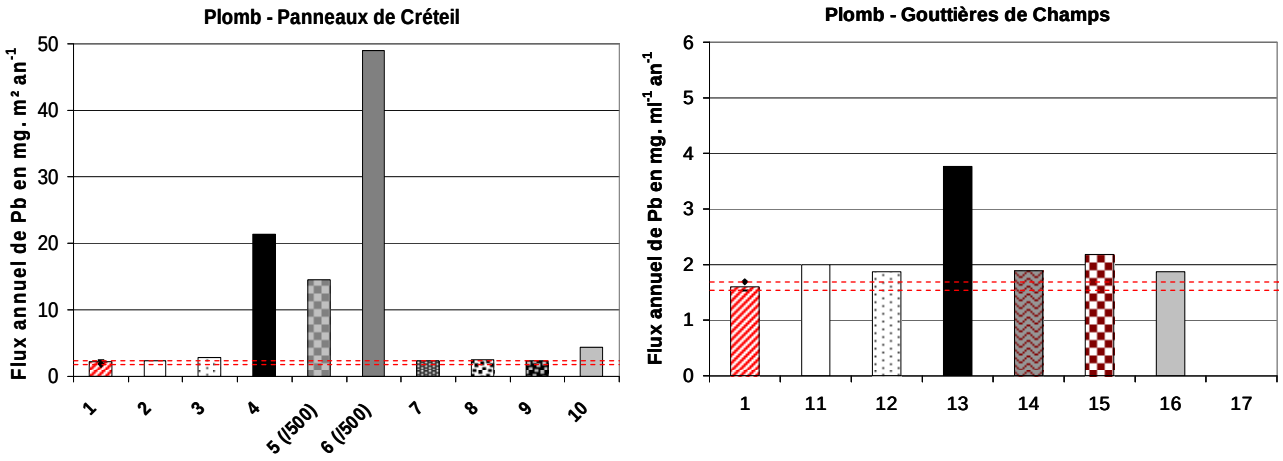


Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint

Figure 50 : Flux annuels de nickel émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite)

III.2.3. Emissions de plomb

Les graphiques représentant les émissions de plomb sont regroupés dans la Figure 51 ci-après. L'effet d'échelle est important ici : les matériaux en plomb émettant naturellement beaucoup de plomb, leurs émissions ont été divisées par 500 afin de pouvoir les représenter sur le même graphique que celles des autres matériaux.



Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint

Figure 51 : Flux annuels de plomb émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite)

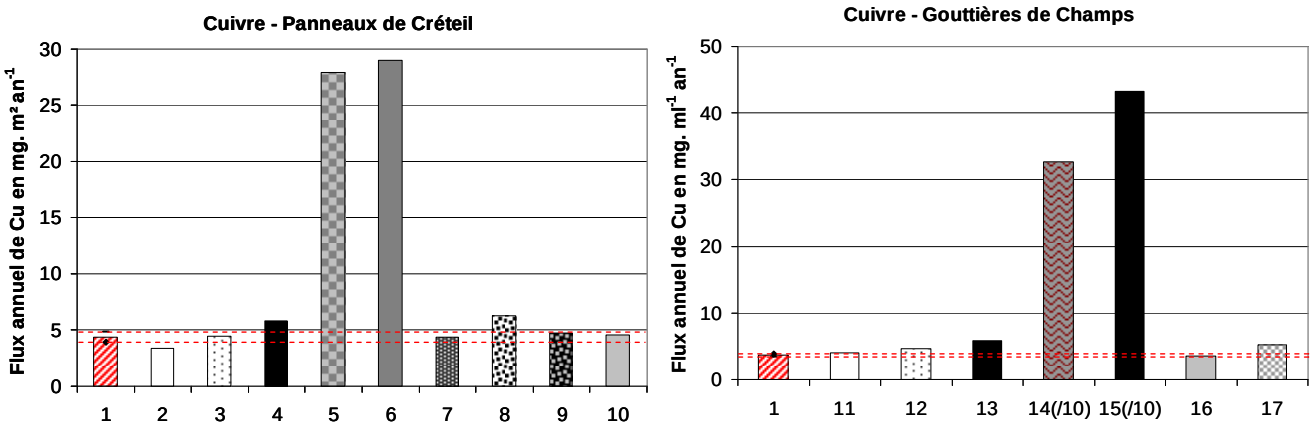
Outre les matériaux en plomb, il apparaît que le zinc ancien présente également des émissions significatives par rapport aux retombées atmosphériques, ce qui est confirmé par la valeur de flux mesurée sur la gouttière en zinc ancien.

Considérant les panneaux, il semble que l'aluminium émette lui aussi un peu de plomb, ce constat est confirmé par le flux mesuré sur la gouttière, même si le flux de plomb mesuré sur la gouttière en aluminium paraît très proche du niveau des retombées atmosphériques. En effet, la surface de matériau étant beaucoup plus faible sur les bancs mettant en œuvre la gouttière que sur le panneau, pour une même surface de collecte des retombées atmosphériques (la surface de collecte de ces retombées étant même en réalité plus grande – de 14% – sur le banc à gouttière), il est normal que l'écart par rapport au banc référence soit beaucoup plus faible sur le banc à gouttière.

Enfin, concernant les gouttières, le cuivre ancien semble relarguer une faible quantité de plomb. Les autres matériaux, notamment le zinc neuf, l'anthra-zinc et le cuivre neufs présentent des flux proches de la valeur évaluée pour les retombées atmosphériques.

III.2.4. Emissions de cuivre

Les émissions de cuivre sont rapportées en Figure 52. Cette espèce est émise par peu de matériaux : en premier lieu par les matériaux en cuivre, puis par les plombs et enfin mais de manière moins tranchée, par le zinc ancien et les matériaux prépeints – acier galvanisé et aluminium. La présence de cuivre dans les ruissellements de ces deux derniers matériaux reste pour l'instant inexpliquée.

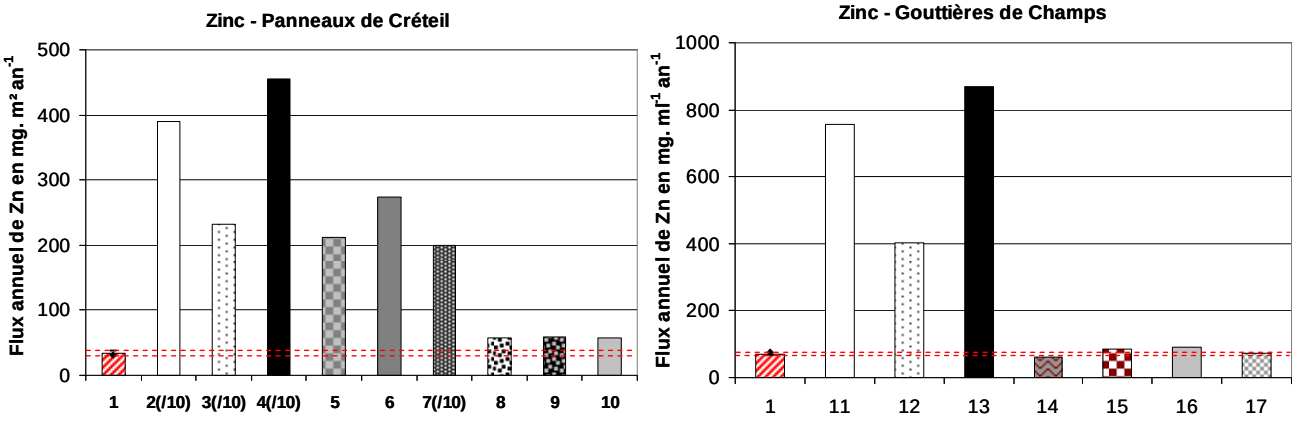


Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint

Figure 52 : Flux annuels de cuivre émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite)

III.2.5. Emissions de zinc

Ce métal est émis par presque toutes les familles de matériaux à l'exception des cuivres (Figure 53). Les émissions de zinc par les matériaux en zinc ont déjà été discutées (II.5.2.), on note que les plombs relarguent une quantité importante de cette espèce, bien que 10 fois moindre que les matériaux zinc.



Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint.

Figure 53 : Flux annuels de Zinc émis par les panneaux testés, sous forme de panneaux (à gauche) et sous forme de gouttières (à droite)

III.3. Classification des matériaux

III.3.1. Comparaison des concentrations moyennes annuelles mesurées aux valeurs seuils des différentes réglementations

On note ici que la comparaison des concentrations moyennes annuelles mesurées dans les

ruissellements avec les seuils de référence est donnée de façon indicative afin de situer les niveaux de contamination et surtout de classer les matériaux les uns par rapport aux autres. Cette comparaison ne peut pas être traduite en terme d'impact ou de non impact. D'autre part, ce n'est pas parce que les concentrations émises sont inférieures aux seuils de qualité dans les milieux que les émissions n'ont pas un impact négatif à long terme du fait de l'accumulation des métaux dans les sédiments et dans la chaîne trophique, et de l'effet sur la vie benthique.

Les concentrations moyennes annuelles de Cadmium, Plomb, Nickel, Cuivre et Zinc émises par les différents matériaux testés sont rapportées dans le Tableau 46 ci-après. Ces concentrations ont été calculées à partir des flux annuels de chaque élément, en prenant en compte la quantité annuelle de précipitations.

Tableau 46 : Concentrations moyennes annuelles (en $\mu g.L^{-1}$) dans les eaux de ruissellement des différents matériaux

	Matériau	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn
Panneaux - Créteil	**2 : zinc neuf**			0,5		6064
	3 : anthra-zinc		9,6	1,1	0,1	3597
	4 : zinc ancien	3,2		30	2,2	7080
	5 : plomb neuf			11353	37	278
	6 : plomb ancien	9,9	4,4	38439	39	375
	7 : acier galvanisé			0,3		3081
	8 : acier galvanisé prépeint			0,5	2,9	31
	9 : acier inoxydable		0,3	0,4	0,6	39
	10 : aluminium			3,5	0,2	37
Gouttières - Champs	**11 : zinc neuf**			0,6	0,5	1044
	12 : anthra-zinc		1,3	0,4	1,4	503
	13 : zinc ancien	0,2		3,3	3,4	1217
	14 cuivre neuf			0,4	493	
	15 : cuivre ancien			0,9	653	19
	16 : aluminium			0,4		33
	17 : aluminium prépeint				2,4	2,5

En comparant directement ces valeurs aux valeurs seuils admises dans les différentes normes de référence choisies (Tableau 45), on peut noter qu'à l'exception des matériaux en plomb et des zincs naturels neuf et ancien, les eaux de ruissellement recueillies répondent aux normes de qualité, pour ce qui est des concentrations en métaux, de la réglementation sur l'eau potable. Ce constat est plutôt rassurant si l'on pense que ce type d'eau constitue la principale ressource en eau dans de nombreuses régions du monde.

Concernant la mise en relation avec les valeurs des différentes normes de qualité environnementales, le bilan est plus contrasté.

En effet, les valeurs seuils concernant le cadmium sont basses et sont dépassées pour les deux matériaux qui émettent cet élément (zinc ancien et plomb ancien).

Pour le plomb, seuls les matériaux en plomb et le zinc ancien dépassent la NQE.

Pour le nickel, émis par seulement 3 matériaux (anthra-zinc, plomb ancien et acier inoxydable), tout dépend de la norme environnementale que l'on considère, certaines étant plus sévères que d'autres (la limite admise selon la norme hollandaise est près de 10 fois inférieure à la norme américaine, 4 fois inférieure à la norme européenne et 1,2 fois inférieure à la norme française). Seul l'anthra-zinc présente des concentrations moyennes annuelles en Nickel qui dépassent les seuils de référence français et hollandais ; cette concentration restant néanmoins inférieure à la NQE.

Les concentrations annuelles de cuivre mesurées dans les ruissellements du zinc ancien, des plombs neuf et ancien, de l'acier galvanisé prépeint, des cuivres neuf et ancien et de l'aluminium prépeint, dépassent les normes de qualités européennes considérées, les matériaux les plus émissifs étant les matériaux en cuivre puis ceux en plomb.

Enfin pour le zinc, les valeurs limites européennes sont dépassées dans quasiment tous les cas, avec des émissions pouvant atteindre des niveaux de concentration moyennes annuelles de l'ordre de 7 $mg.L^{-1}$.

III.3.2. Valeurs des ICM et hiérarchisation des matériaux

Les panneaux et les gouttières ont été traités séparément. Comme précédemment, le calcul a été effectué en considérant les panneaux de Créteil et les gouttières de Champs.

- *Panneaux*

Le Tableau 47 rapporte les valeurs des ICM calculés pour les panneaux en fonction des différentes normes environnementales considérées et le classement obtenu dans chacun des cas.

Tableau 47 : ICM calculés pour les panneaux

Rang	SEQ-Eau		NQE		Dutch MPC		US-EPA	
	Matériau	ICM	Matériau	ICM	Matériau	ICM	Matériau	ICM
1	10	9	7	0	10	4	9	1
2	9	10	2	0	9	5	8	1
3	8	10	8	0	8	5	10	2
4	7	717	9	0	7	328	7	26
5	3	838	10	0	3	385	3	31
6	2	1410	3	1	2	645	2	51
7	4	1735	4	40	4	765	4	84
8	5	2285	5	1577	5	1086	5	4548
9	6	7769	6	5449	6	3585	6	15423

Code matériau : 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien ; 7 : acier galvanisé ; 8 : acier galvanisé prépeint ; 9 : acier inoxydable ; 10 : aluminium.

Dans tous les cas, les matériaux peuvent être regroupés en 4 catégories, en fonction de l'ordre de grandeur de l'ICM calculé. Ces groupes sont identifiés par une couleur : vert pour les valeurs les plus faibles, jaune et saumon pour les niveaux intermédiaires et orange pour les valeurs les plus importantes.

Pour les calculs effectués à partir des valeurs du SEQ-Eau et de la norme hollandaise, il apparaît que les groupes sont rigoureusement identiques, de même que le classement des matériaux obtenu.

Un classement très voisin est obtenu en faisant les calculs par rapport aux nomes de l'US-EPA, même si la constitution des groupes est différente, en lien avec des seuils de tolérance variables pour les

différents éléments : la valeur concernant le zinc est très élevée, conduisant à des IMC plus faibles pour ces matériaux que ceux obtenus en travaillant à partir des autres normes.

Les résultats obtenus en considérant les normes de qualité environnementales de la Directive cadre Européenne sont eux assez différents, ce qui était attendu puisque le cuivre et le zinc ne sont pas pris en compte dans ce cas.

Si l'on considère les résultats obtenus en considérant comme références les valeurs françaises (SEQ-Eau), hollandaises (Dutch MPC) et américaines (US-EPA), il apparaît que l'aluminium (10), l'acier inoxydable (9) et l'acier galvanisé prépeint (8) sont les matériaux les plus neutres du point de vue des émissions métalliques qu'ils présentent.

Viennent ensuite les matériaux à base de zinc, classés en fonction de leurs émissions en zinc : acier galvanisé (7), anthra zinc (3), zinc naturel neuf (2) puis zinc naturel ancien (4), ce dernier étant moins bien classé également en raison de ses émissions non négligeables de plomb et de cadmium. Le fait que l'anthra-zinc émette du nickel ne semble pas interférer avec son classement par rapport aux autres matériaux en zinc, cette émission étant compensée par des émissions de zinc plus faibles que celles des autres matériaux en zinc

Enfin, dans tous les cas, les matériaux en plomb présentent l'IMC le plus important, particulièrement pour le matériau ancien pour lequel l'indice de contamination métallique est 3 fois plus élevé que celui de son homologue neuf. Cet IMC élevé est dû à la fois au fait que les 5 espèces retenues comme critères de hiérarchisation sont retrouvées dans les eaux de ruissellement, et aux importants niveaux d'émissions constatés.

- *Gouttières*

Le Tableau 48 rapporte les valeurs des ICM calculés pour les gouttières en fonction des différentes normes environnementales considérées et le classement obtenu dans chacun des cas.

Tableau 48 : ICM calculés pour les gouttières

Rang	SEQ-Eau		NQE		Dutch MPC		US-EPA	
	Matériau	ICM	Matériau	ICM	Matériau	ICM	Matériau	ICM
1	17	3	17	0	17	2	17	0
2	16	8	14	0,06	16	4	16	0
3	12	119	16	0,06	12	55	12	5
4	11	243	11	0,08	11	111	11	9
5	13	292	12	0,12	13	133	13	13
6	14	493	15	0,13	14	329	14	55
7	15	658	13	3	15	437	15	73

Code matériau : 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : gouttière en aluminium ; 17 : gouttière en aluminium prépeint.

Comme observé pour les panneaux, le fait que le cuivre et le zinc ne soient pas pris en compte dans les NQE de la Directive Cadre impacte le classement des matériaux obtenu.

Nous retiendrons donc la hiérarchie mise en évidence par la prise en compte de l'ensemble des éléments retenus pour le classement des matériaux les uns par rapport aux autres. Trois groupes de matériaux

sont obtenus, séparant les différentes gouttières selon leur famille : les aluminiums sont les plus neutres, le produit prépeint étant même légèrement plus neutre que son homologue non-revêtu, suivent ensuite les matériaux en zinc (classé en fonction de leur niveau d'émission en zinc), puis les cuivres.

III.3.3. Conclusions

Le Tableau 49 synthétise la hiérarchie des matériaux obtenue en se référant aux valeurs seuils du SEQ-Eau (référence française), pour la classe verte d'aptitude à la biologie.

Tableau 49 : Hiérarchisation des matériaux testés, réalisée en utilisant les valeurs seuils du SEQ-Eau

Panneaux		**Gouttières**	
Rang	Matériau	Rang	Matériau
1	Aluminium	1	Aluminium Prépeint
2	Acier Inoxydable	2	Aluminium
3	Acier Galvanisé Prépeint	3	Anthra-Zinc
4	Acier Galvanisé	4	Zinc Neuf
5	Anthra-Zinc	5	Zinc Ancien
6	Zinc Neuf	6	Cuivre Neuf
7	Zinc Ancien	7	Cuivre Ancien
8	Plomb Neuf		
9	Plomb Ancien		

Quel que soit l'usage envisagé, les matériaux les plus neutres au niveau de leurs émissions métalliques sont donc les aluminiums, prépeints ou non, suivis par les aciers, inoxydable et galvanisé prépeint.

Les matériaux à base de zinc sont plutôt bien classés et sont classés dans l'ordre croissant de leur émission de l'élément zinc (les concentrations annuelles importantes des émissions de cet élément par ces matériaux conditionnent la valeur des ICM calculés). L'anthra-zinc n'est finalement pas pénalisé par ses émissions de nickel qui sont compensées par les plus faibles émissions de zinc par rapport au zinc naturel neuf. Les matériaux ancien sont systématiquement moins bien classés que leurs homologues neufs, en raison du plus grand nombre d'espèces qu'ils émettent, mais aussi à cause des niveaux plus importants de ces émissions. Pour les gouttières, les matériaux présentant les ICM les plus importants sont les cuivres tandis que dans le cas des panneaux, ce sont les plombs qui sont considérés comme étant les plus pénalisants.

Au regard des concentrations moyennes annuelles mesurées dans les eaux de ruissellement (Tableau 46), il apparaît que le déversement direct dans l'environnement d'eau de pluie ayant ruisselé sur certains matériaux métalliques (notamment ceux qui appartiennent aux classes jaune, saumon et orange), pose un problème d'impact sur le milieu récepteur. Néanmoins, d'autres critères sont à considérer pour caractériser l'importance de cet impact : l'évolution de la spéciation des espèces entre le point d'émission et le milieu récepteur – en effet, même si les métaux sont principalement sous forme dissoute au bas du toit, ils peuvent être très rapidement complexés et voir leur disponibilité réduite lors de leur passage en

réseau –, mais aussi les dilutions successives – lors du mélange avec d'autres eaux de ruissellements puis dans le milieu récepteur –.

Dans le cadre de cette thèse, cette analyse poussée d'impact sur le milieu récepteur et les espèces aquatiques n'a pas été effectuée.

IV. Variabilité temporelle des flux : analyse des facteurs explicatifs

Le travail expérimental mené sur les bancs d'essais a permis de recueillir 13 séries de flux de métaux émis par les matériaux, chacun relatif à une période d'exposition présentant des caractéristiques propres : tant concernant leur durée, que d'un point de vue météorologique et de contamination atmosphérique.

Dans le chapitre 1.2 (IV.2), il a été mis en évidence que les principaux facteurs influençant les flux de métaux émis sont : la quantité de pluie tombée, l'intensité de la pluie, le taux de SO_2 atmosphérique. Ce sont donc ces paramètres qui vont être considérés en premier lieu. L'impact des teneurs atmosphériques en NO_2 et O_3 sera également considéré, ainsi que la durée de temps humide (notée dans la suite TOW - Time of Wetness), qui correspond au temps durant lequel la température est supérieure à 5°C, le taux d'humidité relative supérieur à 80%, et la durée du temps de pluie qui correspond simplement à la somme des durées des différents évènements pluvieux sur chaque période.

Pour les émissions de Zn par les matériaux en zinc, de Cu par les matériaux en cuivre et de Pb par les matériaux en plomb, des corrélations ont été recherchées avec ces différents paramètres, l'idée étant d'identifier les plus importants et à partir de ceux-ci, d'essayer de prévoir à plus ou moins long terme les évolutions des émissions métalliques par les matériaux.

IV.1. Analyse des corrélations entre les paramètres d'exposition et les émissions observées

Pour chacun des matériaux, des matrices de corrélation on été calculées, en croisant les différents paramètres d'exposition mesurés et les taux de ruissellement obtenus. Les paramètres testés ainsi que les taux de ruissellement ont été rapportés à des valeurs annuelles afin d'éviter le biais induits par des périodes d'exposition de durées variables : ainsi, la hauteur de pluie est exprimée en mm. an^{-1}, le TOW et la durée de pluie sont exprimés en nombre de jours par an. Seules les intensités moyennes des précipitations et les concentrations en polluants atmosphériques ont gardé leurs unités d'origine, respectivement $mm.h^{-1}$ et $\mu g.m^{-3}$.

IV.1.1. Relations entre les différents paramètres testés

Dans un premier temps, les relations entre les différents paramètres explicatifs retenus ont été calculées et rapportées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Matrices de corrélation de Pearson entre les différents paramètres d'exposition évalués, à Créteil et à Champs

Créteil	SO_2	NO_2	O_3	H	Imoy	TOW	Durée pluies
SO_2	1	0,487	-0,263	-0,437	**-0,673**	-0,401	0,234
NO_2	0,487	1	**-0,787**	-0,032	**-0,565**	0,109	**0,603**
O_3	-0,263	**-0,787**	1	-0,026	0,294	-0,257	-0,361
H	-0,437	-0,032	-0,026	1	**0,683**	**0,582**	**0,572**
Imoy	**-0,673**	**-0,565**	0,294	**0,683**	1	0,522	-0,152
TOW	-0,401	0,109	-0,257	**0,582**	0,522	1	0,266
Durée pluies	0,234	**0,603**	-0,361	**0,572**	-0,152	0,266	1

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

Champs	SO_2	NO_2	O_3	H	Imoy	TOW	Durée pluies
SO_2	1	0,490	-0,359	-0,160	**-0,609**	-0,273	-0,219
NO_2	0,490	1	**-0,890**	0,047	**-0,840**	0,052	0,391
O_3	-0,359	**-0,890**	1	-0,008	**0,660**	-0,109	-0,265
H	-0,160	0,047	-0,008	1	0,091	**0,642**	**0,775**
Imoy	**-0,609**	**-0,840**	**0,660**	0,091	1	0,314	-0,208
TOW	-0,273	0,052	-0,109	**0,642**	0,314	1	**0,577**
Durée pluies	-0,219	0,391	-0,265	**0,775**	-0,208	**0,577**	1

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

Concernant les polluants atmosphériques, on observe que les niveaux d'ozone et de dioxyde d'azote sont bien corrélés entre eux, ce qui est cohérent avec le mécanisme de formation de l'O_3, dont le NO_2 est l'un des précurseurs (AirParif, 2008a).

La hauteur de pluie est assez naturellement bien corrélée à l'intensité moyenne des pluies, au TOW et à la durée des pluies.

L'intensité moyenne est corrélée avec beaucoup de paramètres, y compris aux teneurs en polluants atmosphériques dans l'environnement d'exposition: de façon inverse avec SO_2 et NO_2 indiquant que cette pollution est d'autant plus importante que les pluies sont peu intenses : un lessivage de ces polluants par la pluie est possible, conduisant à des concentrations atmosphériques plus faibles lorsqu'il pleut beaucoup. Cette constatation est en bon accord avec les tendances rapportées par (AirParif, 2008a) sur les périodes majeures de formation des polluants atmosphériques : du fait de leurs sources de production, le SO_2 et le NO_2 se forment principalement durant les mois d'hiver, période durant laquelle les intensités des évènements sont plus faibles. L'ozone, quant à elle, se forme principalement les mois d'été, quand les températures et l'ensoleillement sont importants. Lors de l'été 2007 (de mai à septembre), les précipitations ont été particulièrement importantes et de forte intensité, ce qui tend à expliquer la corrélation observée entre l'ozone et l'intensité moyenne, particulièrement à Champs.

Le TOW n'est corrélé significativement qu'avec la hauteur de pluie, sur chacun des deux sites, la pluie contribuant à l'humidité de l'air, cette corrélation était attendue.

De manière générale, les corrélations mises en évidence sur un site sont valables pour l'autre, même si quelques différences existent : par exemple, l'intensité moyenne de la pluie est corrélée à la hauteur de pluie à Créteil, et à la teneur en ozone à Champs, ces corrélations ne sont pas retrouvées si on intervertit les sites d'exposition.

IV.1.2. Relations entre les taux de ruissellement et les paramètres explicatifs possibles

Le Tableau 51 rapporte les coefficients de corrélation de Pearson calculées entre les taux de

ruissellement des différents matériaux et les paramètres explicatifs possibles : les polluants atmosphériques, la hauteur de précipitations, l'intensité moyenne, le TOW et la durée des pluies pour chacun des sites d'exposition.

Tableau 51 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les émissions des différents matériaux et les paramètres explicatifs

Créteil	Zn naturel	Zn anthra	Zn ancien	Cu neuf	Cu ancien	Pb neuf	Pb ancien
SO_2	-0,150	-0,201	-0,041	-0,167	-0,254	-0,335	-0,367
NO_2	0,269	0,255	0,451	-0,023	0,101	-0,399	0,128
O_3	-0,177	-0,143	-0,177	0,088	-0,087	0,382	-0,089
H	**0,891**	**0,786**	**0,619**	**0,778**	**0,829**	**0,603**	**0,923**
Imoy	0,467	0,505	0,232	**0,606**	**0,595**	**0,675**	**0,669**
TOW	**0,609**	0,548	0,487	0,431	0,494	0,509	**0,624**
Durée pluies	**0,734**	**0,559**	**0,646**	0,488	0,469	0,189	0,522

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

Champs	Zn naturel	Zn anthra	Zn ancien	Cu neuf	Cu ancien	Pb neuf	Pb ancien
SO_2	0,148	-0,092	0,285	-0,106	-0,149	-0,109	0,034
NO_2	0,213	0,091	0,526	-0,264	-0,327	-0,238	-0,147
O_3	-0,104	0,065	-0,386	0,249	0,386	0,333	0,175
H	**0,895**	**0,882**	**0,801**	**0,879**	**0,855**	**0,881**	**0,936**
Imoy	-0,167	0,016	-0,445	0,317	0,337	0,278	0,190
TOW	**0,625**	**0,618**	0,498	0,552	**0,569**	**0,647**	0,561
Durée pluies	**0,701**	**0,714**	**0,826**	0,403	0,488	0,537	0,495

En gras, valeurs significatives au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

IV.1.2.1. Paramètres liés à la pollution atmosphérique

En premier lieu, nous notons que le niveau de polluants atmosphériques sur nos sites d'exposition n'est pas significativement corrélé aux émissions des matériaux.

Différents essais de modélisation entre les flux métalliques émis et les niveaux de polluants atmosphériques, pris ensembles ou séparément ont été effectués, aucune ne donnant de résultat satisfaisant.

IV.1.2.2. Paramètres liés à la pluviométrie

Le paramètre le plus significativement lié aux émissions de métal par les différents matériaux est la hauteur de pluie, avec des corrélations significatives avec les flux métalliques émis pour tous les matériaux sur chacun des deux sites.

Concernant l'intensité moyenne des précipitations, les résultats sont moins tranchés :

- Pour les matériaux en zinc, aucun lien significatif ne semble être mis en évidence entre le ruissellement et l'intensité moyenne de la pluie, sur aucun des sites. Le ruissellement de zinc se fait principalement par dissolution, ce qui implique que nous devrions observer une corrélation inverse entre les flux émis et l'intensité de la pluie. (Schriewer *et al.*, 2008) a obtenu de tels résultats mettant en avant qu'une pluie intense tend à diluer les eaux de ruissellement et donc à limiter la quantité de métal arrachée de la surface du matériau,
- A l'inverse, les émissions de plomb se font principalement sous forme particulaire (Davis *et al.*, 2001), ce qui tendrait à impliquer que le mécanisme mis en jeu lors du ruissellement soit

un arrachement des particules, favorisé par une intensité de la pluie importante. Pourtant, si de bons coefficients de corrélation sont obtenus à Créteil pour ces matériaux, ce phénomène est moins bien mis en évidence à Champs, où des coefficients de corrélation plus faibles ont été calculés.

- Les émissions de cuivre paraissent être reliées à l'intensité des évènements pluvieux, particulièrement à Créteil. Néanmoins, il faut rappeler que les matériaux en cuivre ont été testés sous forme de gouttières, ce qui implique un fonctionnement hydrologique différent de celui des panneaux : il parait donc cohérent que lorsqu'il pleut fort (I_{moy} important), les flux de cuivre émis augmente, en lien avec l'augmentation de la surface de gouttière sollicitée.

L'importance du TOW est également plus nuancée que celle de la hauteur de pluie. Les niveaux de corrélations sont plus ou moins importants, mais assez peu sont significatifs au seuil $\alpha = 0,05$. Néanmoins la notion de durée de temps de pluie semble avoir un impact sur les émissions des matériaux, les coefficients de Pearson calculés présentant globalement des valeurs significatives pour le zinc, et des résultats plus variables pour les matériaux en cuivre et en plomb.

IV.1.2.3. Conclusions

L'analyse des corrélations entre les paramètres explicatifs possibles et les flux métalliques émis par les matériaux montre que :

- la hauteur de pluie est le paramètre le plus important à considérer dans la modélisation des émissions,
- le TOW et la durée des pluies semblent également jouer un rôle, tout particulièrement pour les matériaux en zinc : la corrosion est un phénomène qui se produit grâce aux alternances entre temps sec et temps humide, les produits de corrosion se formant principalement lors du temps sec, avec l'eau piégée par temps de pluie dans la porosité des matériaux,
- le rôle de l'intensité moyenne des précipitations n'est pas évident pour tous les matériaux,
- dans notre cas, les niveaux de polluants atmosphériques ne peuvent pas être utilisés comme paramètres explicatifs des émissions des matériaux.

IV.2. Modélisation des flux de métaux émis

Plusieurs essais de modélisation des flux émis par les matériaux d'une période d'exposition à une autre ont été menés, utilisant différents types de données relatives aux conditions particulières d'exposition correspondantes.

Ce travail a été effectué sur les émissions de zinc, de plomb et de cuivre respectivement pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre. Cette partie se focalise sur les résultats obtenus pour les matériaux en zinc exposés à Créteil : pour les autres matériaux, sauf mention contraire, les tendances observées ont été identiques à ce qui a été obtenu sur le zinc.

Les figures de cette partie illustrent donc uniquement les résultats obtenus sur les matériaux en zinc exposés à Créteil. Les résultats concernant les autres matériaux et le site de Champs sont donnés sous forme de tableaux.

IV.2.1. Evolution des flux dans le temps

IV.2.1.1. Evolution de la masse cumulée au cours de l'année d'étude

Dans un premier temps, la masse cumulée de métal recueillie au cours du temps d'exposition a été considérée, en relation avec le temps d'exposition et la hauteur de pluie, les deux paramètres identifiés comme pouvant expliquer les niveaux des émissions des matériaux.

L'idée est de voir si la masse totale récupérée dans les eaux de ruissellement évolue de manière linéaire avec ces deux paramètres.

Les Figure 54 et Figure 55 ci-après représentent donc pour le site de Créteil les masses cumulées de zinc recueilli dans les eaux de ruissellement respectivement en fonction du temps d'exposition et en fonction de la quantité de pluie précipitée.

On observe que les deux types de relations sont bien linéaires, et ne présentent pas de rupture.

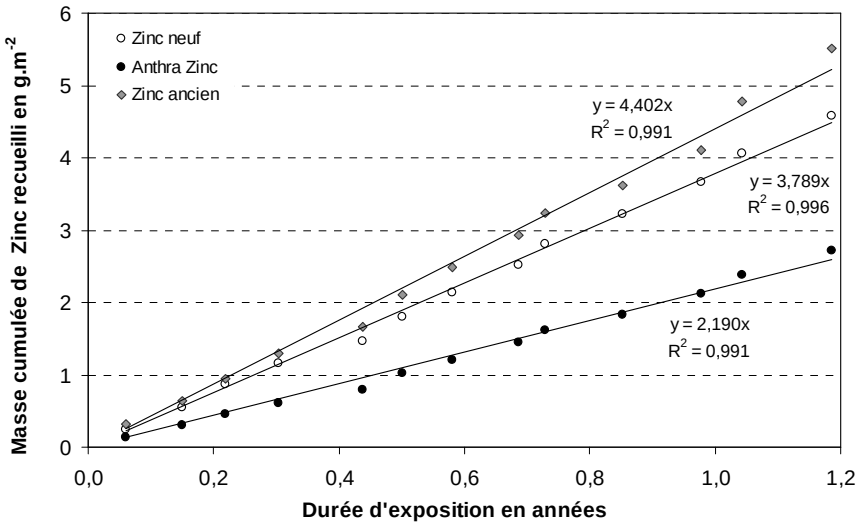


Figure 54 : Quantité cumulée de zinc recueilli dans les eaux de ruissellement pour les trois matériaux en zinc testés, en fonction de la durée d'exposition

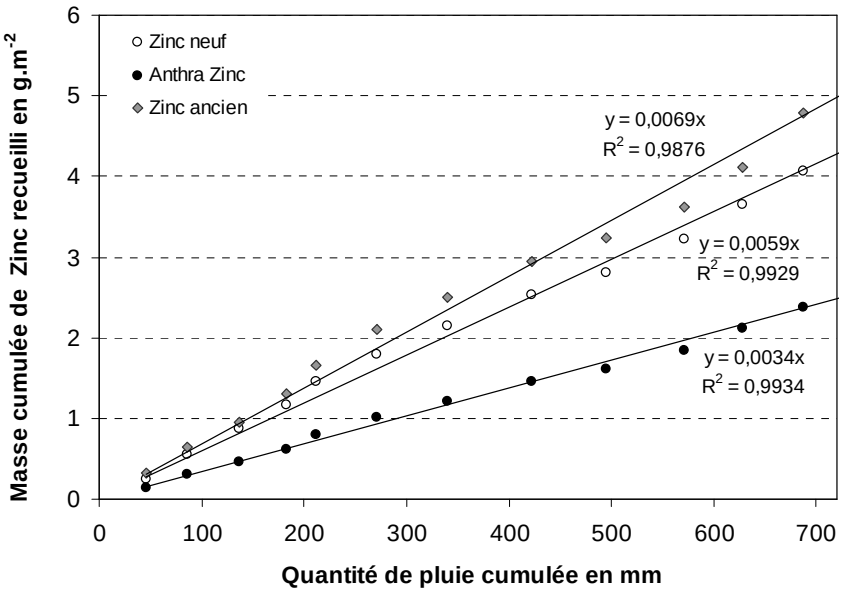


Figure 55 : Quantité cumulée de zinc recueilli dans les eaux de ruissellement pour les trois matériaux en zinc testés en fonction de la hauteur de pluie précipitée

Le Tableau 52 regroupe pour chacun des deux sites et pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre, les pentes des droites obtenues ainsi que les coefficients de corrélation correspondant pour l'évaluation de la masse de métal recueilli dans les eaux de ruissellement, en fonction de la durée d'exposition puis de la hauteur de pluie précipitée.

Tableau 52 : Paramètres de corrélation entre masses de métaux recueillies, durée d'exposition et hauteur de pluie, pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre, et chacun des deux sites

Masse de métal recueillie (en g. m^{-2} ou en g. ml^{-1}*) en fonction de :		Créteil		Champs-sur-Marne	
		Coefficient de régression	R^2	Coefficient de régression	R^2
1. la durée d'exposition (en années)	Zinc Neuf	3,789	0,996	3,395	0,992
	Anthra Zinc	2,190	0,991	2,075	0,995
	Zinc Ancien	4,402	0,991	4,242	0,989
	Plomb Neuf	7,811	0,979	7,880	0,984
	Plomb Ancien	20,951	0,975	11,850	0,979
	Cuivre Neuf *	0,399	0,986	0,336	0,994
	Cuivre Ancien *	0,582	0,991	0,448	0,992
2. la hauteur de pluie précipitée (en mm)	Zinc Neuf	$5,94.10^{-3}$	0,993	$5,02.10^{-3}$	0,991
	Anthra Zinc	$3,44.10^{-3}$	0,993	$3,12.10^{-3}$	0,997
	Zinc Ancien	$6,91.10^{-3}$	0,988	$6,36.10^{-3}$	0,982
	Plomb Neuf	$1,22.10^{-2}$	0,992	$1,18.10^{-2}$	0,992
	Plomb Ancien	$3,30.10^{-2}$	0,984	$1,77.10^{-2}$	0,984
	Cuivre Neuf *	$6,28.10^{-4}$	0,994	$5,05.10^{-4}$	0,996
	Cuivre Ancien *	$9,15.10^{-4}$	0,996	$6,73.10^{-4}$	0,994

Pour tous les matériaux, l'évolution de la masse de métal recueillie est linéaire dans le temps et proportionnelle à la quantité de pluie précipitée. De telles relations ont déjà été mises en évidences pour le zinc et le cuivre par (He *et al.*, 2001a).

Ces relations de proportionnalités sont bien observées dans tous les cas, avec des coefficients de

corrélation toujours supérieurs à 0,9. Dans cette étude, les sites d'exposition présentant des caractéristiques voisines (Tableau 32), les pentes des droites obtenues sont sensiblement égales pour un même matériau d'un site à l'autre, les écarts observés n'excédant généralement pas les 15%.

Les résultats les plus variables concernent les matériaux en plomb ancien, pour lesquels l'entraînement de métal semble nettement plus important à Créteil qu'à Champs. Cela est probablement dû à la manipulation des matériaux qui a réactivé la corrosion et par voie de conséquence le ruissellement : l'installation des maquettes à Créteil ayant nécessité d'avantage de transport et de manipulations qu'à Champs, le plomb ancien exposé à Créteil s'est avéré plus fragilisé et sensible aux conditions d'exposition.

Cependant, dans tous les cas, ces premiers constats confirment que la durée d'exposition et la hauteur de pluie précipitée sont des paramètres pertinents pour l'évaluation des flux de métaux émis par les matériaux à une échelle de temps de l'ordre de l'année. Pour des échelles de temps plus courtes, d'autres paramètres sont à prendre en considération.

IV.2.1.2. Variabilités inter-mensuelles

Les flux de métaux émis mesurés pour chacune des périodes d'exposition ont été exprimés en flux annuels (en g. m^{-2} an^{-1}), permettant des comparaisons d'une période à l'autre ne tenant pas compte de la durée d'exposition.

Dans un premier temps, pour confirmer le lien entre les flux émis et la hauteur de pluie, ces deux types de données ont été superposés sur un même graphe (Figure 56) permettant de visualiser que les évolutions de ces deux types de données sont bien corrélées, même à une échelle de temps plus courte.

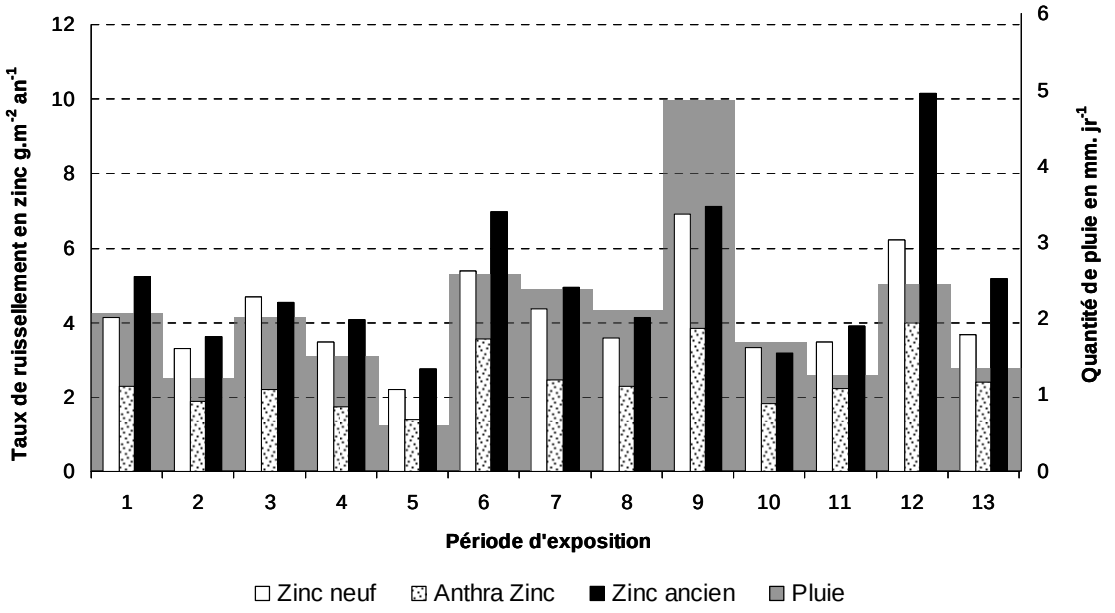


Figure 56 : Taux de ruissellement en zinc des matériaux en zinc, pour chacune des périodes d'exposition en lien avec la hauteur de pluie correspondante, site de Créteil

Les flux métalliques mesurés ont ensuite été représentés en fonction de la durée d'exposition, mettant en évidence de très importantes variations – les flux pouvant varier du simple au triple – au cours du temps (Figure 57, à gauche). Dans la littérature, (He, 2002) rapporte pourtant (pour les matériaux en zinc et en cuivre) une diminution rapide du taux de ruissellement pendant les premiers 100 jours d'exposition (Chapitre 1.2. IV.3.2.), avant d'atteindre un taux de ruissellement stable. Ce phénomène n'est pas retrouvé dans notre cas, quelque soit le site d'exposition, pour aucun des matériaux, y compris si l'on normalise les émissions par mm de pluie (c'est-à-dire lorsque l'on considère les concentrations moyennes en fonction du temps d'exposition). Dans ce dernier cas cependant (Figure 57, à droite), on constate que la ligne de base tend à diminuer, même si des pics sont présents.

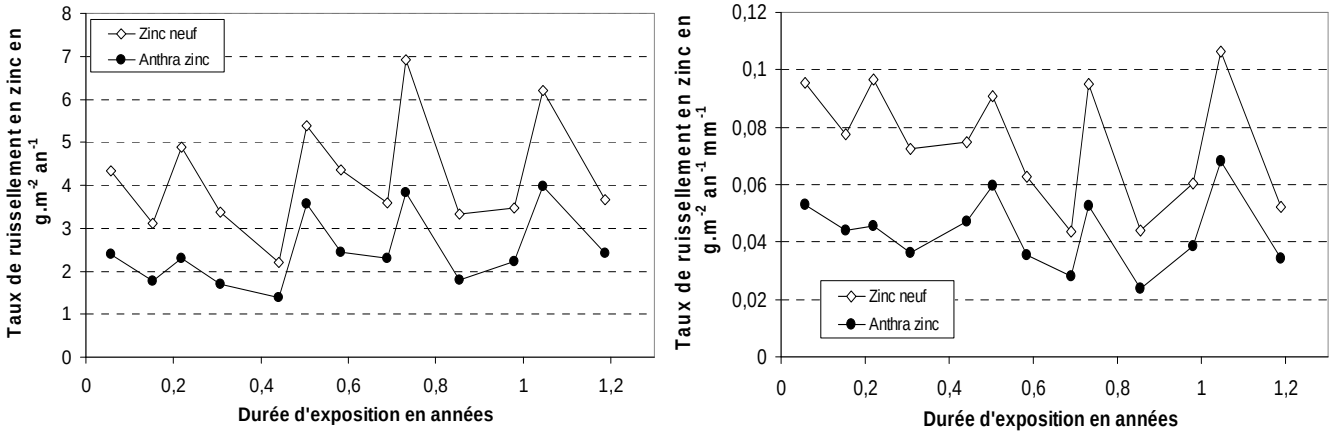


Figure 57 : Evolution des taux de ruissellement en zinc (non normalisés – à gauche ; puis normalisés par rapport à H – à droite) au cours de l'exposition. Cas du zinc neuf et de l'anthra-zinc sur le site de Créteil.

Ce phénomène est constaté pour les 3 familles de matériaux, et sur chacun des deux sites. Les évolutions des concentrations au cours de la période d'exposition sont rapportées en Figure 58 et Figure 59, pour les émissions de Cu et Pb, en fonction du temps et pour chacun des deux sites.

On note que de manière générale, les dynamiques des émissions sont les mêmes pour un matériau donné sur chacun des deux sites.

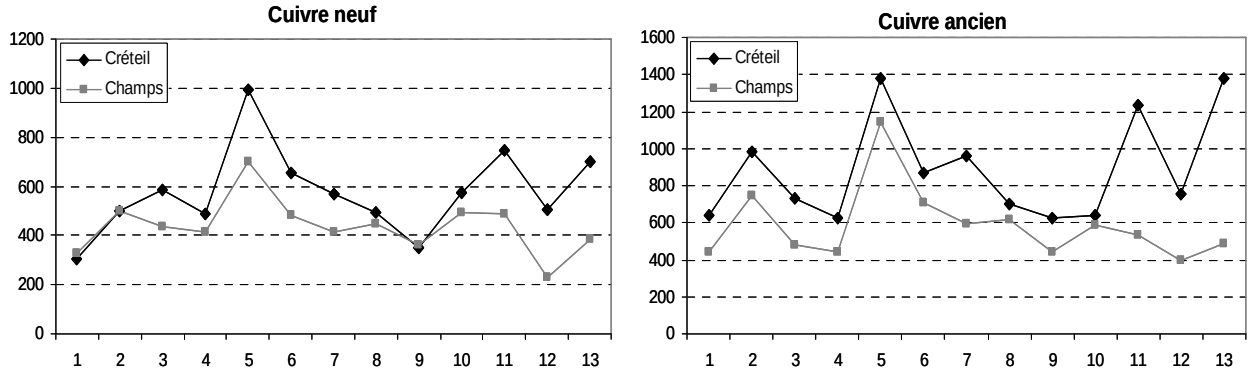


Figure 58 : Evolutions des concentrations (en µg.L^{-1}) de Cu par les matériaux en cuivre sur chacun des deux sites– Cuivre neuf à gauche, Cuivre ancien à droite

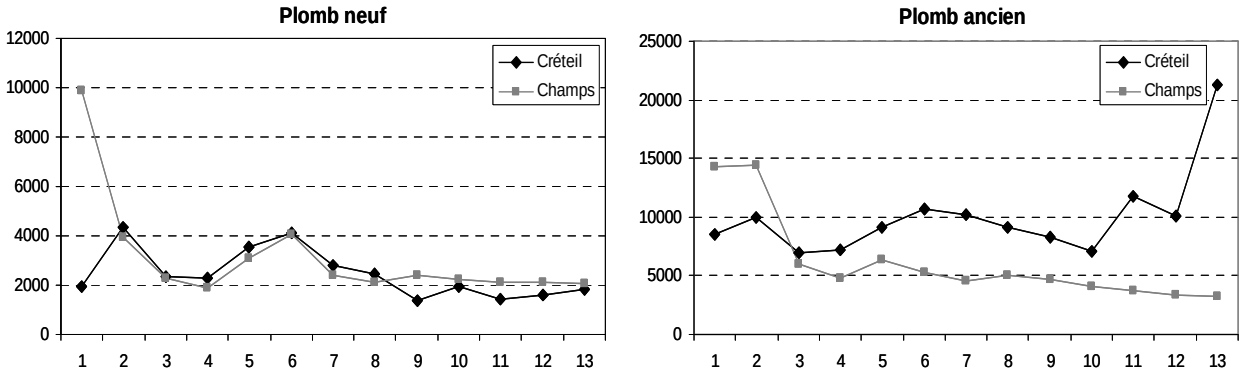


Figure 59 : Evolutions des concentrations de Pb (en µg.L^{-1}) par les matériaux en plomb sur chacun des deux sites – Plomb neuf à gauche, Plomb ancien à droite

Pour le plomb neuf, la concentration mesurée à Champs pour la première période d'exposition est clairement aberrante par rapport à la même période à Créteil et par rapport aux autres valeurs de concentrations mesurées sur ce site pour ce matériau, elle a donc été écartée lors du calcul des flux présentés en II.2.1. et pour les modélisations qui suivent. De la même manière, pour le plomb ancien, les deux premières valeurs n'ont pas été considérées à Champs, ainsi que la dernière valeur mesurée à Créteil. Dans le paragraphe suivant, les calages effectués pour le modèle 3 n'ont pas utilisé ces points.

IV.2.2. Modélisation inter-période des émissions

Considérant les résultats précédents, il parait possible d'estimer les masses métalliques émises par les matériaux à d'autres périodes d'exposition, à partir de seulement quelques caractéristiques d'exposition, notamment la hauteur de pluie et la durée d'exposition.

L'idée est donc de tester différents types de modèles, tous devant être assez simples et nécessiter un minimum de données d'entrée.

Les résultats présentés ici concernent principalement le zinc neuf et l'anthra-zinc, et les données de Créteil. Les résultats obtenus par les différentes modélisations testées pour l'ensemble des matériaux et les deux sites sont rapportés sous forme de tableaux et figures en annexe.

IV.2.2.1. Modèle 1

La première tentative de modélisation réalisée ne tient compte que de la hauteur de pluie précipitée. Il s'agit d'une équation très simple, reliant linéairement pour une période d'exposition i la masse de métal relarguée par unité de surface ($M_{ruiss,\,i}$) et la hauteur de précipitations correspondant (H_i).

$$M_{ruiss.\ i}\left(g.m^{-2}\right) = K_1 \times H_i\ \ (mm) \qquad \text{Equation 15}$$

Les valeurs des K_1 sont celles rapportées dans le Tableau 52, reliant les quantités de métaux émises et la hauteur de pluie.

La Figure 60 représente pour le zinc neuf et l'anthra-zinc les masses de zinc émises mesurées lors du travail expérimental et calculées en utilisant le modèle 1.

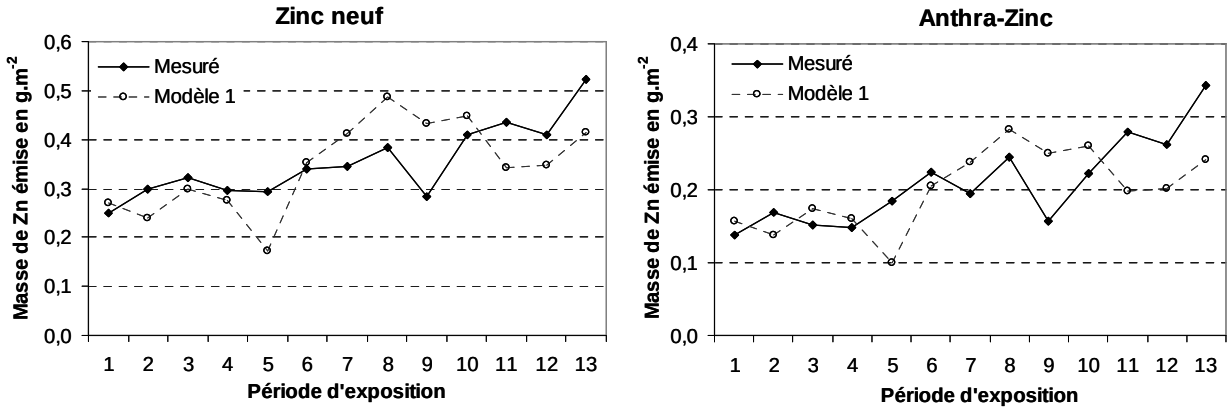


Figure 60 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 1 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil

Il apparaît que ce modèle n'est pas performant pour prédire la masse de métal relarguée pour chaque période, indiquant que la quantité de pluie seule n'est pas suffisante pour expliquer la variabilité des émissions des matériaux à des échelles de temps courtes. On observe notamment que ce type de modélisation ne permet pas de reproduire les cas extrêmes en terme d'écart de pluviométrie : la période 5 peu pluvieuse et la période 9 très pluvieuse.

La hauteur de pluie ne peut donc être utilisée pour modéliser les émissions métalliques qu'à une échelle de temps plus importante (de l'ordre de l'année), pour laquelle les variations globales sont beaucoup moins importantes.

IV.2.2.2. Modèle 2

La hauteur de pluie seule ne suffisant pas à prévoir les émissions des matériaux, la deuxième équation utilisée calcule la masse de métal émise en fonction à la fois de la hauteur d'eau précipitée et de la durée d'exposition (T_i).

$$M_{ruiss.\ i}\left(g.m^{-2}\right) = \left(K_2 \times H_i\left(mm\right)\right) + \left(K_3 \times T_i\ \left(an\right)\right) \qquad \text{Equation 16}$$

Soit encore :

$$F_{ruiss.\ i}\left(g.m^{-2}an^{-1}\right) = K_2 \times \frac{H_i\left(mm\right)}{T_i\ \left(an\right)} + K_3 \qquad \text{Equation 17}$$

Les taux de ruissellement mesurés pour chaque période ont donc été mis en relation avec le flux de pluie précipité correspondant (Figure 61). Seuls les résultats relatifs aux zincs neufs ont été représentés : les points correspondants au matériau ancien étant plus dispersés, la lisibilité du graphe se serait trouvée amoindrie par leur représentation.

Les coefficients K_2 et K_3 sont rapportés dans le Tableau 53, pour l'ensemble des matériaux et chacun des sites.

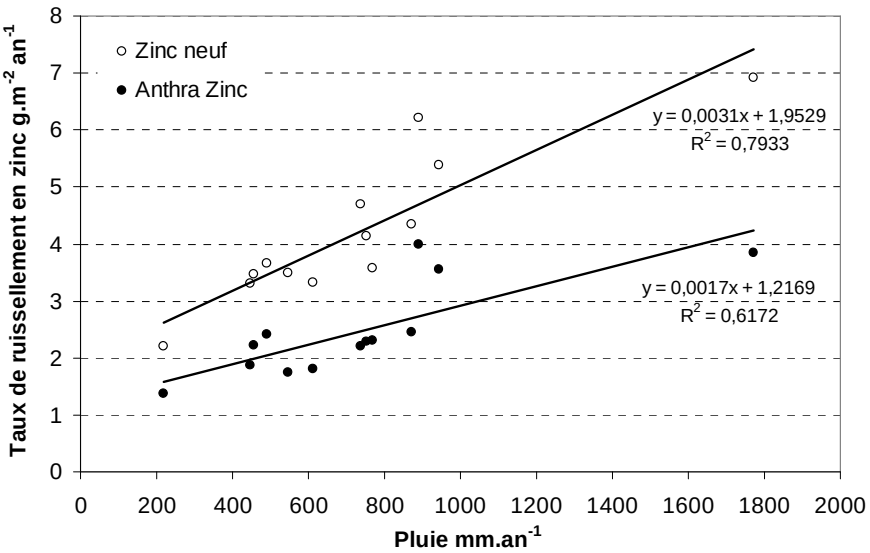


Figure 61 : Taux de ruissellement en zinc en fonction du flux de pluie correspondant. Matériaux neufs en zinc, Créteil.

Pour les matériaux neufs, les résultats obtenus montrent qu'une corrélation existe bien, même si certains points ont tendance à s'écarter de la droite de régression, mettant en évidence que les taux de ruissellement sont influencés par d'autres paramètres, notamment en lien avec l'historique de l'exposition des matériaux et notamment par les caractéristiques de la période d'exposition précédente :

- le point le plus à droite (ayant une abscisse supérieure à 1700 mm.an^{-1}), correspond à la période 9 qui a été très courte et très pluvieuse : un épuisement du stock de produits de corrosion disponibles est observé, le point est sous la droite,
- les deux points entre 800 et 1000 mm.an^{-1} correspondent respectivement aux périodes 6 et 12, qui suivent des périodes plus sèches, occasionnant un lessivage du stock de produits de corrosion formés précédemment : ils sont au dessus de la droite.

Ces points particuliers sont observés pour tous les matériaux sur chacun des deux sites, mettant en évidence que pour modéliser finement les taux de ruissellement sur de courtes périodes, d'autres paramètres que la quantité de pluie précipitée et la durée d'exposition doivent également être pris en compte, comme le TOW et le stock de produits de corrosion disponibles à la fin de la période précédente par exemple.

Tableau 53 : Paramètres de corrélation entre les taux de ruissellement de métaux (en g.m^{-2} an^{-1} ou en g.ml^{-1} an^{-1} (*)) et le flux de pluie correspondant (en mm. an^{-1}) pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre, et chacun des deux sites

Matériau	Créteil		Champs-sur-Marne	
	Equation de la droite	R^2	Equation de la droite	R^2
Zinc Neuf	$3{,}08.10^{-3}x + 1{,}95$	0,793	$3{,}22.10^{-3}x + 1{,}20$	0,802
Anthra Zinc	$1{,}71.10^{-3}x + 1{,}22$	0,617	$2{,}06.10^{-3}x + 0{,}73$	0,778
Zinc Ancien	$3{,}30.10^{-3}x + 2{,}64$	0,383	$3{,}59.10^{-3}x + 1{,}86$	0,642
Plomb Neuf	$6{,}58.10^{-3}x + 3{,}36$	0,343	$1{,}18.10^{-2}x - 0{,}77$	0,967
Plomb Ancien	$3{,}18.10^{-2}x + 1{,}69$	0,852	$1{,}83.10^{-2}x - 0{,}85$	0,876
Cuivre Neuf *	$3{,}36.10^{-4}x + 0{,}20$	0,605	$3{,}40.10^{-4}x + 0{,}10$	0,772
Cuivre Ancien *	$5{,}93.10^{-4}x + 0{,}26$	0,687	$4{,}47.10^{-4}x + 0{,}11$	0,731

D'un site à l'autre, les paramètres de corrélation sont voisins pour un même matériau, excepté pour les plombs pour lesquels les résultats diffèrent un peu, tant pour l'équation de la droite de corrélation que pour la valeur du coefficient R^2. Ces différences au niveau du matériau ancien peuvent être liées aux manipulations subies par ces matériaux lors de leur mise en œuvre : la couche de patine déjà formée a été modifiée, voire craquelée, occasionnant des réactions différentes par la suite (notamment des sensibilités variables à la corrosion en fonction du degré de réactivation de la couche de corrosion), lors de la réexposition.

La Figure 62 représente pour le zinc neuf et l'anthra-zinc les masses de zinc émises mesurées lors du travail expérimental et calculées en utilisant le modèle 2.

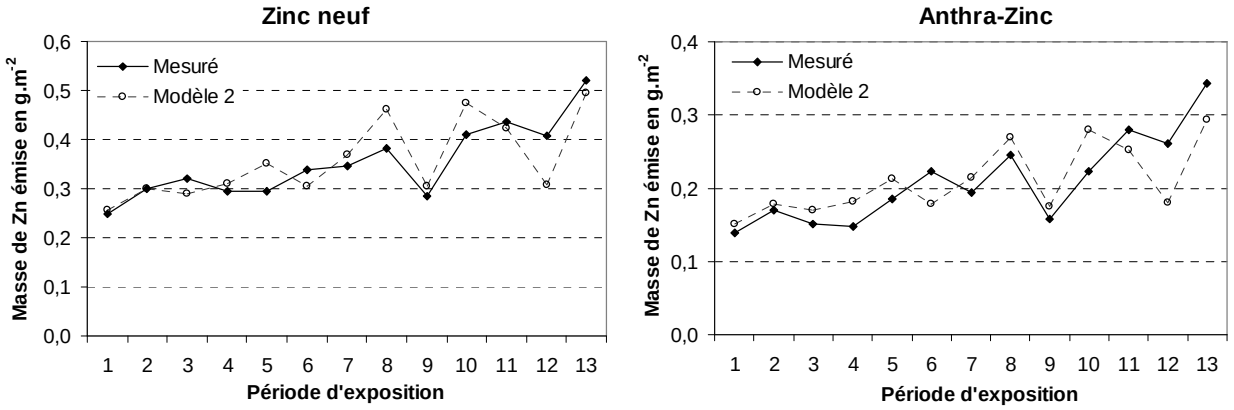


Figure 62 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 2 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil

On note que ce modèle reproduit plus fidèlement les émissions de zinc que le modèle 1, particulièrement en ce qui concerne les périodes 5 et 9 pour lesquels le modèle 1 n'était pas performant. Néanmoins, un décalage est toujours visible entre les valeurs mesurées et calculées. Cet écart est variable en fonction des périodes mais reste modéré avec des écarts maximum allant jusqu'à 21% et 24% respectivement pour les périodes 8 et 12 pour le zinc neuf et jusqu'à 25 et 31% respectivement pour les périodes 10 et 12 pour l'anthra-zinc.

IV.2.2.3. Vers une modélisation plus élaborée

Les résultats des premiers essais de modélisation mettent en évidence que d'autres paramètres doivent être pris en considération pour réaliser une évaluation plus précise des émissions des matériaux à une échelle de quelques semaines.

Notamment, il apparaît que la quantité de produits de corrosion disponible à la surface du matériau avant une pluie ou au début d'une nouvelle période d'exposition est une donnée fondamentale, qui dépend entièrement de l'historique météorologique vécu par le matériau. En effet, les produits de corrosion s'accumulant par temps sec, ces produits seront plus nombreux après une longue période sèche qu'après une période pluvieuse, impliquant des niveaux d'émissions très variables. C'est ce phénomène

qui explique que lors de la période 9, très pluvieuse, peu de produits de corrosion ont été lessivés malgré l'importante hauteur de pluie précipitée ; à l'inverse, la période 5 peu pluvieuse a permis de lessiver autant de métal que lors des périodes précédente et suivante, en dépit de la faible quantité de pluie reçue par le matériau.

Le troisième type de modèle testé s'efforce donc de tenir compte de cette masse initiale de produits de corrosion disponible à la surface du matériau au début de la période d'exposition.

Ce modèle a été adapté d'une modélisation existante de ruissellement de chaussée (Sartor *et al.*, 1972), basée sur une hypothèse d'accumulation / lessivage.

Ainsi, une masse de produits de corrosion disponibles ($M_{disp,i}$) est calculée pour chaque période en sommant d'une part une masse initiale ($M_{ini,\ i-1}$) présente résultant de la période d'exposition précédente (la masse initiale correspondant au tout début de l'exposition $M_{ini,\ 0}$ devra être calée par le modèle), et d'autre part une masse de produit de corrosion accumulée ($M_{acc,\ i}$) au cours de la période d'exposition i considérée. Cette $M_{acc,\ i}$ est considérée comme étant proportionnelle à la durée d'exposition T_i, via une constante d'accumulation K_{acc} qui devra elle aussi être calée.

Le modèle en lui-même est exponentiel et inclus d'autres paramètres à caler : une constante de dissolution K_{diss}, et une constante α permettant de calibrer la vitesse de dissolution.

L'ensemble des paramètres est ajusté en utilisant la méthode des moindres carrés.

Les deux équations suivantes détaillent les expressions de $M_{disp,i}$ et du modèle permettant d'évaluer $M_{ruiss,i}$.

$$M_{disp,i} = M_{acc,i} + M_{ini,i-1} = \left(K_{acc.} \times T_i\right) + M_{ini,i-1} \qquad \text{Equation 18}$$

$$M_{ruiss,i} = M_{disp,i} \times \left(1 - \exp^{\left(-K_{diss}.H_i^{\alpha}\right)}\right) \qquad \text{Equation 19}$$

La Figure 63 représente pour le zinc neuf et l'anthra-zinc les masses de zinc émises mesurées lors du travail expérimental et calculées en utilisant le modèle 3.

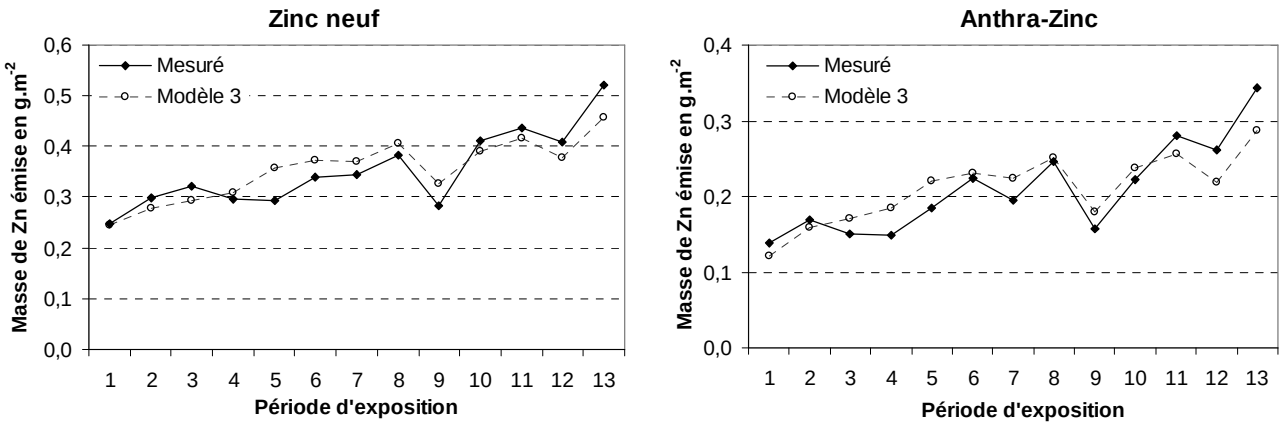


Figure 63 : Représentations des masses de zinc émises mesurées expérimentalement (en noir) et évaluées par le modèle 3 (en blanc), pour le zinc neuf (à gauche) et l'anthra-zinc (à droite), données de Créteil

Ce modèle reproduit bien la dynamique observée et les valeurs mesurées expérimentalement, même si

dans ce cas encore, quelques écarts persistent.

Le Tableau 54 rapporte les valeurs des paramètres d'ajustement du modèle, pour les matériaux en zinc, plomb et cuivre exposés à Créteil[18]. Il s'agit ici de résultats de calage qu'il faudrait valider sur d'autres séries de données.

Tableau 54 : Paramètres d'ajustement du modèle 3, pour tous les matériaux, données de Créteil

	K_{acc} (mg. jr^{-1})	K_{diss} (mg. mm^{-1})	$M_{ini,\ 0}$ (mg. m^{-2})	α
Zinc neuf	11,6	0,165	596	0,19
Anthra Zinc	6,8	0,173	158	0,28
Zinc ancien	12,1	0,062	232	0,71
Plomb neuf	17	0,011	1930	1,49
Plomb ancien	92	0,010	16063	0,51
Cuivre neuf	1,2	0,082	6	0,52
Cuivre ancien	1,9	0,074	32	0,50

Ces paramètres et leurs valeurs selon le matériau considéré sont cohérents avec ce que l'on sait des matériaux :

- les valeurs des K_{acc} sont variables en fonction de la sensibilité du matériau à la corrosion : ainsi la constante d'accumulation du zinc ancien est supérieure à celle de son homologue neuf, elle-même supérieure à celle de l'anthra-zinc. Cette observation peut être généralisée à toutes les familles de matériaux,
- de la même manière, on observe que la masse initiale de produits de corrosion disponibles est d'autant plus grande que le matériau est sensible à la corrosion,
- les K_{diss} et α, liées au site d'exposition, sont globalement du même ordre de grandeur par famille de matériau.

On note le cas particulier du zinc ancien, pour lequel les paramètres de calage sont un peu atypiques (K_{diss} et α très différents des autres matériaux en zinc et M_{ini} plus faible que celle du matériau neuf), probablement en lien avec le « vécu » du matériau.

Cependant, même si la modélisation réalisée donne des résultats satisfaisants, celle-ci n'est pas parfaite, notamment quant à la façon dont elle appréhende la phénoménologie du ruissellement. En effet, l'estimation de la masse de produits de corrosion disponible $M_{disp,\ i}$, telle qu'elle est réalisée, suppose que la formation de ces produits de corrosion est parfaitement linéaire dans le temps alors qu'ils se forment au gré des alternances entre temps sec et temps humide (en fonction du TOW), ce qui n'est pas pris en compte par le modèle. D'autre part, le modèle ne tient pas compte du fait que différents évènements pluvieux ont lieu au cours d'une même période d'exposition : tout est modélisé comme si l'accumulation des produits de corrosion se produisait en début de période et le lessivage à la fin de la période.

Pour améliorer ce modèle, on pourrait donc envisager d'utiliser le TOW au lieu du temps d'exposition total, et d'appliquer le modèle à l'échelle de l'évènement, permettant ainsi de tenir compte de la fréquence des pluies.

[18] Les valeurs des paramètres d'ajustement de ce modèle pour les données de Champs sont rapportées et commentées en annexe.

IV.2.3. Comparaison des performances des modèles

IV.2.3.1. Comment comparer les modèles ?

Pour comparer les modèles les uns par rapports aux autres et identifier les éléments et matériaux pour lesquels ils donnent les meilleurs résultats, le critère de Nash a été retenu.

Ce critère mesure la part de variance entre les données expliquée par le modèle et peut varier de -∞ à 1. Une valeur supérieure à 0,7 est généralement considérée comme satisfaisante, la valeur optimale étant 1 (Nash *et al.*, 1970).

Le critère de Nash (NS) se définit par la formule suivante :

$$NS = 1 - \frac{\sum_{t=1}^{t=N} \left(X_{sim}(t) - X_{obs}(t)\right)^2}{\sum_{t=1}^{t=N} \left(X_{obs}(t) - \overline{X}_{obs}(t)\right)^2} \qquad \text{Equation 20}$$

Avec :

N : le nombre total de valeurs calculées et observées, 13 dans notre cas,

X_{obs} : la variable observée, soit $M_{ruiss,i}$ mesurée expérimentalement,

X_{sim} : la variable estimée par le modèle, soit $M_{ruiss,i}$ calculée par le modèle,

$\overline{X}_{obs}$: la moyenne sur N valeurs des variables observées.

Le numérateur correspond à la somme du carré des erreurs commises par le modèle, valeurs que l'on cherche à minimiser lorsque l'on utilise la méthode de la somme des moindres carrés.

Le dénominateur quant à lui permet de prendre en compte la variance des $M_{ruiss,i}$ mesurées expérimentalement, de normaliser la somme des moindres carrés et ainsi de pouvoir comparer les performances des modèles entre elles, quel que soit le matériau ou le site d'exposition.

IV.2.3.2. Comparaison des résultats des 3 modèles

Ce critère de Nash a été calculé pour tous les modèles testés, et chacun des matériaux sur les 2 sites (Tableau 55).

Tableau 55 : Critères de Nash pour les 3 modèles et l'ensemble des matériaux, sur les 2 sites

		Zn neuf	Ant-Zn	Zn ancien	Pb neuf	Pb ancien	Cu neuf	Cu ancien
Créteil	Modèle 1	-0,187	0,025	-0,136	-0,254	0,519	0,241	0,119
	Modèle 2	0,600	0,570	0,482	0,216	0,525	0,624	0,463
	Modèle 3	0,779	0,759	0,759	0,589	0,719	0,891	0,612
Champs	Modèle 1	0,037	0,352	-0,320	-0,268	0,953	-0,138	-0,581
	Modèle 2	0,275	0,654	0,213	0,383	0,959	0,387	0,429
	Modèle 3	0,701	0,949	0,502	0,728	0,992	0,460	0,506

Les valeurs calculées ont été classées en fonction de leur caractère satisfaisant : en vert, celles correspondant aux modélisations satisfaisantes selon le critère de Nash ; en jaune, les modélisations ayant un critère de Nash compris entre 0,5 et 0,6, les autres correspondent aux modélisations considérées comme non satisfaisantes au regard du critère choisi.

Dans tous les cas, les performances des modèles vont croissant du modèle 1 vers le modèle 3, ce dernier permettant de prédire plus précisément les émissions des matériaux.

En effet, le modèle 1 ne donne pas de résultats satisfaisants excepté pour le plomb ancien, pour les deux sites expérimentaux.

Le modèle 2 permet d'obtenir de meilleurs résultats, même si ces performances ne sont pas les mêmes d'un site à l'autre pour un même matériau : pour les matériaux neufs en zinc par exemple, les critères de Nash calculés permettent de conclure à une modélisation correcte pour le site de Créteil alors que les données de Champs ne sont pas prédites avec autant de précision, surtout pour le zinc naturel. Le même phénomène est observé pour les matériaux en cuivre.

Enfin, c'est le modèle 3 qui permet d'avoir le meilleur niveau de prédiction des émissions métalliques pour le plus de matériaux, sur chacun des deux sites.

Pour les matériaux en zinc, les émissions des matériaux neufs sont plus faciles à modéliser que celles des matériaux anciens, ce qui est probablement lié à la plus faible stabilité de ces matériaux, dont la couche de corrosion a pu être fragilisée et réactivée par la réalisation des maquettes.

Concernant les prédictions des émissions de cuivre, les résultats observés sont variables d'un site à l'autre, avec des performances globalement meilleures à Créteil, notamment pour le cuivre neuf.

Enfin, les matériaux en plomb sont à considérer avec précautions, les résultats obtenus en terme de modélisation étant très variables : pour le plomb neuf, les émissions ne sont correctement modélisées que par le modèle 3 à Champs ; tandis que sur ce même site les émissions sont très bien prédites par les 3 modèles pour le matériau ancien. Ces différences de comportement peuvent être liées au fait que classiquement, le plomb est entraîné dans le ruissellement par abrasion / érosion des produits de corrosion, et non pas par dissolution comme c'est le cas pour le zinc et le cuivre.

IV.2.4. Conclusions

Les essais de modélisation menés dans le cadre de ce travail montrent que l'estimation des émissions métalliques par les matériaux est possible et ce à différentes échelles de temps.

A l'échelle annuelle, ces émissions sont corrélées de façon linéaire à la hauteur de pluie précipitée, permettant une évaluation rapide des flux annuels émis. Cette relation a été observée pour tous les matériaux et sur chacun des sites d'exposition étudiés. La constante reliant les deux grandeurs est fonction du site (et de son niveau de corrosivité) et du matériau en lui-même à travers sa plus ou moins grande sensibilité à la corrosion atmosphérique.

A des échelles de temps plus courtes, une modélisation des émissions a été développée, permettant de prédire les masses de métal relarguées en fonction de la hauteur de pluie et de la durée d'exposition et en tenant compte de l'historique à court terme des précipitations vue par le matériau (qui influe sur la quantité de produits de corrosion disponibles en surface). Cette modélisation présente des résultats plus ou moins fiables en fonction du matériau, les phénomènes de ruissellement pouvant varier (dissolution de

produits de corrosion pour le zinc et le cuivre, érosion des particules de patine du plomb). Pour le zinc, ces données feront l'objet d'une validation sur d'autres séries de données, dans le chapitre 3.2.

V. Analyse microscopique des matériaux

Un travail exploratoire d'observation et de caractérisation des surfaces des matériaux, avant et après leur exposition a été effectué, en collaboration avec M^{me} Annick Texier, du LRMH, qui a mis à notre disposition son expérience en matériaux et les outils nécessaires à un tel travail.

Les objectifs d'un tel travail sont multiples, le plus important étant de chercher à faire le lien entre les espèces métalliques retrouvées dans les eaux de ruissellement et la composition initiale du matériau d'une part et sa dégradation progressive au cours de l'exposition d'autre part.

Les matériaux étudiés ont donc fait l'objet d'observations, sur des échantillons recueillis avant exposition, puis sur des morceaux de matériaux recueillis sur le site de Créteil après exposition, lors du démontage des bancs d'essais.

La stratégie d'observation a été décrite dans le chapitre 2.2 (III.1.). Elle repose sur des observations de plus en plus fines, afin de caractériser les surfaces des matériaux et d'essayer de comprendre comment les matériaux ont été altérés durant leur exposition.

Dans tous les cas, la partie des maquettes qui a été observée est la languette présente en bas de panneau, pour guider l'eau vers le bidon. Ce morceau de matériau est le plus sollicité du panneau, il est en contact avec l'ensemble des eaux de ruissellement, il est donc théoriquement relativement altéré.

Malheureusement, tous les matériaux n'ont pas pu être observés, faute de temps, mais aussi en raison de limites techniques.

V.1. Analyse élémentaire de la composition des surfaces de matériaux

Cette première analyse, réalisée en spectrométrie de fluorescence X vise à déterminer les éléments présents dans les alliages des matériaux testés, le but étant de réussir à faire le lien entre la composition des matériaux et les espèces métalliques présentes dans les eaux de ruissellement, afin de discriminer les espèces issues effectivement du matériau de celles liées aux dépôts atmosphériques lors de l'exposition des matériaux.

Cet outil permet d'analyser la surface des matériaux, mais aussi d'aller un petit peu plus en profondeur dans le matériau, du fait de la tension appliquée. D'autre part, le volume d'échantillon analysé étant relativement important, des espèces présentes en assez petite quantité peuvent être détectées (dans la limite des seuils de détection).

Des spectres ont été effectués pour l'ensemble des matériaux testés, avant exposition, mettant en évidence les espèces présentes dans le matériau. Le spectre obtenu pour l'anthra-zinc est donné en Figure 64 à titre d'exemple.

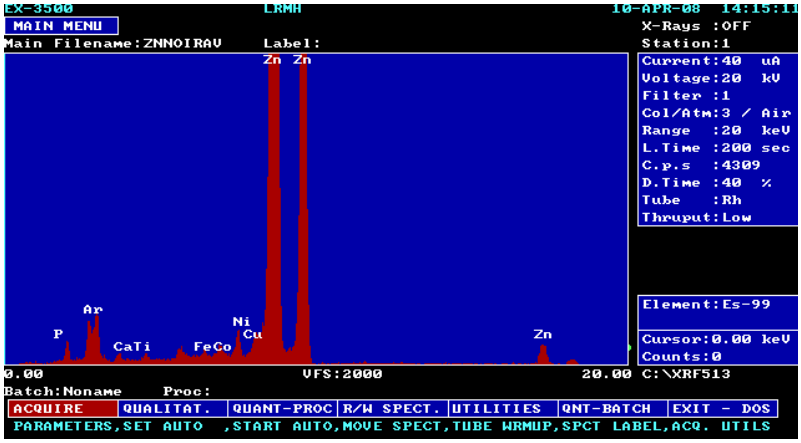


Figure 64 : Spectre de fluorescence X obtenu pour l'anthra-zinc

Le Tableau 56 met en relation les éléments retrouvés dans le ruissellement et ceux détectés en fluorescence X.

Tableau 56 : Espèces métalliques quantifiées dans le ruissellement (x) et espèces métalliques détectées en fluorescence X (o)

	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Zinc neuf	x	x		o		o	x o		x		x		x o	x o
Zinc Anthra	x	x		o	x	o	x o		x	x o	x		x o	x o
Zinc ancien	x o	x	x		x	x o	x o	x	x		x o	x	x o	x o
Plomb neuf	x	x				x o	x o		x		x o	x	x o	x o
Plomb ancien	x	x	x	x o		x o	x o	x	x	x o	x o	x	x o	x o
Acier Galva	x	x			x		x o		x		x		x o	x o
Acier Prépeint	x	x				x	x o		x		x	x	x o	x o
Acier Inox	x	x			x o	x	x o			x o			x	
Aluminium	x o	x			x o	x o	x o		x		x		x	
Aluminium prépeint	x o	x				x o	x o		x			x		x
Cuivre neuf	x	x			x o	x o	x o		x		x	x	x o	x
Cuivre ancien	x	x			x o	x o	x o		x		x o	x	x o	x

En plus de ces éléments qui ont fait l'objet d'analyses dans les eaux de ruissellement, la fluorescence X a mis en évidence pour certains matériaux la présence de calcium (inox, galva, plombs, zinc ancien, cuivres), silicium (plombs, cuivre ancien, zinc ancien) et potassium (zinc ancien, cuivre ancien), éléments terrigènes largement présents dans tout type d'atmosphère.

Le tableau ci-dessus met en évidence plusieurs choses :

- certaines espèces retrouvées dans les eaux de ruissellement recueillies ne sont pas issues des matériaux exposés : par exemple, le manganèse et le baryum ne sont présents dans aucun alliage alors qu'il est retrouvé dans presque tous les échantillons de ruissellement,
- certaines espèces détectées en fluorescence X dans l'alliage ne sont pas emportées dans les ruissellements : c'est le cas du cobalt et du cuivre présents dans les alliages de zinc neuf et d'anthra-zinc,
- certaines espèces dont on est sûr de la présence dans l'alliage ne sont pas détectées en fluorescence X, c'est la cas par exemple du cadmium dans le zinc ancien ; ceci est probablement du au fait que la quantité de cadmium présente est trop faible pour être

détectée, ou encore que cet élément est masqué par d'autres éléments présents en quantités plus importantes : des interférences avec les raies du calcium et du potassium sont possibles,

- enfin, un certain nombre d'espèces sont retrouvées à la fois par la fluorescence X et dans les ruissellements, impliquant que leur présence dans les eaux de ruissellement est imputable (au moins partiellement) au matériau, une fraction de ces éléments pouvant aussi avoir une origine atmosphérique,
- de manière générale, les éléments détectés figurent dans la liste de composition des matériaux exposés (Chapitre 1.2. I.3.1).

L'analyse des matériaux en fluorescence X permet donc d'identifier les espèces retrouvées dans les eaux de ruissellement qui peuvent être issues des matériaux testés du fait de leur présence dans les alliages. Néanmoins, cette technique n'étant pas quantitative, il n'est pas possible d'estimer la fraction effectivement issue du matériau de celle liée aux dépôts atmosphériques : on ne peut pas avoir la composition quantitative des alliages étudiés, seule l'information concernant la présence – ou l'absence – des éléments dans l'alliage est accessible.

Le fait que de nombreuses espèces soient présentes dans les ruissellements sans avoir été détectées dans les matériaux conduit à la conclusion que les apports atmosphériques lessivés de la surface des matériaux sont assez important, laissant supposer un empoussièrement. Cet empoussièrement pourra être mis en évidence par les autres observations des matériaux, notamment les mesures de couleur, de rugosité et les observations microscopiques.

V.2. Evolution des surfaces des matériaux induite par l'exposition

L'observation de la couleur et de la rugosité des matériaux, avant et après l'exposition permet de poser des hypothèses sur l'influence de l'exposition sur l'état des surfaces des matériaux. Ces hypothèses devront bien sûr être étayées lors de la suite des observations.

V.2.1. Couleur

L'observation de la couleur, préliminaire à tout traitement de dépoussiérage ou tout autre traitement des matériaux a pour but de comparer les aspects des matériaux, avant et après leur exposition. La couleur permet notamment d'avoir une première indication de l'empoussièrement des matériaux, qui peut avoir un impact sur la corrosion.

L'observation à l'œil nu (Figure 65) conduit dans un premier temps à constater que tous les matériaux ont changé de couleur et d'aspect, ils ont notamment tous perdu en brillance ce qui peut être dû à une oxydation du métal ou à un empoussièrement des surfaces des matériaux.

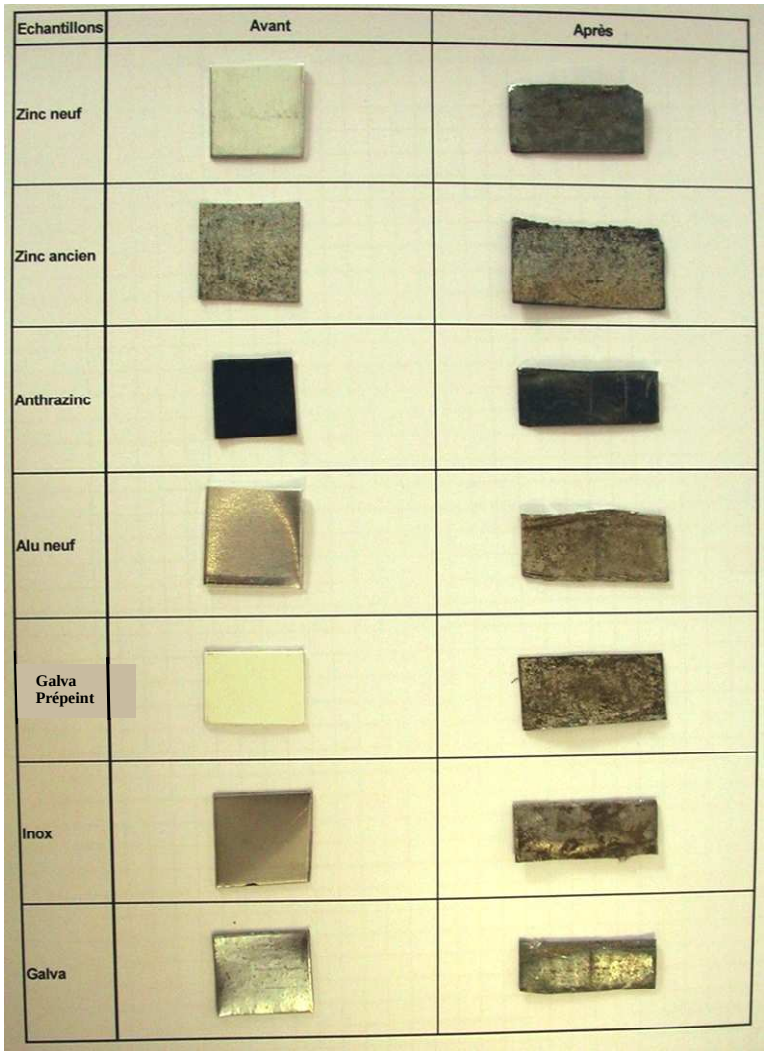


Figure 65 : Aspects des surfaces des matériaux : comparaison entre avant et après exposition

Les modifications de couleurs observées à l'œil nu sont confirmées par la mesure de la couleur des matériaux. Les différences de couleur observées entre les matériaux avant et après l'exposition sont rapportées dans le Tableau 57.

Ces variations sont exprimées sur les 3 critères du référentiel choisi – L*a*b, L représentant la Luminance et a et b la chrominance – par le critère global dE calculé selon la formule suivante :

$$dE = \sqrt{da^2 + db^2 + dL^2}$$ Equation 21

Plus la valeur de dE est importante, plus la différence de couleur observée est grande.

Tableau 57 : Variations de couleurs des matériaux pendant leur exposition

Matériau	dE	da	db	dL
Zinc neuf	12,63	-0,09	2,43	-12,39
Anthra-Zinc	2,71	0,05	-0,42	2,68
Zinc ancien	2,95	-0,51	-2,57	1,35
Aluminium	3,34	-0,01	1,53	-2,97
Acier inox	4,06	-0,07	0,19	4,05
Acier Galva	1,33	-0,69	0,85	-0,75
Acier Galva prépeint	12,31	0,49	4,04	-11,62

Ce sont donc le zinc neuf et l'acier galvanisé prépeint qui présentent les plus grandes modifications de couleurs, les deux ayant perdu principalement en luminance : le zinc en raison de la perte de brillance (qui peut être caractéristique d'un début d'oxydation de la surface), l'acier prépeint en raison de l'opacification de sa surface – la peinture blanche n'est presque plus visible après l'exposition – ce qui est probablement dû davantage à un empoussièrement de la surface.

Les autres matériaux ont également vu leurs couleurs modifiées lors de l'exposition, mais dans une moindre mesure.

V.2.2. Rugosité

L'observation de la rugosité permet d'appréhender l'état de la surface des matériaux, et d'estimer son évolution. Une rugosité qui augmente traduit le développement d'aspérités à la surface qui peuvent correspondre au développement de produits de corrosion ou au dépôt de poussières à la surface des matériaux. La Figure 66 rapporte les évolutions de la rugosité moyenne mesurée sur les différents matériaux, avant et après l'exposition. Les matériaux en plomb, ainsi que le zinc ancien ne sont pas représentés, leurs rugosités étant trop importantes pour être mesurables par l'appareil.

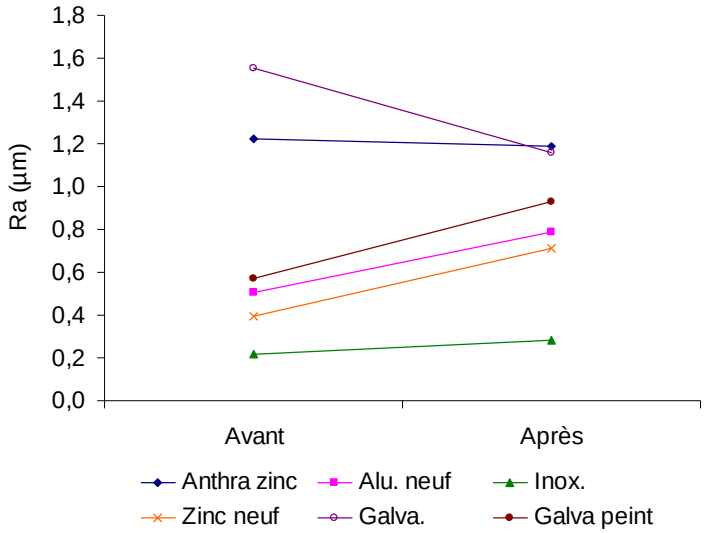


Figure 66 : Evolutions de la rugosité des matériaux pendant leur exposition

Les rugosités moyennes initiales des matériaux sont assez variables, les matériaux ayant subi un traitement de surface (acier galvanisé et anthra-zinc) présentant les surfaces les plus rugueuses. La rugosité de ces matériaux a une évolution différente de celle des autres, elle diminue pour l'acier galvanisé et reste globalement stable pour l'anthra-zinc.

Pour les autres matériaux, la rugosité initiale est plus faible (d'au moins un facteur 2) et augmente au cours de l'exposition. Les variations concernant le zinc neuf, l'aluminium et l'acier galvanisé prépeint sont très similaires, les évolutions observées étant parallèles. Pour l'acier inoxydable, la rugosité moyenne initiale est plus faible que celle des autres matériaux et n'évolue que peu au cours de l'exposition.

On note ici qu'une rugosité importante peut conduire à un piégeage privilégié à la fois de l'eau de

ruissellement, pouvant occasionner des temps de mouillage plus longs et donc une corrosion plus rapide ; et des particules atmosphériques qui peuvent être entraînées dans les eaux de ruissellement et dont la présence peut être abusivement imputée aux matériaux, comme cela a été abordé précédemment.

V.3. Observations plus fines des surfaces

A la lumière des résultats obtenus, tant au niveau de la comparaison entre les éléments détectés en fluorescence X et ceux quantifiés dans les eaux de ruissellement, que par l'observation de la couleur et de la rugosité des matériaux, la présence de poussières à la surface des matériaux est suspectée. Le meilleur moyen de confirmer cette hypothèse est de chercher à observer et à caractériser ces poussières, en utilisant des outils de microscopie.

V.3.1. Microscopie optique

V.3.1.1. Observation des surfaces

Dans un premier temps, des observations des matériaux ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique. Ces observations ont été faites sur les matériaux avant et après exposition. Les échantillons ayant été exposés ont été observés directement, mais aussi après avoir subi un léger nettoyage avec un coton-tige imbibé d'eau déminéralisée.

Les modifications de surface opérées lors de l'exposition sont bien visibles au microscope, comme en attestent les Figure 67, Figure 68 et Figure 69 représentant respectivement pour le zinc naturel, l'anthra zinc et l'acier galvanisé prépeint, les évolutions avant et après exposition (à gauche) et les différences entre les surfaces nettoyées et non nettoyées après exposition (à droite).

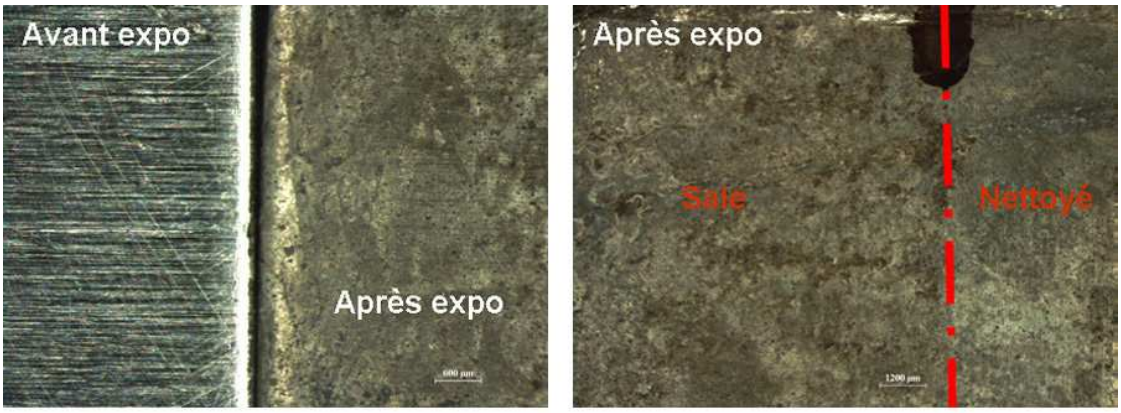


Figure 67 : Zinc naturel. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8)

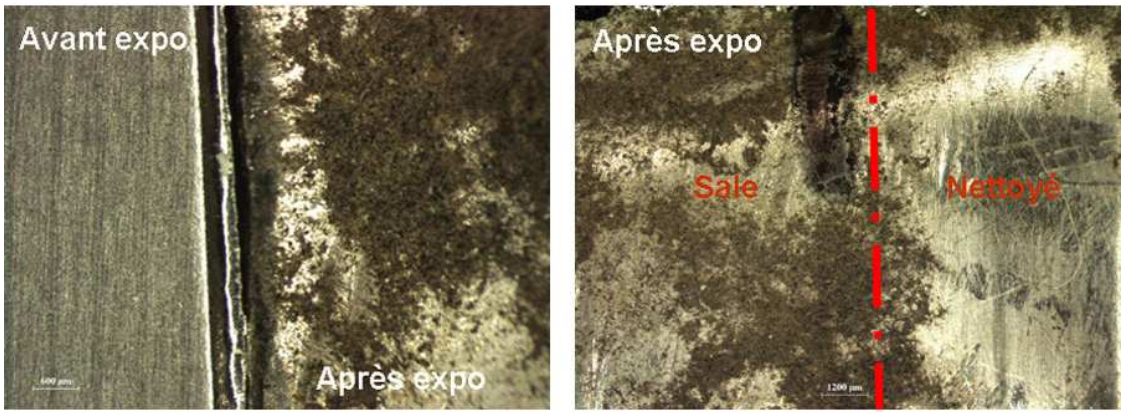


Figure 68 : Acier inoxydable. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8)

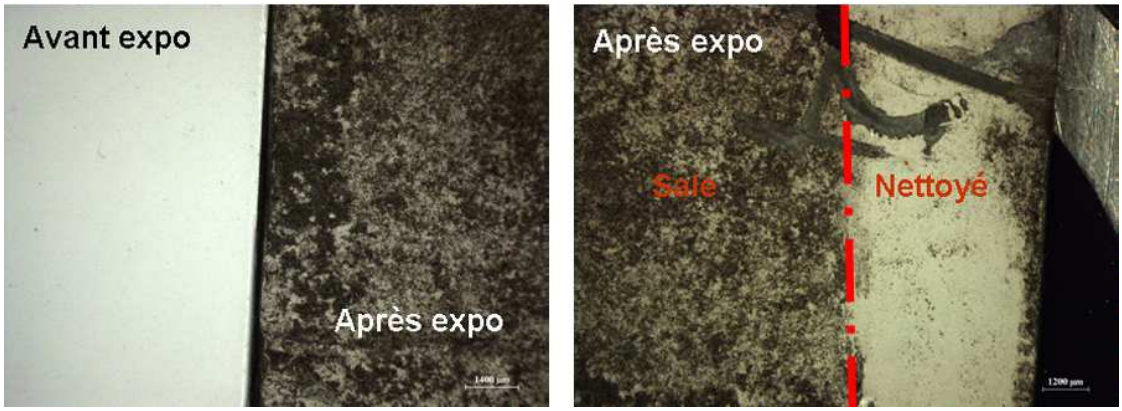


Figure 69 : Acier galvanisé prépeint. A gauche : avant et après exposition (x20). A droite : après exposition, avant et après nettoyage (x8)

Pour ces trois matériaux montrés à titre d'exemples, les différences observées entre le début et la fin de l'exposition sont manifestes : le zinc naturel et l'acier inoxydable ont complètement perdu leur brillance initiale, les traces de laminage ne sont plus visibles après l'exposition, camouflées derrière une couche noirâtre qui s'estompe un peu après le nettoyage du matériau. C'est sur l'acier galvanisé prépeint que les différences sont les plus importantes : la couleur blanche de la peinture n'est plus du tout visible après l'exposition si on ne nettoie pas la surface.

Ces observations sont valables pour l'ensemble des matériaux, excepté pour le zinc ancien pour lequel peu de différences d'aspects sont observées entre le début et la fin de l'exposition, ce qui est probablement lié au fait que le matériau est déjà altéré et sali par son exposition antérieure.

Le fait que la couche noirâtre observée disparaisse partiellement après un nettoyage léger au coton tige imbibé d'eau appuie l'hypothèse d'un empoussièrement à la surface des matériaux. En effet, des produits de corrosion fixés sur le matériau ne s'enlèveraient pas aussi facilement. Néanmoins, des produits de corrosion peuvent être également présents en plus des poussières observées, ce qui expliquerait que les matériaux ne retrouvent pas leur aspect initial après nettoyage.

V.3.1.2. Observation des coupes

L'observation des matériaux en coupe au microscope optique permet également de mettre en évidence

des modifications de surface. En effet, avant exposition, les surfaces des matériaux sont parfaitement lisses, alors qu'à l'issue de l'exposition des aspérités sont apparues.

Les coupes du zinc neuf sont représentées Figure 70, avant et après exposition. Celles de l'acier inoxydable et de l'acier galvanisé prépeint après exposition sont rapportées en Figure 71, respectivement à gauche et à droite.

On note également que sur la coupe de l'acier galvanisé prépeint, les différentes couches de traitement de surface sont bien visibles : le cœur du matériau en acier, la couche de galvanisation et la couche de peinture.

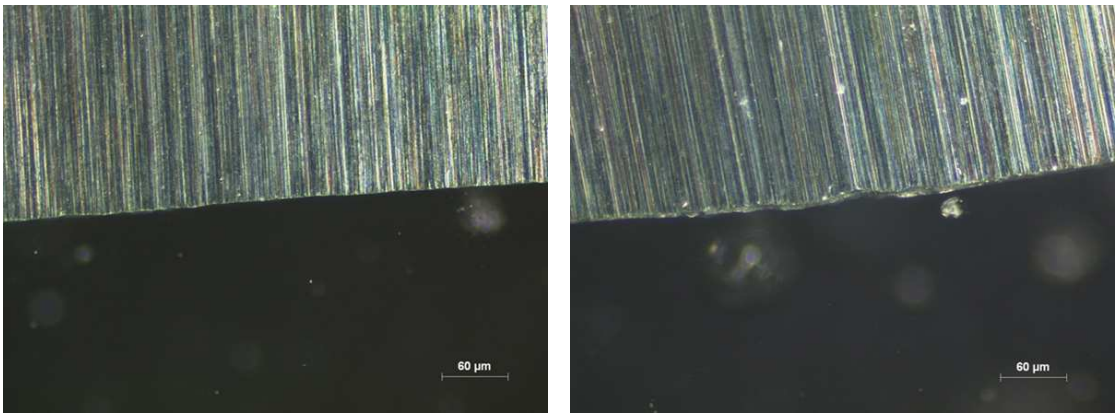


Figure 70 : Zinc neuf, coupes observées en microscopie optique, avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite)

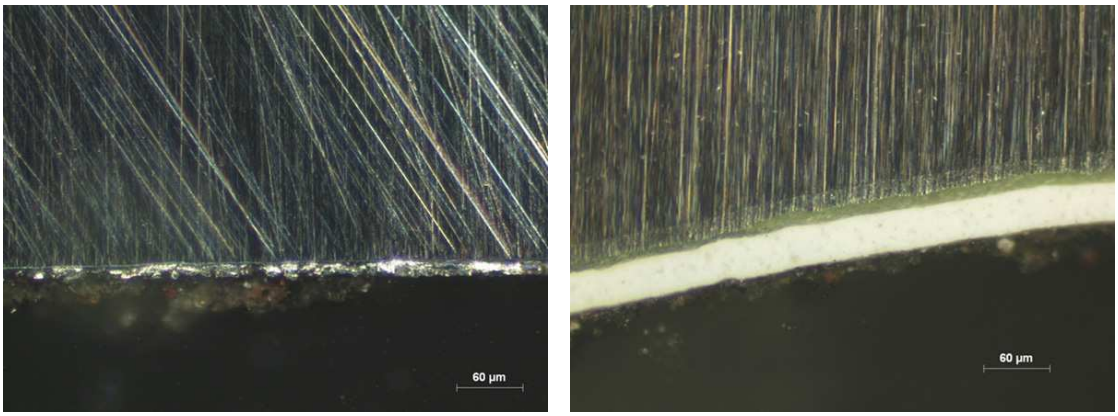


Figure 71 : Après exposition : coupe d'acier inoxydable (à gauche), coupe d'acier galvanisé prépeint (à droite)

V.3.2. Microscopie à balayage et analyse EDS

Afin de mieux caractériser les différences de surfaces survenues sur les matériaux au cours de l'exposition, des observations au microscope électronique ont également été réalisées, couplées à une analyse élémentaire aux rayons X.

Cette analyse est un peu différente de celle réalisée préalablement en fluorescence X, mais en constitue un bon complément. En effet, l'analyse ne concerne cette fois que la surface, certains éléments présents plus en profondeur dans le matériau ne pourront donc pas être vus. D'autre part, la tension appliquée est plus faible et le volume analysé également, ce qui conduit potentiellement à détecter un peu moins

d'éléments que la fluorescence X. En contrepartie, certains éléments légers (Ca, C, O, …), mal détectés en florescence X, sont bien visibles en EDS du fait que l'analyse soit réalisée sous vide.

Les observations sur l'ensemble des matériaux mettent en évidence l'apparition d'une couche rugueuse en surface après l'exposition. Observée en SEI (électrons secondaires), cette couche présente un relief important. Les images des surfaces du zinc neuf et de l'acier inoxydable, avant et après exposition, acquises au MEB en SEI sont rapportées en Figure 72 et Figure 73.

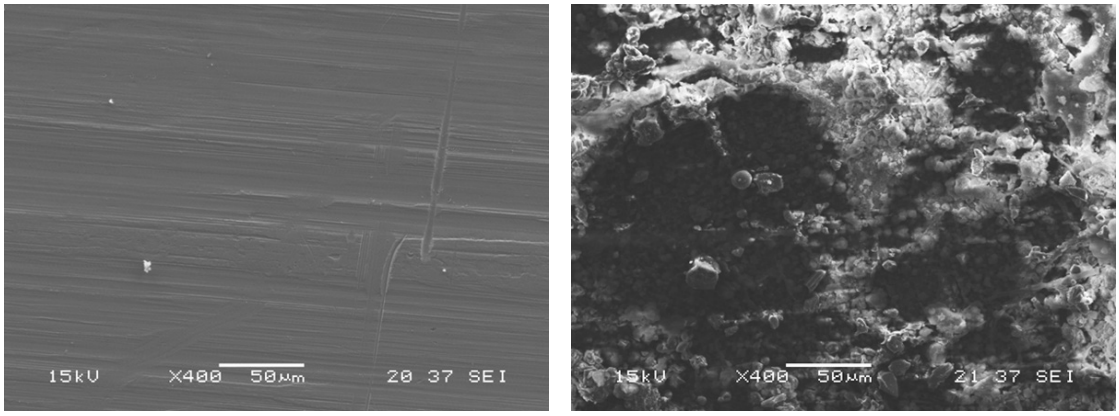


Figure 72 : Zinc neuf avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite). Echantillons métallisés, SEI (x400)

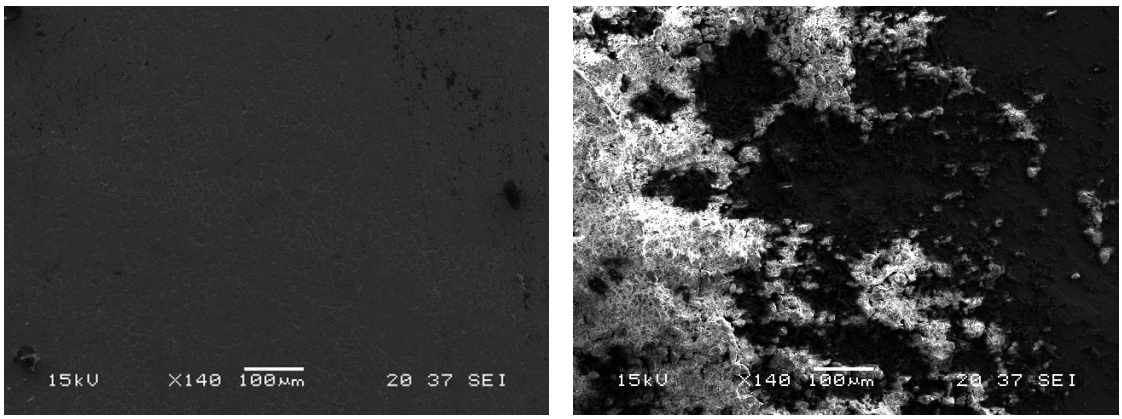


Figure 73 : Acier inoxydable avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite). Echantillons métallisés, SEI, x140

Avant exposition, seules les traces de laminages sont visibles, tandis qu'après exposition, une couche en relief est apparue à la surface.

Afin de caractériser au mieux cette couche apparue à la surface des matériaux, des analyses élémentaires ont été effectuées sur les différents types de surfaces observés : avant exposition et après exposition, sur le matériau sale ou nettoyé.

Les différents spectres obtenus, relatifs au zinc naturel, à l'acier inoxydable et à l'acier galvanisé prépeint sont rapportés en Figure 74, Figure 75 et Figure 76. Attention lors de la lecture de ces spectres, les échelles (visibles en bas à gauche de chaque spectre) ne sont pas les mêmes dans tous les cas, les hauteurs de pics peuvent donc être comparées au sein d'un même spectre mais pas d'un spectre à l'autre.

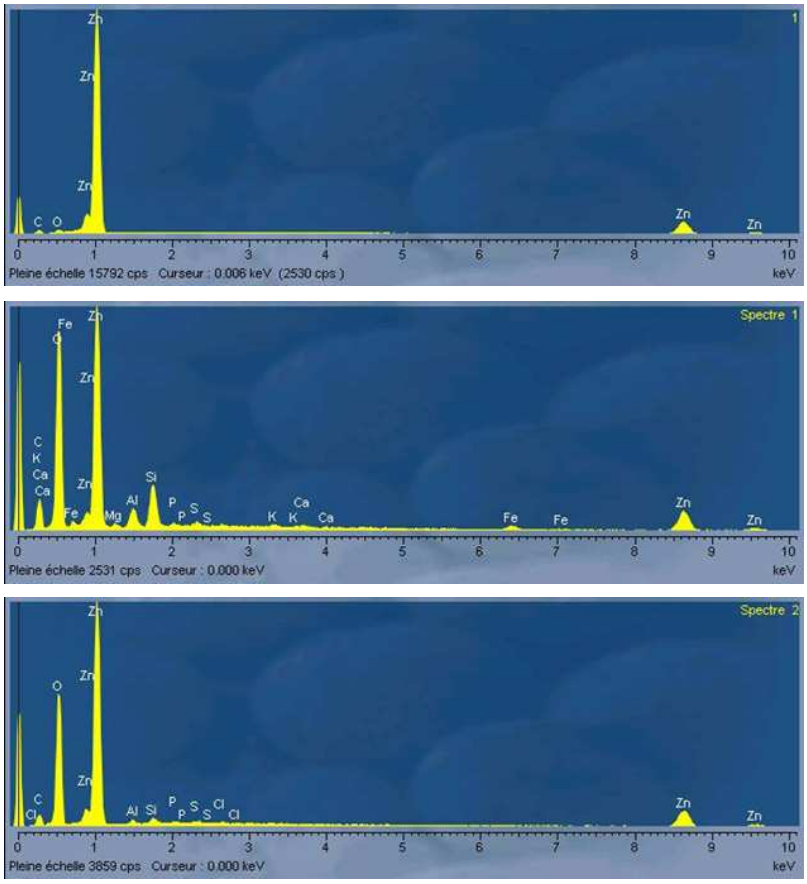


Figure 74 : Spectres EDS du zinc naturel : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage (au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)

Le spectre du zinc naturel avant exposition (Figure 74, en haut) illustre parfaitement le propos détaillé au début de ce paragraphe concernant les différences et complémentarités des analyses en fluorescence X et en EDS. En effet, on note que les seules espèces détectées en EDS sont le zinc, le carbone et l'oxygène, alors que la fluorescence X avait mis en évidence la présence de cobalt, de fer, de titane et de cuivre. Ces éléments sont probablement présents en quantités trop faibles pour être détectés en EDS du fait du plus faible volume de matériau analysé et de la plus faible tension appliquée.

Le spectre au centre permet de constater qu'après l'exposition, de nombreux éléments sont détectés, parmi lesquels de l'aluminium et du silicium en quantités importantes, qui sont caractéristiques d'un empoussièrement des surfaces.

Enfin, après nettoyage, on observe encore un peu d'aluminium et de silicium, il peut s'agir de résidus de poussières mal nettoyés ou d'éléments piégés dans la couche de corrosion en formation. La présence de chlore est mal expliquée, il pourrait s'agir simplement d'une confusion de l'appareil lors de l'identification des pics (ces pics sont par ailleurs très faibles).

Un pic de chlore, plus marqué est également visible sur le spectre de l'acier inoxydable après exposition (Figure 75, au centre). Dans ce cas précis, il peut s'agir d'un élément effectivement détecté à la surface du matériau, pouvant avoir été capturé depuis l'atmosphère cause des résidus de sel de déverglaçage par exemple.

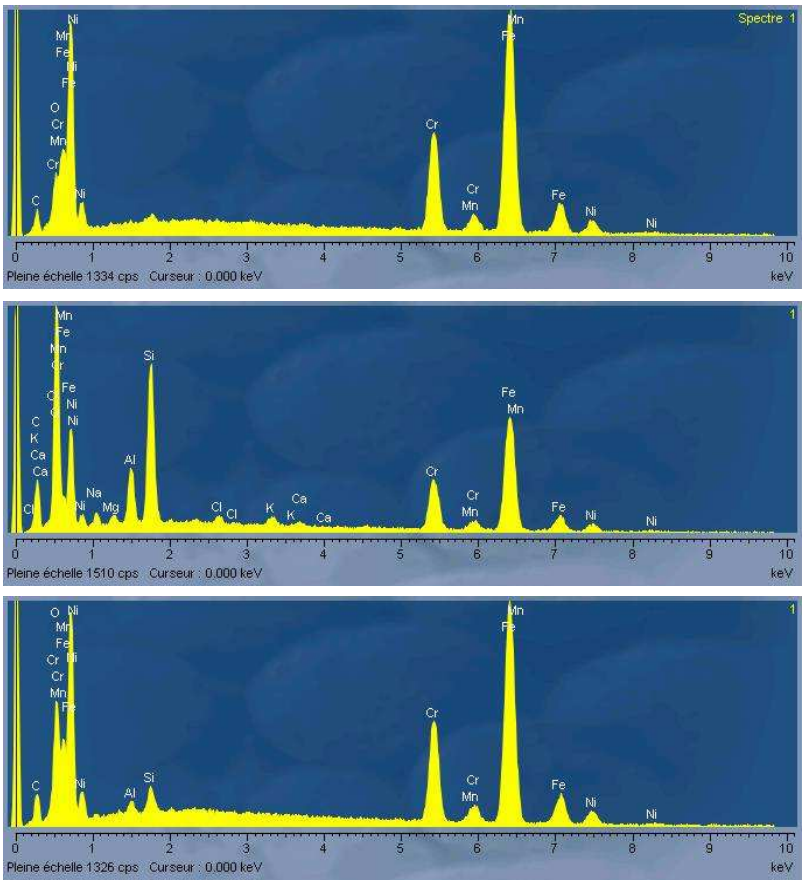


Figure 75 : Spectres EDS de l'acier inoxydable : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage (au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)

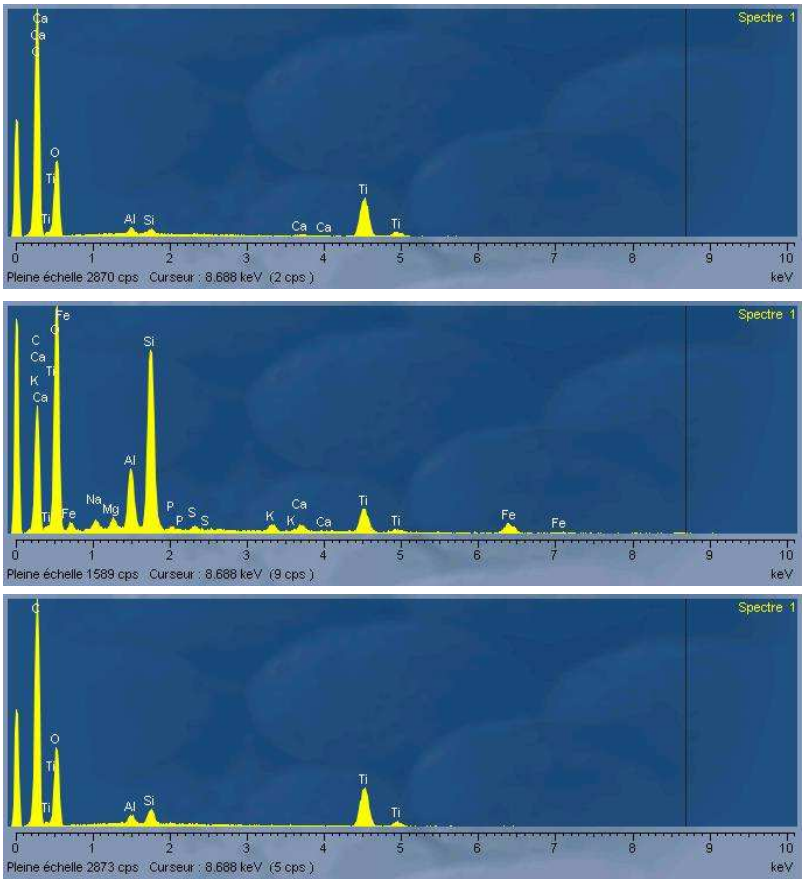


Figure 76 : Spectres EDS de l'acier galvanisé prépeint : avant exposition (en haut), après exposition sans nettoyage (au centre) et après exposition et nettoyage (en bas)

Pour l'acier galvanisé prépeint, de faibles pics d'aluminium et de silicium sont observés avant exposition et après exposition et nettoyage, il est possible que ces deux éléments soient présents à l'état de traces dans la peinture du matériau. Ces éléments n'ont pas été détectés en fluorescence X, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'ils peuvent avoir été interférés par le pic d'argon, du fait de leur faible présence.

De manière générale, on observe pour tous les matériaux que les spectres avant et après exposition, quand le matériau a été nettoyé sont très proches, ce qui met en évidence que les surfaces sont avant tout empoussiérées, les traces de corrosion ne sont pas réellement visibles.

Les poussières observées, visibles sur les spectres acquis après exposition et avant le nettoyage des surfaces (au centre), sont constituées principalement d'aluminosilicates, et d'éléments terrigènes majeurs tels que le fer, le calcium, le potassium et le magnésium, ce qui est assez caractéristiques des dépôts atmosphériques (Wu *et al.*, 2006).

L'exposition subie par les matériaux dans le cadre de cette thèse a été très courte à l'échelle de la durée de vie des matériaux, il semble donc cohérent de ne pas pouvoir encore observer réellement de traces de la corrosion, même si celle-ci a déjà débuté, comme en témoignent d'une part les niveaux d'émissions métalliques importants mesurés dans les ruissellements précédemment et d'autre part les pics d'oxygène détectés en EDS après exposition qui mettent en évidence une oxydation en surface.

En revanche, si on observe le zinc ancien (Figure 77), on constate que la corrosion est bien plus visible après 40 années environ d'exposition : le contraste chimique (et donc les différents composés de la patine) est mis en évidence lors de l'observation en électrons rétrodiffusés (BEI), et le relief de la patine est bien visible en électrons secondaires (SEI).

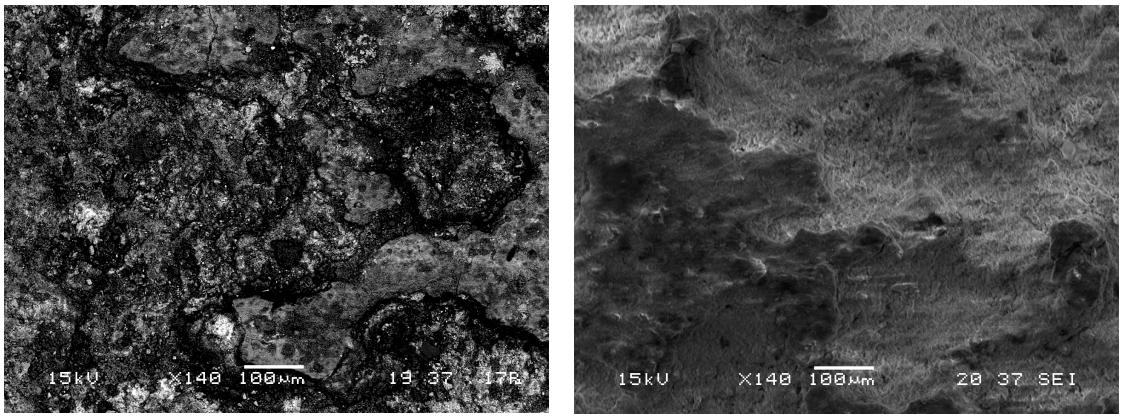


Figure 77 : Observation de la patine du zinc ancien au MEB, en BEI (à gauche) et en SEI (à droite), x 140

De la même manière, les spectres EDS réalisés pour ce matériau ne sont pas très différents que la surface du matériau ait été nettoyée ou pas (Figure 78), ce qui montre bien que ce qui est observé dans ce cas est la couche de patine et non plus seulement les poussières déposées à la surface du matériau. On note par ailleurs que comme en fluorescence X, le cadmium n'est pas détecté en analyse EDS.

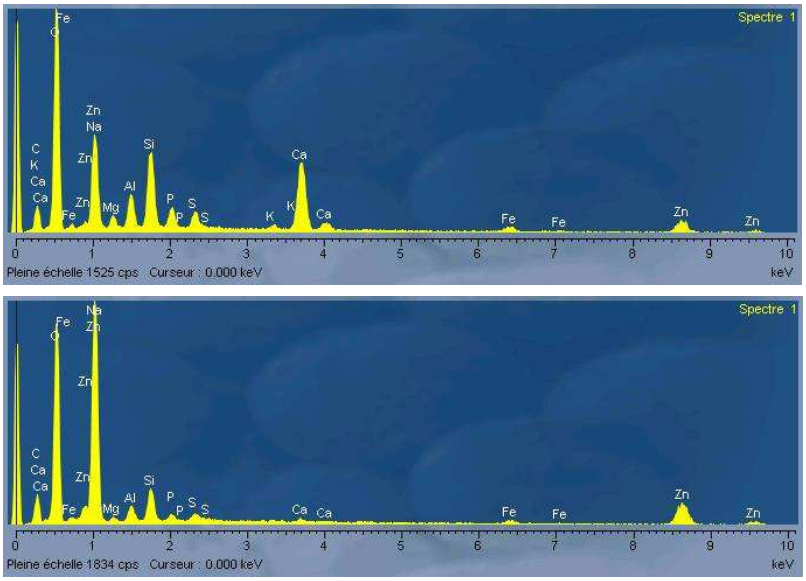


Figure 78 : Spectres EDS pour le zinc ancien après exposition, sans nettoyage (au dessus), avec nettoyage (en dessous)

V.3.3. Conclusions

L'observation microscopique des surfaces des matériaux a permis de confirmer les hypothèses formulées lors de l'étude des évolutions de couleurs et de rugosité effectuées sur les matériaux, à savoir que de nombreuses poussières sont venues se déposer sur ces surfaces durant les 14 mois de l'exposition. On note que ces poussières peuvent être facilement éliminées des matériaux, avec un nettoyage léger. Ces poussières ont pu être en partie identifiées grâce à l'analyse EDS réalisée au microscope électronique à balayage : elles sont principalement constituées d'aluminosilicates, de fer et de quelques autres éléments terrigènes importants, largement présents dans l'atmosphère.

V.4. Zoom sur les différents zincs

Trois zincs neufs ont été observés : le zinc naturel et l'anthra zinc dont les ruissellements ont été étudiés précédemment, et un quartz-zinc qui, comme l'anthra-zinc, est un matériau prépatiné.

V.4.1. Observation des surfaces

L'observation au MEB (Figure 79) montre que les surfaces sont très différentes, surtout entre le zinc naturel et les 2 matériaux prépatinés.

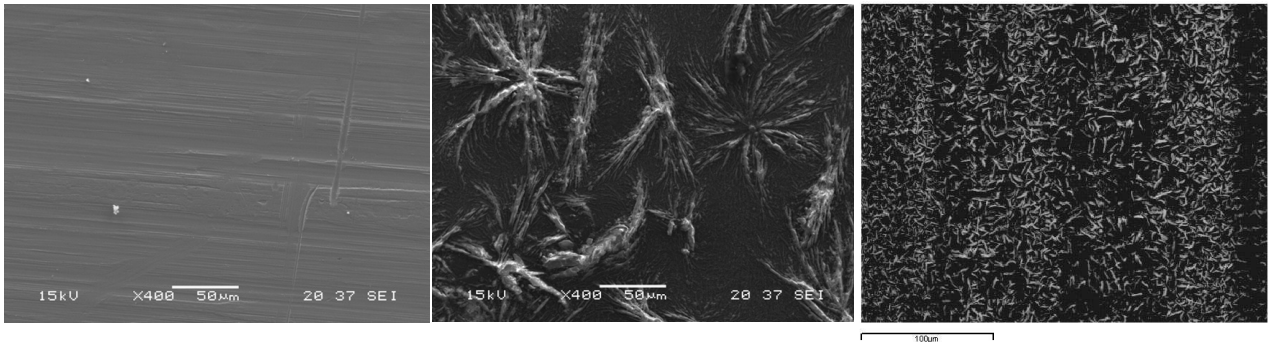


Figure 79 : Observation au MEB des surfaces du zinc naturel (à gauche), de l'anthra-zinc (au centre) et du quartz-zinc (à droite), SEI, x400

L'observation de la surface de zinc naturel ne laisse apparaître que les traces de laminage du matériau tandis que sur les prépatinés, les figures de cristallisation de la phosphatation constituant le traitement de surface sont bien visibles. Ces figures sont beaucoup plus fines dans le cas du quartz-zinc que dans celui de l'anthra-zinc, ce qui contribue à conférer à ce matériau une meilleure résistance à la corrosion – selon Umicore qui produit et commercialise ce matériau.

L'observation de la surface de l'anthra-zinc récupéré après les 14 mois d'exposition de notre étude montre un début de dissolution des figures de cristallisation, mettant en évidence un début d'usure de la couche de prépatinage du matériau.

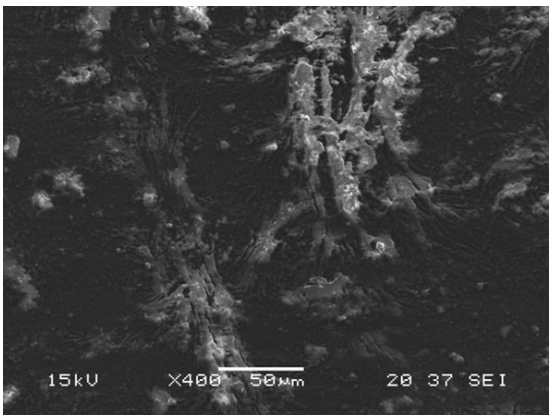


Figure 80 : Observation au MEB de la surface de l'anthra zinc après l'exposition de 14 mois, SEI, x400

V.4.2. Spectres EDS

La Figure 81, montre les spectres EDS obtenus au MEB pour les trois types de zinc considérés. On note bien que les matériaux prépatinés présentent en plus du pic de zinc présent sur le zinc naturel, des pics de phosphore et d'oxygène, correspondant au traitement de phosphatation et un pic de nickel, qui confirme et explique la présence de cet élément dans les ruissellements de l'anthra-zinc.

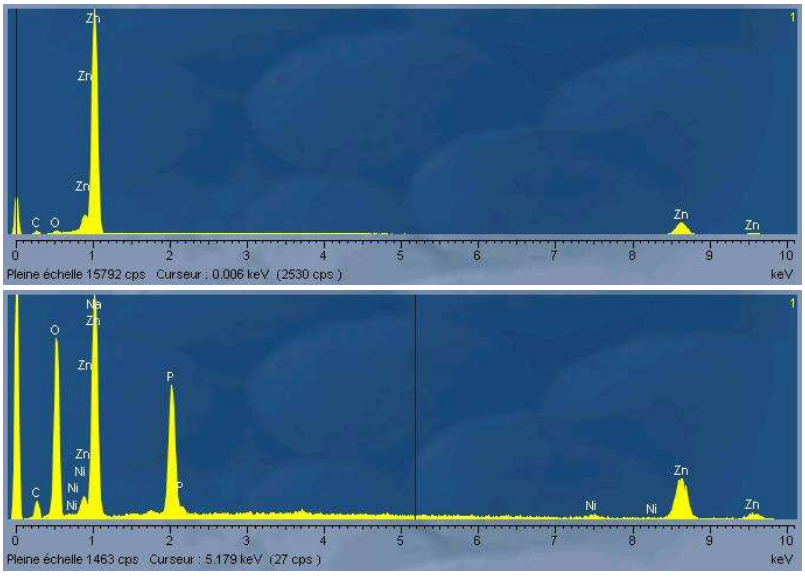


Figure 81 : Spectres EDS du zinc naturel (en haut), de l'anthra-zinc (au centre) et du quartz-zinc (en bas), avant exposition

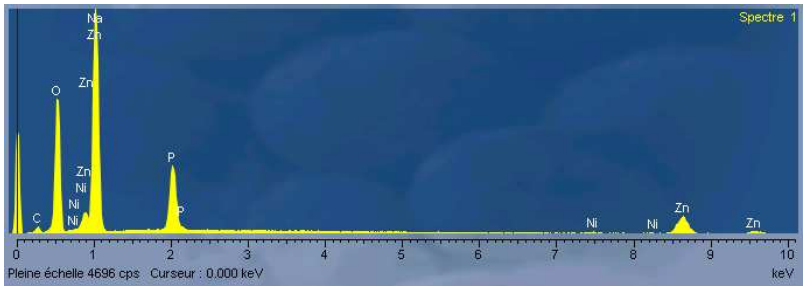


Figure 81 (suite) : Spectres EDS du zinc naturel (en haut), de l'anthra-zinc (au centre) et du quartz-zinc (en bas), avant exposition

La réalisation du spectre EDS pour l'anthra-zinc après exposition permet de voir que le nickel est toujours présent à la surface après 14 mois d'exposition (Figure 82). D'après Umicore, la couche de prépatinage disparaît avec le temps, entraînant un appauvrissement progressif de la quantité de Nickel présent à la surface. Cet appauvrissement n'est pas identifiable ni quantifiable à partir de nos résultats puisque l'analyse réalisée n'est que qualitative.

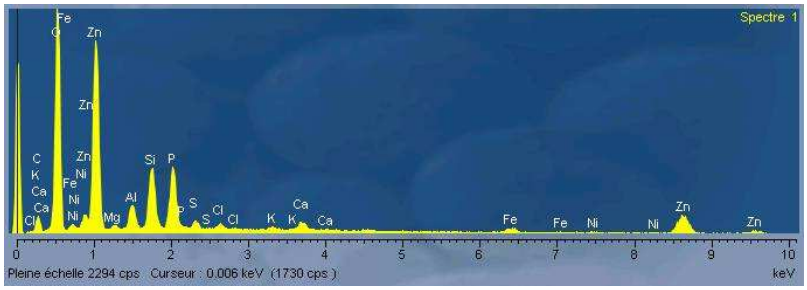


Figure 82 : Spectre EDS de l'anthra-zinc, après exposition

V.5. Zoom sur les matériaux en plomb

Les matériaux en plomb sont un peu particuliers, ils sont en effet souvent issus de procédures de recyclage et peuvent contenir de nombreuses espèces.

V.5.1. Plomb neuf

La Figure 83 représente les spectres obtenus en fluorescence X pour le plomb neuf testé, avant et après exposition.

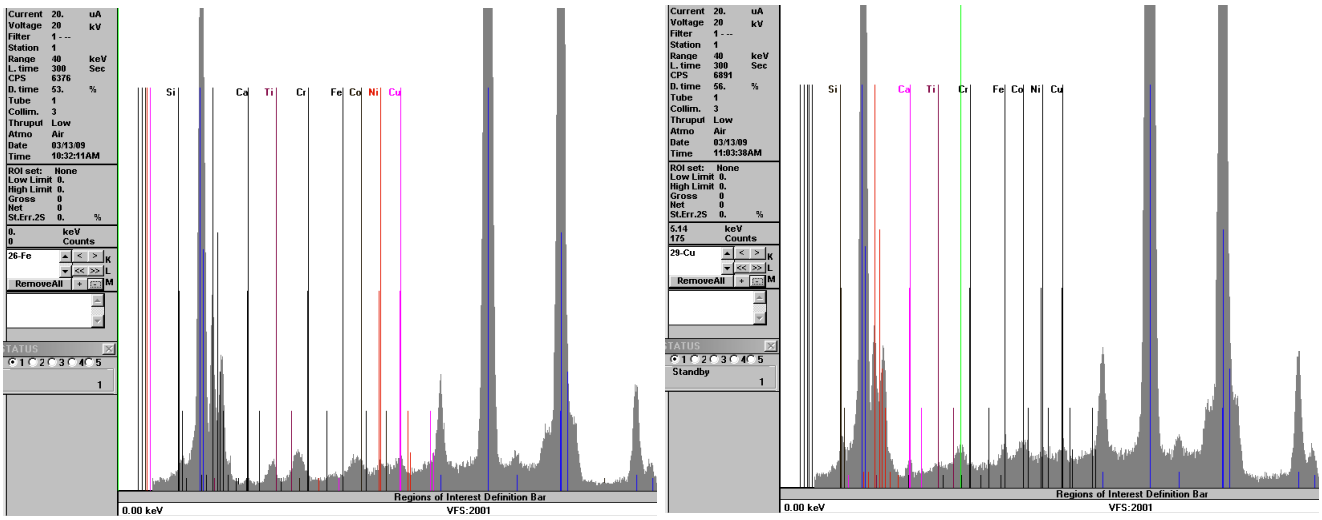


Figure 83 : Spectres de fluorescence X du plomb neuf, avant exposition (à gauche) et après exposition (à droite)

Ces spectres mettent bien en évidence le grand nombre d'éléments présents dans le matériau neuf (silicium, calcium, titane, chrome, fer, cobalt, nickel, cuivre). Les deux spectres ne sont pas très différents (même si les pics sont un peu plus intenses après exposition), entre le début et la fin de l'exposition ne permettant pas de conclure quant au développement d'une patine.

Les observations réalisées en EDS sur le plomb neuf avant exposition (Figure 84, au dessus) montrent une nouvelle fois que tous les éléments ne peuvent pas être détectés avec cette technique, puisque seul le plomb est détecté. En revanche, après exposition (Figure 84, en dessous) on peut visualiser l'apparition à la surface du matériau d'aluminosilicates (comme pour les autres matériaux), mais aussi de sodium et de potassium. Une image acquise sur le MEB montre le plomb ancien après exposition, la surface observée n'est pas lisse, traduisant un empoussièrement de la surface et/ou le début du développement d'une patine

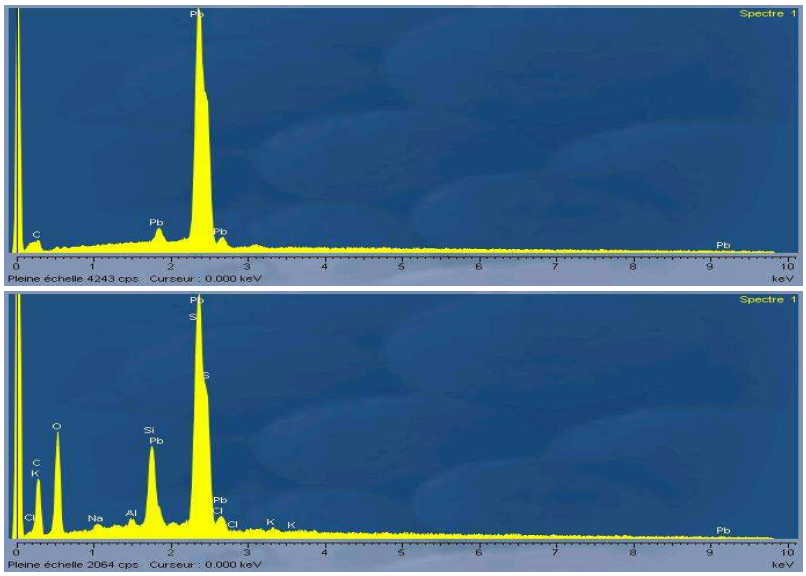


Figure 84 : Spectres EDS du plomb neuf, avant exposition (en haut) et après exposition (en bas)

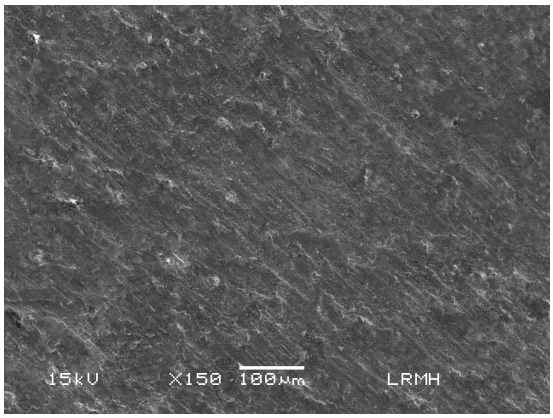


Figure 85 : Observation au MEB de la surface du plomb neuf, après l'exposition de 14 mois, SEI, x150

Enfin, on note également que l'aspect visuel du matériau a beaucoup changé lors de l'exposition, la surface ayant blanchi au cours du temps, permettant de mettre en évidence une oxydation de la surface, comme en atteste le pic d'oxygène ayant apparu après exposition (Figure 84, en bas) sur le spectre EDS.

V.5.2. Plomb ancien

Concernant le plomb ancien, nous nous sommes focalisés sur une observation avant exposition, dans le but d'identifier la composition initiale du matériau.

Le matériau a donc été gratté, de manière à retirer la couche de corrosion et à mettre le matériau à nu, avant de l'analyser en fluorescence X et en EDS.

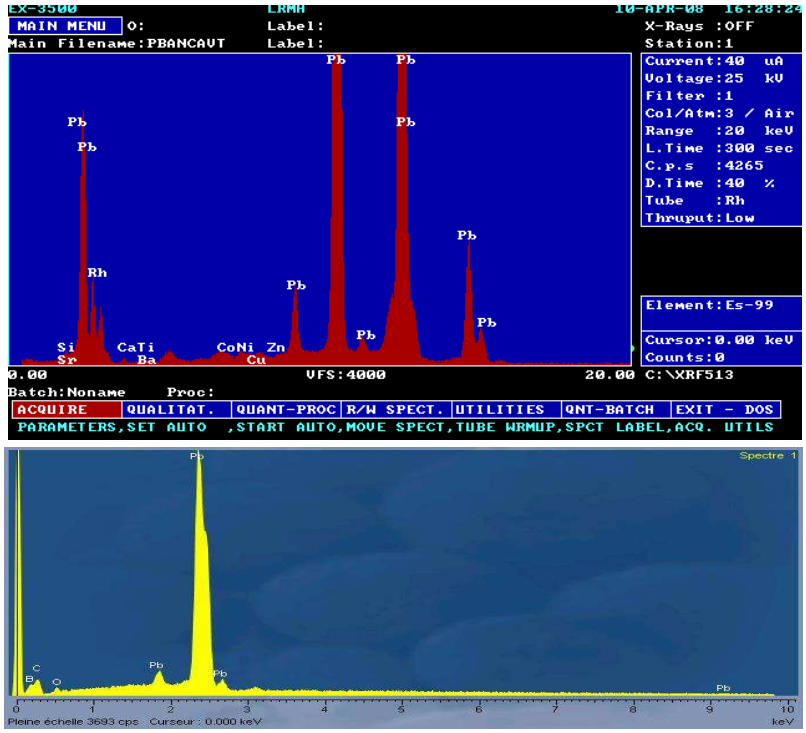


Figure 86 : Analyses de surface du plomb ancien – en fluorescence X (en haut), en EDS (en bas)

La fluorescence X met formellement en évidence la présence de cobalt, nickel, cuivre, calcium, silicium, zinc et titane dans le matériau initial. Le panel des éléments détectés est un peu différent de celui déterminé lors de l'analyse du matériau neuf, on ne trouve notamment pas de fer, ni de chrome ; en revanche, on détecte ici du zinc qui n'a pas été détecté dans le plomb neuf.

Le spectre EDS obtenu est très similaire à celui du plomb neuf avant exposition, il ne permet de visualiser aucun des éléments autres que le plomb.

Il apparaît donc que les alliages des plombs neufs et anciens diffèrent légèrement, le plomb ancien contenant du zinc et le plomb neuf du fer et du chrome. Au niveau des ruissellements, le plomb ancien émet effectivement davantage de zinc que le neuf (environ deux fois plus sur chacun des sites d'exposition) ; concernant les émissions de chrome et de fer, les conclusions des observations réalisées ne sont pas retrouvées lors de l'analyse du ruissellement : le chrome n'est présent dans aucun cas, et le fer reste davantage émis par le matériau ancien que par le matériau neuf (néanmoins, le relargage du fer plus important par le plomb neuf peut être masqué par le fait que le matériau ancien relargue avant tout les éléments piégés dans la couche de patine : si le fer est très présent dans cette couche, il est normal que les ruissellements observés présentent de forts niveaux de fer).

V.6. Conclusions

V.6.1. Des informations intéressantes, accessibles uniquement par observation des matériaux

Ce travail d'observation et de caractérisation des surfaces des matériaux a permis de montrer un empoussièrement assez important des matériaux après les 14 mois d'exposition. Ces poussières sont en partie responsables de la présence de certains éléments dans les eaux de ruissellement collectées (Al, Fe, Mn, mais aussi Ca, K, Mg – ces derniers ayant été largement détectés dans les eaux de ruissellement même si les flux mesurés n'ont pas été calculés du fait de l'origine atmosphérique certaine de ces éléments).

La patine formée lors de la corrosion des matériaux neufs n'a pas pu être mise en évidence lors des observations réalisées, les matériaux ayant été exposés sur une durée trop courte par rapport à leur durée de vie pour qu'une patine importante et observable ait eu le temps de se développer.

Les matériaux exposés à Champs-sur-Marne sont restés en place, d'autres observations pourront donc être réalisées quand les matériaux auront davantage vieilli.

L'analyse et la comparaison réalisée sur les matériaux en zinc ont permis de confirmer la présence de nickel dans le traitement de surface de l'anthra-zinc, et de visualiser les différences induites par le prépatinage en terme d'aspect du matériau.

Les analyses menées sur les matériaux en plomb ont permis de mettre en évidence de légères modifications de l'alliage dans le temps, le matériau ancien contenant du zinc (ce qui explique les émissions plus importantes en zinc dans les ruissellements de ce matériau) tandis que le matériau neuf contiendrait du chrome et du fer.

L'ensemble de ces informations n'aurait pas pu être obtenu par un autre biais et a globalement apporté un recul intéressant sur les résultats obtenus lors des analyses d'eaux de ruissellement.

V.6.2. Quelques limites et perspectives

La réalisation de ces observations s'est heurtée à quelques difficultés inhérentes à la conception des bancs d'essais : seule la partie des panneaux la plus sollicitée a pu être analysée, d'autres échantillons pouvant présenter de l'intérêt n'ont pu être prélevés car les matériaux étaient collés à la planche de bois utilisée comme support. D'autres informations auraient certainement pu être tirées de l'observation complémentaire de différentes parties des panneaux.

D'autre part, les observations sur les matériaux anciens sont à prendre avec recul : la manipulation des matériaux pour leur mise en œuvre sur les bancs pouvant avoir modifié l'équilibre de la patine en place, en réactivant la corrosion (par craquelure notamment).

Les techniques employées ont été utilisées avec la meilleure intelligence possible, compte tenu du temps disponible pour ce travail d'observation : des résultats plus approfondis auraient pu être obtenus si des

analyses en coupe avaient été réalisées, si les temps d'acquisition des spectres en fluorescence X et en EDS avaient été davantage optimisés, si les échantillons avaient subi une préparation plus importante (inclusions, polissages…).

Enfin, les analyses réalisées en fluorescence X et en EDS sont uniquement qualitatives pour l'instant. L'avenir de ce type d'analyse est quantitatif ! Les apports d'un tel travail d'observation seront donc dans les années à venir encore plus importants.

Conclusions de la Partie 2

« Certains sentent la pluie à l'avance, d'autres se contentent d'être mouillés »

Henry Miller

Un dispositif expérimental important mis en place…

Un travail expérimental important a été mené sur des bancs d'essais, pour 12 matériaux (issus de 5 familles différentes) sur 2 sites différents de la région parisienne, à Créteil en zone urbaine et à Champs-sur-Marne en zone péri-urbaine. Les matériaux ont été exposés durant 14 mois, sous forme de panneaux, de gouttières et de crochets de fixation.

A partir de ces bancs d'essais, une importante base de données de flux métalliques émis par différents matériaux de couverture à l'échelle annuelle a été acquise.

… et des objectifs atteints

Les objectifs premiers qui ont motivé la mise en place de cette phase expérimentale ont été atteints.

En effet, la collecte et l'analyse des eaux de ruissellement a conduit :

- dans un premier temps à l'***évaluation des flux métalliques annuels émis par les différents matériaux***, pour 13 espèces métalliques,
- puis, à travers la définition d'un Indice de Contamination Métallique – calculé à partir des niveaux de concentrations de 5 espèces, Cd, Ni, Pb, Cu et Zn, choisies pour les 3 premières du fait de leur présence dans la liste des 33 polluants prioritaires de la DCE (leur impact potentiel sur les écosystèmes est reconnu), les 2 dernières présentant des niveaux de concentrations très importants pouvant impliquer des risques environnementaux – à ***une hiérarchisation des matériaux testés, en fonction de leurs émissions***.

En complément de ces informations, ***l'observation microscopique*** des matériaux a permis de ***faire le lien entre les émissions mesurées et l'état des surfaces***, permettant de mieux discriminer l'origine des espèces détectées dans le ruissellement (composition du matériau ou apport atmosphérique).

Enfin, ***l'analyse des corrélations entre les émissions*** de Zn, Cu et Pb des matériaux en zinc, cuivre et plomb ***et les conditions d'exposition*** a permis de déterminer les paramètres influençant principalement le ruissellement afin de ***développer un modèle d'évaluation de ces émissions*** à différentes échelles

de temps.

Une synthèse de ces résultats est proposée ci-après.

Hiérarchisation des matériaux et synthèse de leurs émissions

L'ensemble des résultats des émissions des matériaux (panneaux et gouttières) a été synthétisé sous forme de schémas (Figure 87 et Figure 88), illustrant les espèces émises et les ordres de grandeur des flux annuels émis par m^2 de matériau.

Sur ces schémas, les matériaux ont été classés selon l'ordre obtenu lors de la hiérarchisation, du moins émissif au plus émissif.

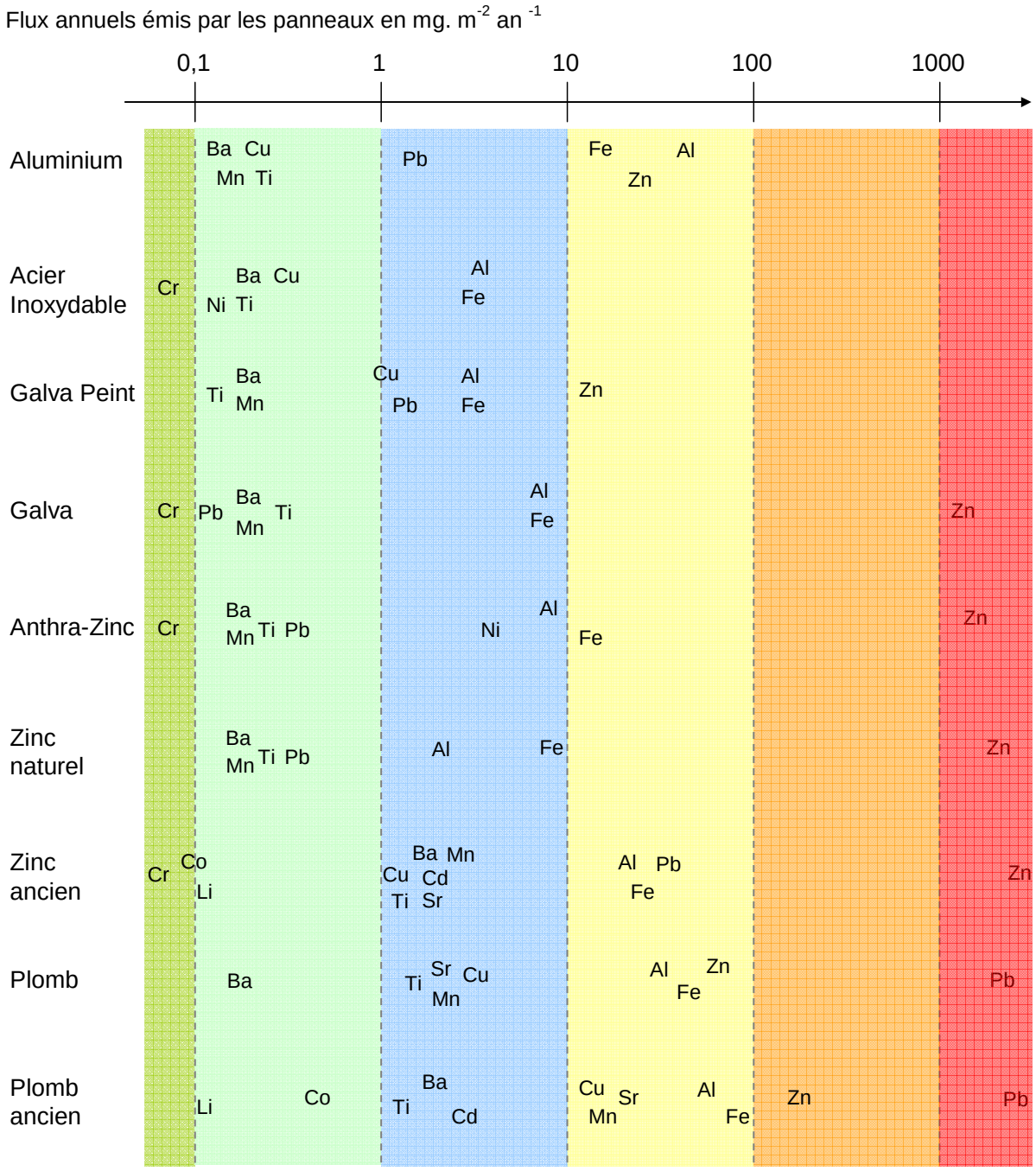


Figure 87 : Espèces émises par les différents panneaux, classés selon la hiérarchisation établie par cette étude

Cette représentation met bien en évidence les niveaux d'émissions des différents éléments, certains éléments étant presque toujours émis avec des niveaux du même ordre de grandeur : l'aluminium et le fer ; le baryum, le manganèse et le titane ;… tandis que d'autre présentent des niveaux d'émissions très différents en fonction du matériau.

La hiérarchisation des matériaux est également bien visible, les niveaux d'émissions tendent à se décaler vers la droite, c'est-à-dire à augmenter, quand on descend vers le bas du schéma, c'est-à-dire vers les matériaux qui ont un ICM plus important.

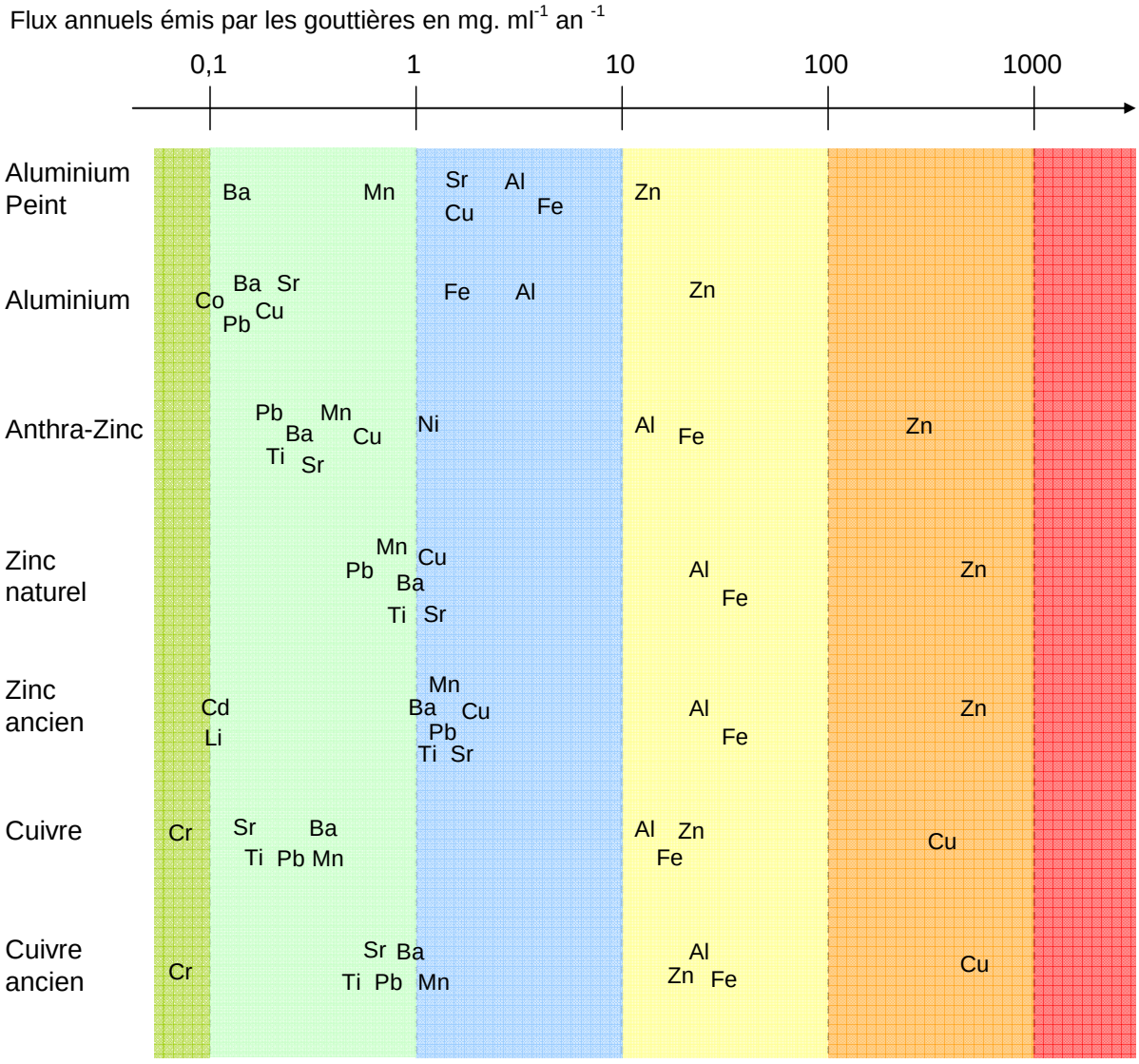


Figure 88: Espèces émises par les différentes gouttières, classées selon la hiérarchisation établie par cette étude

Les émissions des matériaux ont été mises en regard d'une observation des matériaux, permettant de conclure que les matériaux, après seulement 14 mois d'exposition ne présentent pas de traces réellement visibles de corrosion – même si celle-ci a débuté – mais un empoussièrement important, responsable en grande partie des changements d'aspects des matériaux, observés entre avant et après l'exposition.

L'observation au microscope (optique et à balayage) a bien mis en évidence cet empoussièrement des surfaces après la période d'exposition, l'analyse en EDS de ces poussières montre qu'il s'agit principalement d'aluminosilicates, et d'éléments terrigènes majeurs tels que le fer entre autres, ce qui peut permettre d'expliquer en partie les niveaux toujours assez importants de fer et d'aluminium recueillis dans les eaux de ruissellement.

L'identification des paramètres importants… pour la modélisation des flux émis par les matériaux à différentes échelles de temps

Pour les émissions des espèces Zn, Cu et Pb, issues des matériaux en zinc, cuivre et plomb, des corrélations ont été recherchées avec les conditions d'exposition, dans le but d'identifier les paramètres à prendre en compte lors de la modélisation des émissions à différentes échelles de temps.

Concernant les paramètres liés à la pluviométrie, il est apparu que la hauteur de pluie est un paramètre très important, systématiquement corrélé aux émissions métalliques. En revanche l'intensité de la pluie et la durée de temps humide ont donné des corrélations plus aléatoires, ne permettant pas de tirer de conclusion tranchée concernant leur utilité lors de la modélisation des émissions.

Concernant les paramètres liés au niveau de pollution atmosphérique auquel sont exposés les matériaux, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence.

On note par ailleurs que les évolutions des flux émis au cours de l'année d'exposition sont variables : ainsi, les émissions de zinc et de cuivre ne montrent pas de tendance à la baisse ; tandis que les émissions de plomb, très fortes au début de l'exposition, tendent à se stabiliser après 6 mois d'exposition.

A partir des résultats des corrélations, 3 modèles d'évaluation des émissions métalliques ont été testés.

Le premier n'utilise comme paramètre d'estimation des flux métalliques émis que la hauteur de pluie précipitée durant la période considérée. Les résultats obtenus montrent qu'une telle modélisation donne des résultats satisfaisants à l'échelle de temps annuelle, mais n'est pas suffisante pour faire des prédictions fiables sur des échelles de temps plus courtes pour lesquelles d'autres paramètres (qui sont lissés sur des durées plus longues), doivent être pris en compte.

Le second modèle utilise la hauteur de pluie et la durée d'exposition du matériau, aboutissant à des résultats globalement plus fiables pour des périodes courtes, mais certains écarts entre la modélisation et la réalité persistent.

Enfin un troisième modèle plus complexe, basé sur une hypothèse d'accumulation des produits de corrosion pendant le temps sec et de dissolution de ces produits de corrosion durant le temps de pluie donne les meilleurs résultats, notamment pour la modélisation à une échelle de temps courte. Son grand avantage est qu'il permet de tenir compte des phénomènes particuliers inhérents à une période d'exposition donnée (niveau de pluviométrie, historique de l'exposition en terme de pluviométrie), ces particularités (lissées sur une année complète) sont très importantes pour réaliser des estimations fiables

à court terme. Ce modèle nécessite cependant le calage de 4 paramètres, qui sont fonctions du matériau et du site d'exposition, ce qui rend son application pratique plus difficile.

Ce dernier modèle d'estimation des émissions métalliques développé sur la base d'une accumulation / dissolution des produits de corrosion permet de modéliser de façon satisfaisante les résultats des bancs d'essais tant à l'échelle annuelle qu'à des échelles plus courtes. Ce modèle, qui nécessite peu de données d'entrées (durée d'exposition, hauteur de pluie) sera éprouvé dans la suite du document, sur d'autres séries de données.

Partie 3.

De l'échelle du banc d'essai à celle du bassin versant

« Un septième étage sous les toits, c'est un grenier. Il est loué trop cher, c'est un comble. »

René Dorin

Chapitre 3.1. Quel modèle ?

« Quand je suis dans l'eau, j'ai des idées. Quand j'en suis sorti, je sèche. »

Roger Pierre

I. Les enjeux

Un travail expérimental important a été mené à petite échelle afin d'aboutir à une base de données conséquente de flux annuels de métaux émis par les matériaux métalliques employés en couverture, sous différentes mises en œuvre.

Un travail de modélisation à différentes échelles de temps a été réalisé dans le but de voir comment les résultats de flux obtenus étaient transposables dans le temps.

Il s'agit maintenant de travailler à différentes échelles spatiales, avec les difficultés que cela implique :

- Comment les flux métalliques émis par les matériaux, obtenus à petite échelle sont-ils extrapolables à de plus grandes échelles ?
- Comment estimer les surfaces de toits métalliques à une grande échelle spatiale ? Comment différencier les matériaux lors de ce travail d'estimation ? Comment prendre en compte au mieux l'ensemble des éléments métalliques présents sur les toits ?

II. Estimations de flux polluants à grande échelle : ce qui existe

Quelques équipes ont déjà entrepris d'estimer des flux de polluants à des échelles spatiales importantes. Nous allons ici succinctement décrire les procédures mises en œuvre dans le cadre de deux de ces études.

II.1. SEWSYS

II.1.1. Description et résultats obtenus

SEWSYS (Ahlman *et al.*, 2005; Ahlman, 2006) est un outil de simulation des flux de polluants des eaux pluviales urbaines entrant dans le réseau d'assainissement, développé dans le cadre du projet européen Daywater.

Cet outil travaille uniquement sur les ruissellements des zones imperméabilisées, à partir de 3 types de sources de polluants : les routes pour lesquelles on distingue les apports par la circulation automobile et les apports par le mobilier (panneaux, glissières de sécurité…), les toits (pour les apports des matériaux métalliques) et les autres types de surfaces. 21 substances sont concernées, dont 9 espèces métalliques : Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, Cr, Pt, Pd et Rh.

SEWSYS est un logiciel nécessitant la saisie par l'opérateur d'un certain nombre de paramètres permettant de caractériser la zone pour laquelle l'évaluation des flux polluants doit être effectuée.

Les données d'entrée principales utilisées sont la hauteur de pluie, à laquelle est appliqué un coefficient de ruissellement pour une meilleure estimation des volumes, et la durée considérée.

Des données concernant la ventilation des surfaces sur la zone considérée doivent également être indiquées : surface totale de la zone, surface des routes, surfaces des toits (dont le % de toits en zinc et en cuivre) ; ainsi que des données d'utilisation des infrastructures du site : densité du trafic automobile, nombre de personnes connectées au réseau…

A partir de ces données, l'outil calcule les flux de polluants émis sur la zone considérée par les différents types de surfaces, en utilisant des données de dépôts atmosphériques, et de taux de corrosion issus de la littérature (Odnevall Wallinder *et al.*, 1997; Persson *et al.*, 2001; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b), à partir desquels un taux de ruissellement égal à 50% du taux de corrosion est considéré.

Les résultats obtenus par SEWSYS permettent donc à la fois d'évaluer les volumes d'eaux pluviales véhiculées vers le réseau, mais aussi les flux de polluants dans les eaux pluviales sur une zone donnée, en indiquant la distribution des polluants considérés issues des différentes sources.

II.1.2. Limites

SEWSYS est un outil très intéressant pour une évaluation globale des flux de polluants véhiculés par les eaux pluviales. Il s'agit d'un outil d'aide à la décision, conçu pour faciliter la mise en œuvre de techniques de gestion des eaux pluviales adaptées à des sites précis.

Il nécessite beaucoup de données d'entrée, dont certaines peuvent être difficiles à obtenir : répartition des toits de différents matériaux notamment, intensité de l'utilisation du réseau routier…

La qualité des résultats obtenus dépend directement de l'évaluation de ces paramètres d'entrée, pour laquelle aucune méthode n'est proposée.

On note par ailleurs que lorsque les surfaces de toits sont évaluées, aucun type d'élément singulier n'est considéré, pas plus que les émissions de plomb induites par les étanchéités souvent réalisées en plomb.

De la même manière, aucune réflexion n'a été menée sur la représentativité des taux de ruissellement donnés par la littérature, souvent acquis à l'échelle de quelques cm^2 seulement, pour des échelles plus grandes ou en fonction de la géométrie des toits. Enfin, la variabilité potentielle de ces taux de ruissellements par rapport à la pluviométrie ou aux conditions atmosphériques spécifiques du site d'intérêt n'est pas prise en compte par le modèle.

II.2. Evaluation des émissions de zinc à l'échelle de Paris

(Gromaire *et al.*, 2002) a réalisé une évaluation des émissions de zinc par les toitures parisiennes. Cette évaluation repose :

- d'une part sur des données de ruissellement moyennes en zinc et en cadmium calculées à partir des mesures effectuées sur 4 toits en zinc du centre de Paris (Gromaire-Mertz, 1998),
- et d'autre part sur une estimation des surfaces de toits en zinc à l'échelle de Paris, réalisée à partir de l'analyse de 42 échantillons de photos aériennes choisis dans différents quartiers de Paris présentant des types d'occupation du sol et des dates d'urbanisations différentes.

Il a ainsi été estimé que les toitures en zinc de Paris relarguent annuellement entre 34 et 64 tonnes de zinc.

Là encore, les estimations à la fois de taux de ruissellement et des surfaces mises en jeu ont été réalisées de façon assez grossière : le taux de ruissellement appliqué a été calculé à partir d'échantillonnages réalisés à l'échelle de l'évènement et extrapolés ensuite à l'échelle annuelle, on peut alors s'interroger sur la représentativité de ce taux à l'échelle annuelle. D'autre part, les données ayant servi à l'estimation des taux de ruissellements ont été acquises en 1996-1997, dans des conditions atmosphériques assez différentes des conditions actuelles, les niveaux de SO_2 ayant notamment beaucoup diminué. Enfin, comme pour l'application de SEWSYS, les éléments singuliers ne sont pas pris en compte par cette évaluation

La surface de toit en zinc estimée repose elle aussi sur une extrapolation de résultats obtenus sur des échantillons, conduisant à une estimation assez peu précise des flux véhiculés par les eaux de ruissellement (la fourchette donnée indique des valeurs variant du simple au double).

III. Modèle développé dans ce travail

Dans ce travail, il s'agit de développer un outil d'évaluation des émissions métalliques par les matériaux de couverture à l'échelle d'un bassin versant à partir de deux types de données : des données de taux de ruissellement et des données de surfaces de toits.

Pour faire une estimation la plus fiable possible des émissions métalliques par les toitures à l'échelle d'un bassin versant, il est nécessaire d'estimer précisément à la fois les surfaces métalliques présentes, et les taux de ruissellement.

La partie 3 de ce travail s'attache donc à décrire le travail effectué pour affiner au mieux les estimations des deux types de données nécessaires au fonctionnement du modèle.

Le schéma suivant (Figure 89) illustre le fonctionnement général du modèle : avec d'une part un travail à effectuer sur la transposition des taux de ruissellement acquis à l'échelle du banc d'essai vers de échelles spatiales plus importantes ; et d'autre part une réflexion à mener sur les méthodes d'évaluation des différentes surfaces (les rampants et les éléments singuliers).

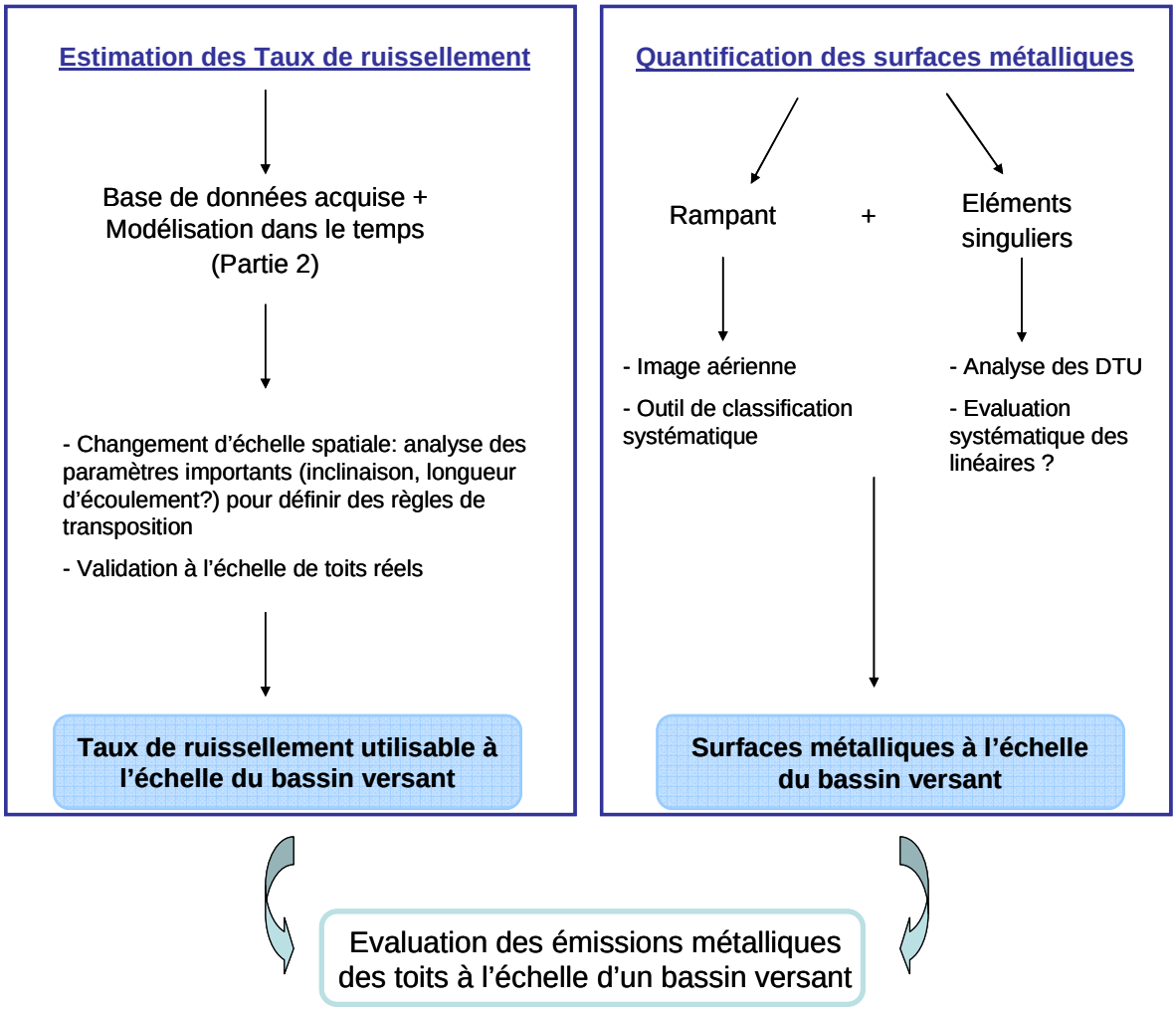


Figure 89 : Schéma de principe du modèle à créer à l'échelle du bassin versant

III.1. Comment transposer les taux de ruissellement estimés sur les bancs d'essais à une échelle plus importante ?

Des taux de ruissellement ont été mesurés sur des bancs d'essais expérimentaux lors de la première phase de ce travail, pour différentes espèces métalliques et plusieurs familles de matériaux.

Dans un premier temps, la transposabilité de ces flux métalliques acquis à l'échelle des bancs d'essais sera testée : à travers la considération de l'influence de la longueur d'écoulement et de l'inclinaison des panneaux notamment.

L'importance de ces paramètres sera testée à l'échelle de bancs d'essais, avant que les résultats obtenus ne soient validés à l'échelle de toits réels. Un modèle d'évaluation des taux de ruissellement à grande échelle spatiale doit être obtenu.

Cette partie du travail fait l'objet du Chapitre 3.2.

III.2. Comment identifier et quantifier les surfaces métalliques des toits ?

Les surfaces métalliques des toitures doivent être estimées de façon automatique ou semi-automatique en tenant compte au maximum des éléments singuliers des toitures (notamment sur des toits non métalliques), qui sont généralement réalisés en métaux.

Le travail exploratoire mené pour l'évaluation des surfaces métalliques des toits (tant pour l'identification et la quantification des rampants que pour celle des éléments singuliers) est donc décrit dans le Chapitre 3.3.

Chapitre 3.2. Influence de l'inclinaison et de la longueur de ruissellement sur les flux métalliques émis

« Les nuages ne disparaissent pas, ils se transforment en pluie »

Bouddha

I. De la nécessité de vérifier l'influence de certains paramètres sur les flux métalliques émis par les matériaux

Le travail réalisé à l'échelle des bancs d'essais a conduit à la construction d'une base de données importante de flux métalliques annuels émis par différents matériaux employés en couverture, permettant de classer les matériaux en fonction de leurs émissions métalliques. Si l'on veut modéliser les flux émis à grande échelle, la représentativité des données acquises sur bancs d'essai, par rapport aux processus de ruissellement en grandeur réelle se pose. Rappelons ici que nos bancs d'essais expérimentaux mesuraient 0,4m de large et 1,2m de long, ce qui est bien faible au regard des dimensions que peuvent atteindre certains toits, notamment en ce qui concerne la longueur d'écoulement qui peut être de plusieurs mètres, voire dans certains cas au-delà d'une dizaine de mètres.

D'autre part, l'outil d'évaluation des flux à grande échelle spatiale utilise un outil de classification des toits travaillant à partir d'une photographie aérienne : seules les surfaces projetées des toits nous seront accessibles, il est donc également primordial de vérifier quel est l'effet de l'inclinaison des panneaux sur les flux émis et si une évaluation fiable des émissions métalliques est possible à partir de la connaissance des seules surfaces projetées des matériaux. Nous rappelons que les bancs d'essais utilisés pour l'estimation des flux étaient inclinés à 5°.

Ce chapitre a donc trois objectifs majeurs, dont les résultats sont déterminants pour la suite du travail

1) le premier vise à la détermination de l'influence de l'inclinaison et de la longueur d'écoulement des matériaux sur les flux métalliques émis, ce travail se fera une nouvelle fois à échelle réduite, sur des bancs d'essais expérimentaux,
2) le second consiste à vérifier et caler la transposition spatiale des résultats obtenus à échelle réduite dans le cas de toits réels : de vrais toits ont été équipés pour l'échantillonnage des eaux

de ruissellement et les flux mesurés seront comparés à l'extrapolation réalisée à partir des résultats des bancs d'essais,

3) enfin, les règles d'extrapolations spatiales et temporelles (définies dans le chapitre 2.3) seront appliquées à l'échelle de la parcelle, pour un bâtiment couvert en zinc sur lequel des échantillonnages à l'échelle de l'évènement pluvieux ont été effectués.

Dans cette phase, tous les panneaux expérimentaux sont en zinc naturel et seules les émissions de zinc sont considérées.

II. Premières expérimentations – premières questions

La question de l'influence de l'inclinaison sur les flux de métaux émis par les matériaux métalliques s'est posée très tôt, dès la mise en place des premiers bancs expérimentaux : fallait-il les incliner ? Si oui de combien de degrés, quelle serait alors l'influence de l'orientation par rapport aux vents dominants… ? L'étude bibliographique effectuée au début de ce travail de thèse a apporté quelques éléments de réponse concernant ces effets de l'inclinaison et de l'orientation (Chapitre 1.2. IV.2.3), qui nous avaient conduit à incliner nos maquettes de seulement 5°, a fin de nous affranchir de l'effet d'orientation qui occasionnait selon la littérature des variations de flux métalliques plus significatifs (de l'ordre de 20 à 30%), que ceux observés pour différentes inclinaisons, a fortiori si l'on considère les flux par surface projetée (la variabilité est alors toujours inférieure à 20% et même à 5% dans la plupart des cas).

Afin de vérifier les conclusions de la littérature sur l'inclinaison, nous avons décidé, lors de la mise en place des premières maquettes, d'exposer également des bancs permettant de vérifier l'effet de l'inclinaison sur les flux métalliques émis par les matériaux.

II.1. Dispositifs expérimentaux mis en place

Trois maquettes ont servi à appréhender l'effet de l'inclinaison (Figure 90).

Figure 90 : Photographie du carré et des pyramides en zinc naturel neuf

Elles présentent toutes une base carrée de 0,7m de côté et ont une surface projetée identique à celle des autres maquettes (0,5m^2).

Ces trois maquettes ont été exposées sur le site de Créteil, pendant 14 mois, sur la même période que l'ensemble des autres bancs d'essais.

Le premier de ces bancs est un carré simple, présentant une inclinaison de 5°, il nous sert de référence par rapport aux deux autres et peut également être comparé au panneau rectangulaire en zinc naturel qui présente exactement les mêmes caractéristiques en termes de surface et d'inclinaison.

Les deux autres maquettes sont pyramidales, l'une présente une inclinaison de 45°, l'autre de 75°. Les eaux collectées sur les quatre faces de pyramides sont regroupées et mélangées dans un seul bidon de collecte, permettant de ne pas tenir compte de l'effet de l'orientation des faces par rapport aux vents dominants.

Le Tableau 58 ci-après regroupe les principales caractéristiques de ces trois maquettes : inclinaison, surface projetée et surface de matériau mis en œuvre,

Tableau 58 : Caractéristiques géométriques des pyramides

	Inclinaison (θ)	Surface projetée	Surface mise en œuvre
Carré	5°	0,5 m^2	0,504 m^2
Pyramide 45	45°	0,5 m^2	0,724 m^2
Pyramide 75	75°	0,5 m^2	1,931 m^2

Dans la suite, ces maquettes seront appelées « pyramides ».

II.2. Premiers résultats – premières questions

II.2.1. Effet de l'inclinaison : les pyramides

Les flux annuels de zinc mesurés sur ces bancs sont rapportés dans le Tableau 59 ci-après. Ces flux ont été exprimés d'une part par rapport à la surface de matériau mis en œuvre (à droite) et d'autre part par rapport à la surface projetée (à gauche). Dans les deux cas, les écarts observés entre les flux mesurés à 45° et à 75° par rapport au panneau carré ont été évalués.

Tableau 59: Flux annuels de zinc mesurés, par rapport à la surface de matériau mise en œuvre et par rapport à la surface projetée

Pente	Flux observé en mg. **m^{-2} mis en œuvre** an^{-1}	Ecart comparé à l'inclinaison 5%	Flux observé en mg. **m^{-2} projeté** an^{-1}	Ecart comparé à l'inclinaison 5%
5°	3450	-	3478	-
45°	3186	- 8%	4613	+ 25%
75°	1505	- 56%	5812	+ 40%

Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature : lorsque l'inclinaison augmente, le flux par m² mis en œuvre diminue tandis que le flux par m² projeté augmente mais avec des écarts entre les différentes inclinaisons assez importants par rapport à ceux citées dans la littérature. En effet, (Odnevall

Wallinder *et al.*, 2000) rapporte des écarts compris entre 16 et 48% par rapport à la surface de matériau mise en œuvre entre des inclinaisons de 7 et 45°, ces écarts sont réduits à moins de 17% si l'on considère les flux émis par surface projetée.

Les écarts observés sont systématiques, constatés pour toutes les périodes d'exposition, comme le montre la Figure 91. Les dynamiques observées au cours du temps sont les mêmes pour les 3 types de maquettes. Les différences de flux observées sont liées à des différences de concentration et non pas à une variabilité des volumes d'eau collectés, les volumes restant comparables quel que soit le banc considéré.

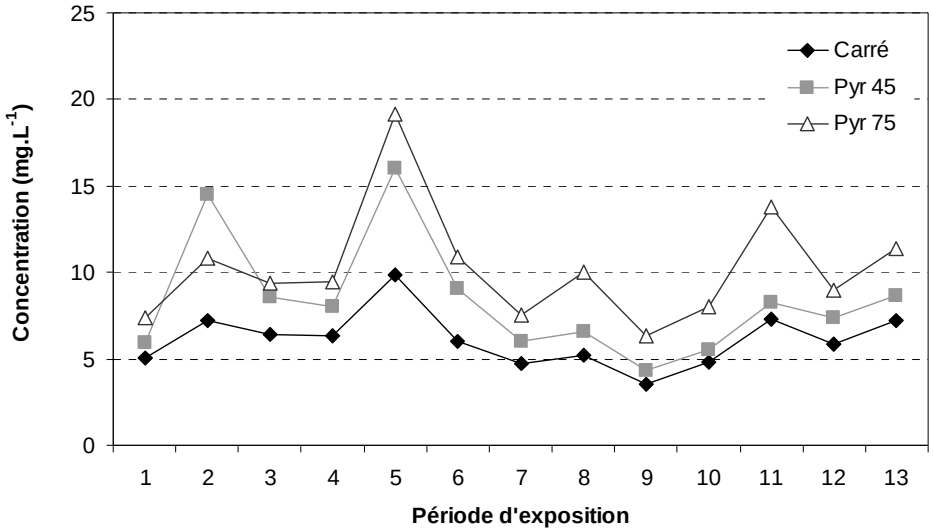


Figure 91 : Evolution des concentrations de zinc mesurées dans les eaux de ruissellement des pyramides et du carré, au cours de la période d'exposition

Ces résultats induisent une difficulté pour la transposition des données issues des bancs d'essais à une échelle spatiale plus importante. La compréhension des mécanismes en jeu s'avère nécessaire.

En effet, si l'augmentation du flux par surface projetée avec l'inclinaison est logiquement à relier à l'augmentation de la surface de contact et donc de la quantité de produits de corrosion solubilisables disponible à la surface des matériaux, aucune relation de proportionnalité directe n'a pu être mise en évidence, soulignant le fait que d'autres paramètres doivent intervenir.

Ces importantes variations des flux mesurés peuvent être liées à deux types de paramètres qui sont en fait étroitement liés : les critères géométriques des panneaux exposés, et les paramètres physiques d'écoulement de l'eau lors du ruissellement (vitesse d'écoulement, temps de contact entre l'eau et le matériau, différences du temps de séchage du fait de la pente…).

Afin d'identifier ces processus, nous avons, dans un premier temps, cherché à identifier les paramètres géométriques variables de nos maquettes :

1) La pente : en augmentant, elle induit d'une part une augmentation de la vitesse de l'eau et d'autre part une diminution du temps de séchage,
2) La longueur de parcours (L_p) de l'eau sur les panneaux pour une même surface projetée (S_{proj}):

plus le panneau est incliné, plus la longueur de parcours de l'eau est importante ; pour un panneau rectangulaire, on a :

$$Lp = \frac{L}{\cos(\theta)}$$ Equation 22

avec L la longueur projetée du panneau.

3) Le ratio surface de matériau (S_{mat}) / volume de pluie, qui varie avec l'inclinaison :

$$\frac{S_{mat}}{V_{Pluie}} = \frac{S_{proj}}{\cos(\theta)} \times \frac{1}{H \times S_{proj}} = \frac{1}{H \times \cos(\theta)}$$ Equation 23

4) La forme : nos bancs inclinés sont pyramidaux, les faces sont donc triangulaires, les résultats rapportés par la littérature ont été obtenus sur les panneaux rectangulaire. D'autre part, la mise en relation des résultats obtenus sur les pyramides avec ceux mesurés sur le panneau carré induit un biais du fait de la forme. Ces différences de géométrie se traduisent par des différences importantes de longueur de ruissellement, non proportionnelles à l'inclinaison.

Le Tableau 60 rapporte les différentes caractéristiques géométriques des différents bancs, les données concernant le rectangle ont été incluses avec celles du carré et des pyramides.

Tableau 60 : Caractéristiques géométriques des différents bancs

	S_{proj} (m^2)	S_{mat} (m^2)	Largeur de l'écoulement (m)	Longueur de l'écoulement* (m)	Inclinaison (°)
Rectangle	0,5	0,51	0,40	1,26	5
Carré	0,5	0,51	0,71	0,71	5
Pyr. 45	0,5	0,71	2,84	0,25	45
Pyr. 75	0,5	1,94	2,84	0,68	75

* : pour les deux pyramides, la longueur de l'écoulement correspond à la longueur du rectangle équivalent, de même surface et même largeur

Du fait du trop grand nombre de paramètres variables, il ne nous a pas été possible, sur la base seule de ces dispositifs expérimentaux initiaux, de répondre aux interrogations soulevées.

II.2.2. Effet de forme : carré versus rectangle

Un effet de forme ayant été suspecté sur les pyramides, nous avons comparé les résultats obtenus sur le panneau carré et sur le panneau rectangulaire, tout deux présentant la même surface, la même inclinaison et ayant été exposés sur les mêmes périodes. Ainsi, à surface et à pente égale, les différences de forme de ces panneaux se traduisent uniquement par des différences de longueur et de largeur d'écoulement (Tableau 60).

Le Tableau 61 rapporte les flux annuels de zinc mesurés sur ces deux panneaux, mettant en évidence que le panneau rectangulaire relargue davantage que le carré, environ 11% de plus.

Cette observation est systématique, pour chacune des périodes d'expositions, avec de différences comprises entre 5 et 23% entre les émissions des deux panneaux selon la période d'exposition

considérée.

Tableau 61 : Flux annuels de zinc mesurés sur les panneaux en zinc – Carré et rectangulaire

Panneau	Flux observé en mg. **m^{-2}mis en œuvre** an^{-1}	Ecart %
Carré	3450	-
Rectangle	3869	+ 10,8%

Considérant les deux panneaux, il s'avère que les surfaces peuvent être divisées en 2 parties (Figure 92). La partie 1, représentant 0,28 m^2, est commune aux deux panneaux, et subit de la même manière les précipitations. En revanche, les parties notées 2 ne sont pas lessivées de la même manière : sur le carré, la partie 2 du panneau ne reçoit que l'eau de pluie qui lui arrive en direct tandis que sur le rectangle, la partie 2 du panneau reçoit en plus l'eau qui a déjà ruisselé sur la partie 1 ; le volume qui ruisselle sur cette portion du panneau est donc plus important dans le cas du rectangle que dans celui du carré, pouvant contribuer à expliquer les différences observées concernant les flux.

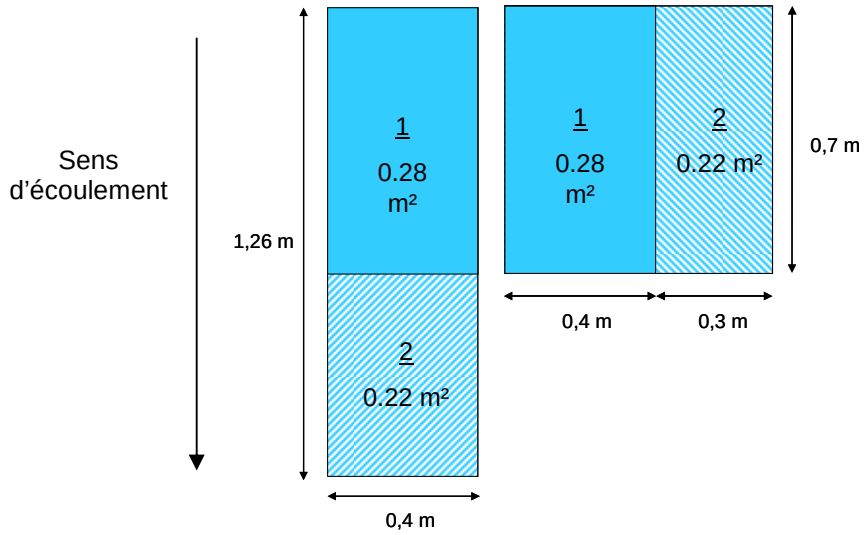


Figure 92 : Division des surfaces du rectangle et du carré

Si on considère que la partie 1 se comporte de la même manière quelle que soit la forme du panneau, il est possible de calculer un flux excédentaire lié uniquement à la partie 2 sur le rectangle par rapport au flux mesuré sur le carré. Il apparaît alors que selon la période d'exposition considérée, les 0,22 m^2 constituant la partie 2 du rectangle émettent 12 à 49% de plus que ce qui est mesuré pour cette même surface sur le carré.

II.3. Un « effet de longueur » du panneau suspecté

A la lumière de ces résultats, il semble donc que la longueur d'écoulement de l'eau sur le panneau joue un rôle important sur les niveaux de flux émis par les matériaux.

L'influence de ce paramètre ayant déjà été suspectée lors de l'analyse des résultats obtenus sur les pyramides, un nouveau dispositif expérimental a été mis en place dans le but de déterminer précisément cet effet de la longueur d'écoulement de l'eau, permettant par la suite d'interpréter les résultats obtenus

sur les pyramides.

III. Effet de la longueur d'écoulement

III.1. Dispositif expérimental – Flûte de Pan

Pour étudier l'effet de la longueur d'écoulement, 4 maquettes ont été utilisées. Toutes présentent une largeur d'écoulement identique à celle panneaux rectangulaires initiaux (0,4 m), mais leur longueur est variable : 0,5 m, 1 m, 2 m et 4 m (Figure 93). Ces maquettes présentent une inclinaison de 5° et sont toutes orientés dans la même direction. Ce dispositif expérimental, nommé « flûte de pan » du fait de sa forme générale, a été mis en place sur le site de Champs-sur-Marne.

Figure 93 : Photographie du dispositif « flûte de pan »

Tableau 62 : Caractéristiques géométriques des différents bancs de la flûte de pan

Banc	S_{proj} (m^2)	S_{mat} (m^2)	Largeur de l'écoulement (m)	Longueur de l'écoulement (m)	Inclinaison (°)
1	0,2	0,2	0,40	0,5	5
2	0,4	0,4	0,40	1	5
3	0,8	0,8	0,40	2	5
4	1,6	1,61	0,40	4	5

Les procédures d'échantillonnages et d'analyses sont identiques à celles employées pour les autres maquettes (Chapitre 2.2.I). Néanmoins, pour réduire les incertitudes liées à la collecte des eaux de ruissellement, 3 échantillons par banc ont été prélevés et analysés lors de chaque campagne de collecte, le résultat final correspond à la concentration moyenne mesurée.

L'exposition a été réalisée après celle des autres bancs et sur une période plus courte, du 29 avril au 8 août 2008, divisée en 6 périodes de 5 à 36 jours, présentant des caractéristiques de pluviométrie différentes.

Les caractéristiques de ces périodes, durées et hauteurs de pluie, sont rapportées dans le Tableau 63.

Tableau 63 : Périodes d'exposition : durées et hauteurs de pluie correspondantes

Période	Date début	Date fin	Durée (jours)	H (mm)
1	29/04/08	15/05/08	16	14,1
2	15/05/08	20/05/08	5	27,0
3	20/05/08	28/05/08	8	24,7
4	28/05/08	13/06/08	16	13,2
5	13/06/08	03/07/08	20	20,1
6	03/07/08	08/08/08	36	46,6

III.2. Résultats obtenus

III.2.1. Concentrations

Dans un premier temps, nous avons considéré les concentrations mesurées dans les eaux de ruissellement recueillies pour chacun des bancs, par période d'exposition (Figure 94).

Il apparaît que ces concentrations sont relativement constantes quelle que soit la longueur du panneau pour une même période d'exposition, les coefficients de variation au sein d'une même période varient de 2% (pour la période 6) à 8,5% (pour la période 5).

La concentration mesurée dans les eaux de ruissellement ne semble donc pas dépendre de la longueur parcourue par la pluie sur le panneau, impliquant que la dissolution et l'entraînement des produits de corrosion du zinc se fait rapidement quand la pluie entre en contact avec le matériau, sans que le temps de contact n'influe sur son efficacité. Dans le cas contraire, les concentrations seraient plus importantes pour le banc d'essai présentant la longueur la plus importante.

De manière globale, on note que les niveaux de concentrations mesurés sont très variables en fonction de la période considérée, témoignant une nouvelle fois de l'importance des paramètres tels que durée d'exposition et hauteur de pluie.

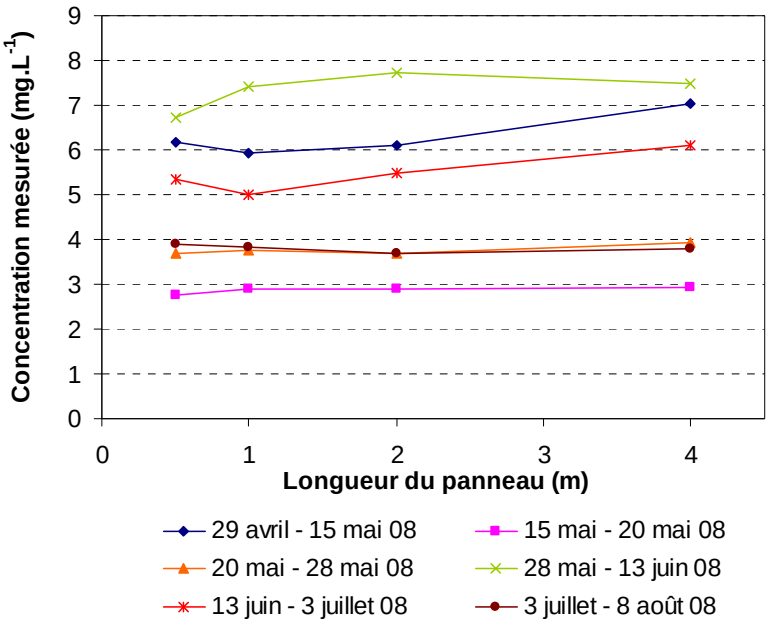


Figure 94 : Concentrations recueillies en fonction de la longueur d'écoulement du panneau et de la période d'exposition

Si on considère maintenant la concentration mesurée en fonction du ratio T/H (Figure 95) où T est la durée d'exposition et H la hauteur de pluie, ce qui correspond au modèle 2 défini dans le chapitre 2.3 (IV.2.2.2), on observe qu'une relation assez bien corrélée est obtenue, montrant que ce type de modèle est applicable pour l'ensemble des données des bancs « flûte de pan ».

La droite correspondant au modèle 2, tel qu'il avait été défini pour le banc en zinc sur le site de Champs lors de l'exposition de la première série de bancs, a également été tracée, montrant un léger décalage de la modélisation, en lien avec des conditions d'expositions très différentes (hauteur de pluie et durée totale d'exposition).

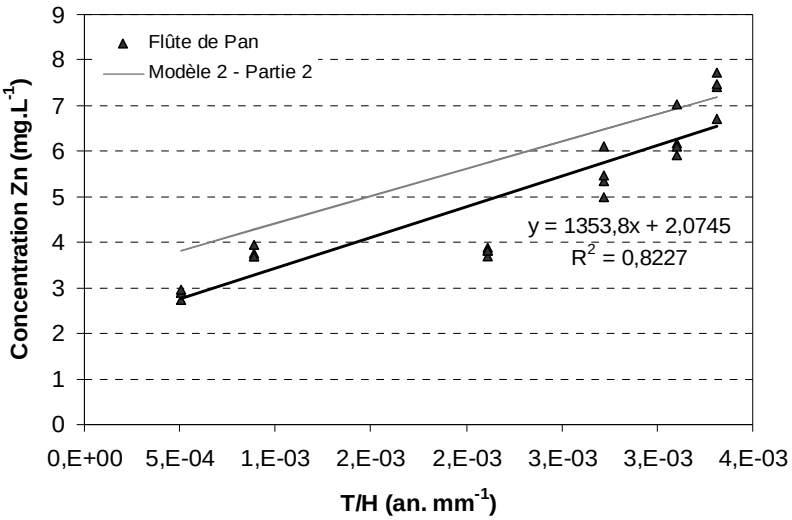


Figure 95 : Concentrations de zinc recueillies en fonction du rapport T/H

III.2.2. Masses de zinc récupérées

A partir des données de concentrations, les masses totales de métal recueillies sur chaque banc ont été calculées. Comme attendu étant donné que les concentrations émises sont stables en fonction de la longueur du panneau, on observe que les masses de métal recueillies augmentent linéairement avec la longueur des panneaux (Figure 96).

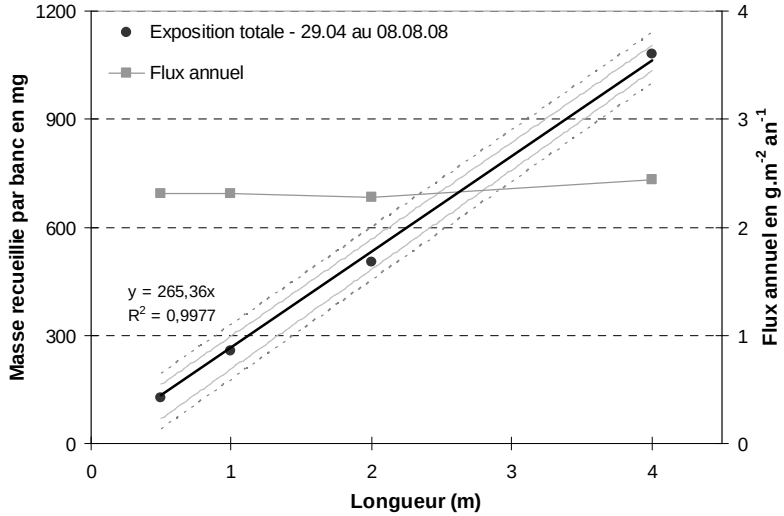


Figure 96 : Masses de zinc (en mg) recueillies (avec écart de confiance à 95%) et flux annuel calculé sur chaque banc, en fonction de la longueur d'écoulement

III.2.3. Flux mesuré

Comme pour les concentrations, les flux annuels émis par les différents panneaux sont constants pour une même période d'exposition.

Si l'on considère l'ensemble de la période d'exposition, le flux annuel moyen estimé est de l'ordre de 2,33 g. m^{-2} an^{-1}, avec des valeurs comprises entre 2,27 et 2,44 g. m^{-2} an^{-1} en fonction de la longueur d'écoulement.

On note que cette valeur est sensiblement plus faible que celle obtenue à partir des bancs d'essais précédents pour ce site, qui était de 3,3 $g.m^{-2}$ an^{-1}.

Cette différence peut être due au fait que la valeur estimée dans ce cas précis repose sur une importante extrapolation au niveau de la durée d'exposition : en effet, les maquettes n'ont été exposées que 3 mois, contre 14 pour l'expérimentation précédente, permettant notamment de mieux prendre en compte les niveaux de précipitations annuels.

Si on applique les modèles 1 et 2 définis dans le chapitre 2.3 (avec les paramètres définis alors pour le zinc naturel sur le site de Champs), les flux obtenus sont respectivement de 2,6 et de 2,8 $g.m^{-2}$ an^{-1}, soit 11 et 19% plus forts que ceux mesurés expérimentalement.

III.3. Conclusions

Les concentrations et flux par m^2 mesurés sur le dispositif flûte de pan sont assez stables pour une même période d'exposition, quelle que soit la longueur du panneau considéré.

Cela laisse supposer que les masses métalliques relarguées par des panneaux de caractéristiques géométriques différentes dépendront uniquement de la surface du panneau et de son inclinaison. Le paramètre longueur d'écoulement n'a visiblement pas d'impact sur les flux.

Ces nouvelles informations vont maintenant être utilisées pour l'interprétation et la mise en perspective des données recueillies sur tous les panneaux en zinc : les pyramides, le carré, le rectangle et les 4 panneaux rectangulaires de la « flûte de pan ».

IV. Prise en compte de l'influence de l'inclinaison

Il s'agit ici de mener une réflexion sur la manière dont l'inclinaison doit être prise en compte lors de la modélisation des émissions des toitures. En effet, nous avons pu constater précédemment que les émissions mesurées sur les pyramides n'évoluent pas de manière proportionnelle avec l'inclinaison.

IV.1. Dans le cas général

La concentration de métal [Me] recueillie dans les eaux de ruissellement d'un banc d'essai dépend de la valeur du ratio entre deux paramètres principaux : la masse de produits de corrosion lessivables présents en surface et le volume d'eau lessivant la surface.

On peut donc écrire :

$$[Me] = f\left(\frac{Masse\ de\ produits\ lessivables}{Volume\ d'eau\ collecté}\right)$$ Equation 24

La masse de produits lessivables dépend d'un coefficient α (fonction de l'historique du matériau) et de la surface de matériau disponible, elle-même étant fonction de la surface projetée et de l'inclinaison du panneau considéré (voir la transposition S_{mat} → S_{proj}, Chapitre 1.2, IV.2.3).

Le volume d'eau collecté dépend quant à lui de la hauteur de pluie (H) et de la surface projetée du panneau. L'équation ci-dessus devient alors :

$$[Me] = f\left(\frac{\alpha \times S_{proj} / \cos(\theta)}{H \times S_{proj}}\right) = f\left(\frac{\alpha}{H \times \cos(\theta)}\right)$$ Equation 25

La masse de métal émise par les matériaux est alors donnée par :

$$M = S_{proj} \times H \times C_{ruiss} \times [Me] = S_{proj} \times H \times f\left(\frac{\alpha' \times T}{H \times \cos(\theta)}\right)$$ Equation 26

Avec M, la masse de métal collecté sur le panneau ; C_{ruiss}, le coefficient de ruissellement de l'eau de pluie sur le panneau et T la durée d'exposition considérée.

Pour un site donné et à l'échelle de temps annuelle, le rapport (α' T / H) varie peu et peut être exprimé par une constante K.

$$K = \frac{\alpha' T}{H} = cste$$ Equation 27

En rapportant cette masse par m^2 de surface projetée, on tombe sur un modèle très proche du modèle 1 présenté dans le chapitre 2.3. Nous allons donc chercher un modèle du type :

$$M_{ruiss} = K \times H \times f\left(\frac{1}{\cos(\theta)}\right)$$ Equation 28

$$M = K \times H \times S_{proj} \times f\left(\frac{1}{\cos(\theta)}\right)$$ Equation 29

Avec M_{ruiss} exprimé en $g.m^{-2}$ et M exprimé en g.

La fonction faisant intervenir l'inclinaison reste cependant à caractériser. Pour essayer de réaliser ce travail, les données des bancs pyramidaux (les deux pyramides et le banc carré) en zinc naturel vont être utilisées.

IV.2. Caractérisation de la fonction f (1 / cos(θ))

Dans le cas des 2 pyramides et du carré, la surface projetée est constante et les conditions d'expositions sont identiques : le temps d'exposition et le volume de pluie reçu sont les mêmes pour les 4 maquettes.

On peut donc écrire :

$$\frac{M(\theta)}{M(5°)} = \frac{f\left(1/\cos(\theta)\right)}{f\left(1/\cos(5°)\right)}$$ Equation 30

En traçant M(θ) / M(5°) en fonction de 1/cos (θ), nous avons réussi à caler le modèle suivant (Figure 97) :

$$\frac{M(\theta)}{M(5°)} = 1{,}009 \times \left(\frac{1}{\cos(\theta)}\right)^{0{,}4055}$$ Equation 31

Soit :

$$M_{ruiss}(\theta) = K \times H \times \left(\frac{1}{\cos(\theta)}\right)^{0{,}4055}$$ Equation 32

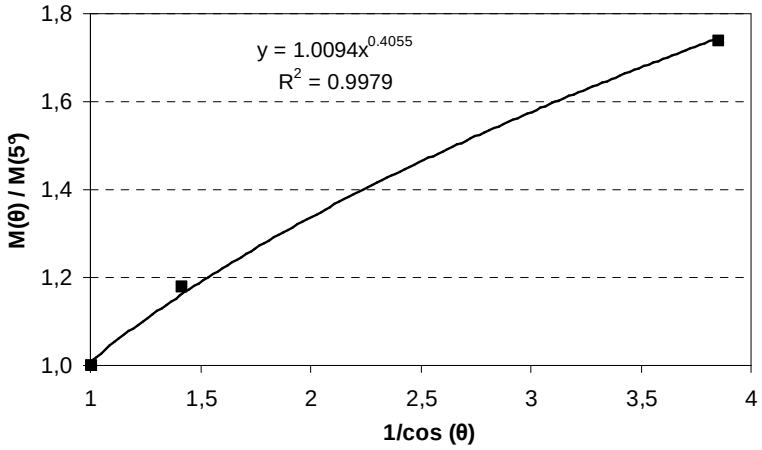


Figure 97 : Représentation du calage du modèle à partir des données des bancs pyramidaux

Il convient de préciser que ce modèle a été calé sur 3 points seulement, il est donc à considérer avec précautions. Pour le valider, il faudrait réaliser des expérimentations complémentaires avec des bancs d'inclinaisons différentes.

D'après ce modèle, pour les valeurs courantes d'inclinaisons employées en toitures – c'est-à-dire inférieures à 50°– l'écart induit sur la masse évaluée est inférieur à 20% (1% à 10°, 3% à 20°, 6% à 30°, 11% à 40° et 20% à 50°).

Le fait que la masse ruisselée ne croit pas linéairement avec 1 / cos(θ) peut être lié à un taux d'accumulation d'autant plus faible que le toit est pentu (le matériau sèche alors plus vite), et à une vitesse d'écoulement de l'eau de ruissellement plus importante.

IV.3. Application du modèle trouvé aux autres séries de données

Le modèle ainsi trouvé a été appliqué à l'ensemble des données collectées sur des maquettes en zinc naturel, soit :

- les deux pyramides, le carré et le rectangle de Créteil
- le rectangle initial et les 4 panneaux de la flûte de pan à Champs

Nous avons donc tracé, pour l'ensemble de ces bancs, la relation suivante, avec M la masse de métal recueillie par banc, exprimée en g (Figure 98) :

$$M = K \times H \times S_{proj} \times \left(\frac{1}{\cos(\theta)} \right)^{0,4055}$$ Equation 33

Les intervalles de confiance et de prédiction autour des valeurs estimées par le modèle ont également été représentés. La pente de la droite obtenue (correspondant à K) est de 0,0052 et R^2 = 0,994.

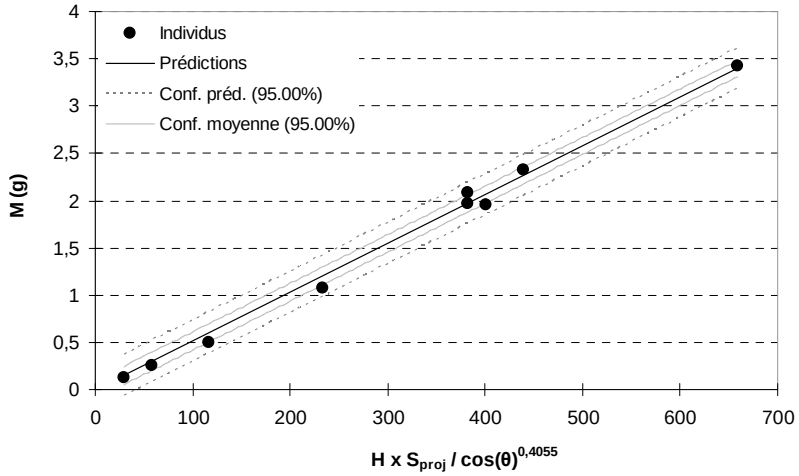


Figure 98 : Application du modèle à l'ensemble des maquettes en zinc naturel

Si le modèle est appliqué à chaque site indépendamment l'un de l'autre, on obtient des pentes de 0,0053 et 0,0048 pour Créteil et Champs, et lors de l'estimation des coefficients K_1 du modèle 1, les valeurs obtenues étaient respectivement de 0,0059 à Créteil et de 0,0050 à Champs. Nous observons donc des écarts de 11 et 5% observés lorsque l'inclinaison est prise en considération.

IV.4. Conclusions sur la transposition des émissions de zinc à des échelles spatiales plus importantes

L'influence de l'inclinaison sur les émissions de zinc émis par le zinc naturel a été évaluée à partir des résultats obtenus sur 2 maquettes pyramidales, inclinées à 45 et 75° et sur un panneau carré, présentant toutes la même surface projetée de 0,5 m^2.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence que la masse de zinc émise par les panneaux pouvait être modélisée par la relation suivante, avec un K relativement proche du K_1 estimé dans le modèle 1 défini dans le chapitre 2.3, pour lequel l'inclinaison n'était pas prise en compte.

$$M = K \times H \times S_{proj} \times \left(\frac{1}{\cos(\theta)} \right)^{0,4055}$$ Equation 33

De manière globale, on note que le facteur permettant d'inclure l'inclinaison dans le calcul des émissions métalliques n'a réellement un intérêt que lorsque l'inclinaison dépasse les 50°. Si l'inclinaison est inférieure, l'erreur induite par le fait de négliger ce facteur induit un biais inférieur à 20% dans l'estimation des émissions par le panneau.

Ainsi, dans la grande majorité des cas (les toits présentent souvent une pente inférieure à 50°), les masses de zinc émises par les matériaux ne dépendent que de la surface projetée du panneau et de la hauteur de pluie de la période d'exposition considérée.

Une transposition des résultats de flux annuels obtenus sur la première série de bancs d'essais semble donc possible à partir de la seule connaissance de la surface projetée de matériau et de la hauteur de pluie précipitée.

Ces résultats ont été calés sur les émissions de zinc. Il faudrait vérifier que la transposition des flux annuels pour les autres espèces métalliques peut se faire de façon similaire.

V. Validation à l'échelle de toits réels

Des eaux de ruissellement ont été collectées en descente de gouttière de deux toits différents, présentant des éléments métalliques.

L'objectif de ces prélèvements est de comparer les émissions mesurées à des émissions modélisées, utilisant les résultats des bancs d'essais et les règles de transposition à différentes échelles spatiales définies précédemment. Ces essais doivent permettre de valider les modélisations des émissions des rampants, comme des éléments singuliers, notamment des gouttières, à une échelle plus réaliste que celle des maquettes.

V.1. Dispositif expérimental mis en place

Les volumes de ruissellement sur un toit réel pouvant être très importants, seule une fraction des ruissellements a été collectée, la difficulté étant de prélever un échantillon représentatif de l'ensemble des eaux de ruissellement.

Un dispositif de collecte a donc été développé (Figure 99).

Figure 99 : Dispositif de collecte des eaux de ruissellements sur les toits réels

Celui-ci permet de dévier complètement une descente de gouttière vers une boite de répartition permettant de fractionner le volume d'eau provenant du toit. La boite de répartition se présente sous la

forme d'un cylindre à double fond, percé de 30 trous identiques dont un seul est relié au bidon de collecte, les autres étant redirigés vers le regard de collecte d'eau pluviale du bâtiment. L'ensemble des eaux de ruissellement drainées par la descente équipée est mélangé et l'échantillon recueilli dans le bidon de collecte est donc bien représentatif du ruissellement total, quelle que soit la durée de la pluie.

Le dispositif de collecte est réalisé en polypropylène afin de limiter les interactions avec les espèces métalliques présentes dans les ruissellements.

Les échantillonnages se font directement dans le bidon, l'acidification n'est réalisée qu'une fois l'échantillon prélevé (le volume nécessaire pour acidifier l'intégralité du contenu du bidon de collecte étant trop important). Trois échantillons sont collectés à chaque fois. Les prétraitements et analyses sont réalisés de la même manière que sur les bancs d'essais. Les apports atmosphériques sont déduits grâce aux bancs en plexiglas toujours en exploitation lors de ces expérimentations.

V.2. Description des toits équipés

Pour pouvoir utiliser les données de ruissellement obtenues sur les bancs d'essais, il fallait trouver des bâtiments situés aux abords de nos sites expérimentaux.

La prospection autour de l'Université de Créteil n'a rien donné, les bâtiments de cette zone urbaine dense étant presque tous équipés de toitures terrasses.

Nous avons donc choisi d'équiper des bâtiments à Champs-sur-Marne : un bâtiment du CSTB et un bâtiment d'école municipale.

V.2.1. Toit B1 – CSTB de Champs-sur-Marne

Ce bâtiment, situé au CSTB de Champs-sur-Marne à environ 200 mètres des bancs d'essais expérimentaux, a été entièrement rénové en 2003, toiture comprise (Figure 100).

Figure 100 : Photographie de la face est du bâtiment B1 – CSTB – Champs-sur-Marne

Il s'agit d'une toiture métallique en anthra-zinc, à deux versants, exposé est-ouest, d'une pente de 30°. Pour chaque versant, la longueur d'écoulement est de 10,8 m et la largeur de 24,3 m. La surface totale de la toiture est de 303 m^2 et la surface projetée est de 262,5 m^2. La longueur totale de gouttière est de

48,6 mètres linéaires.

La couverture a été montée à tasseaux espacés de 470 mm. Les éléments d'évacuation des eaux de pluies (gouttières et descentes) sont également en anthra-zinc. Les gouttières sont demi-rondes, de développée 0,33 m, de type anglaise posée sur crochets.

Le dispositif expérimental, installé sur l'angle S-E du bâtiment, permet de drainer la moitié de la face exposée à l'est, soit 65,2 m^2 en surface projetée, et une longueur de gouttière de 12,15 mètres linéaires. Le point de collecte est mis en évidence par une croix rouge sur la Figure 100.

Pour ce toit en anthra-zinc, considérant le spectre des émissions par ce matériau obtenu lors du travail sur bancs d'essais, nous considérerons les émissions de zinc et de nickel.

V.2.2. Ecole Pablo Picasso - Champs-sur-Marne

La toiture du bâtiment est en tuiles brunes et les éléments d'évacuations sont en zinc naturel. Ce bâtiment date des années 70 et n'a jamais été modifié depuis sa construction.

Il s'agit d'un toit assez complexe dont seule une petite portion a été échantillonnée (Figure 101).

Cette face est exposée au sud et présente une surface de rampant de 36,25 m^2. Son inclinaison est de 45°, impliquant une surface projetée de 25,65 m^2. La gouttière mesure 6,5 mètres linéaires. Une rive contre un mur présente sur la droite de la partie du toit échantillonnée est également en zinc : cette rive mesure 5 mètres linéaires.

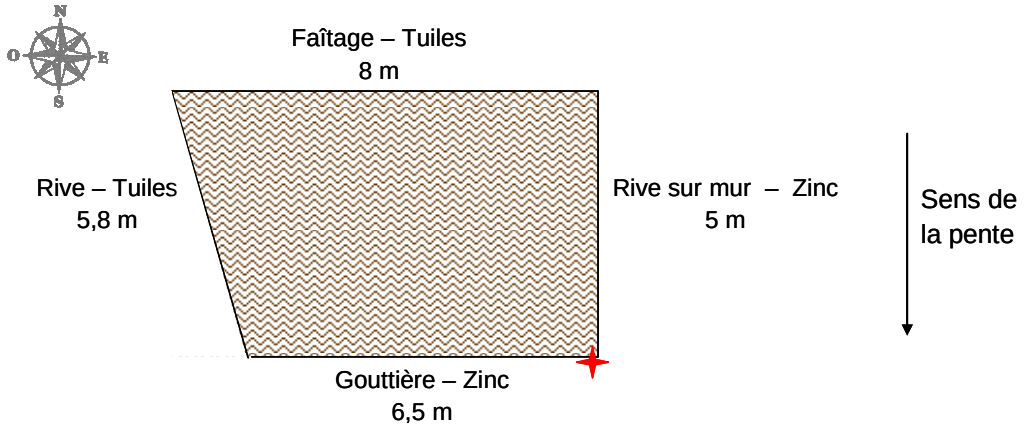


Figure 101 : Schéma de la portion de toit équipé à l'école Picasso – Champs-sur-Marne

Pour ce toit, partiellement constitué de zinc, seules les émissions de zinc seront considérées.

V.3. Périodes d'expositions

Les durées d'expositions sont plus ou moins longues, selon le toit considéré. Le toit B1 du CSTB a été équipé durant 236 jours (d'août 2007 à mars 2008), celui de l'école Picasso pendant 300 jours (de juin 2007 à mars 2008).

Comme pour les bancs d'essais, les eaux de ruissellement sont collectées en continu sur ces durées.

Les périodes de collectes sur les différents toits, ainsi que les hauteurs d'eau correspondantes, sont

regroupées dans le Tableau 64.

Tableau 64 : Collectes sur les toits réels : périodes de collecte et hauteur de pluies correspondantes

	B1 – CSTB		Picasso	
	Durée (jrs)	H (mm)	Durée (jrs)	H (mm)
1			16	48,0
2			11	44,0
3			21	28,0
4	11	46,0	27	77,0
5	46	61,0	46	61,0
6	46	70,9	46	70,9
7	24	66,4	24	66,4
8	52	61,4	52	61,4
9	57	82,0	57	82,0

V.4. Résultats

V.4.1. Emissions par les toits réels

A partir des concentrations mesurées dans les ruissellements recueillis, les masses métalliques émises par les portions de toits équipés ont été évaluées (Tableau 65).

Ces émissions sont globales, pour l'ensemble de la période d'échantillonnage de chacun des toits, et regroupent les émissions liées au rampant, aux gouttières mais aussi celles des différents éléments singuliers présents sur la toiture.

Tableau 65 : Masses métalliques (en g) mesurées pour les toits réels

	Exposition		Masses émises (g)	
	$S_{proj.}$ (m^2)	Durée (jours)	Zn	Ni
B1 - CSTB	65,2	236	87,9	$12{,}2.10^{-2}$
Picasso	25,6	300	6,5	-

V.4.2. Comparaison avec les masses estimées utilisant les données des bancs d'essais

V.4.2.1. Méthodologie

Nous avons mis en évidence dans la partie IV.3 de ce chapitre, que les masses métalliques émises par les matériaux lors du ruissellement pouvaient être modélisées suivant la formule suivante :

$$M_{espèce} = H \times K \times S_{proj.} \times \left(\frac{1}{\cos(\theta)} \right)^{0,4055} \qquad \text{Equation 33}$$

La constante K représentant une vitesse de dissolution / d'entraînement des produits de corrosion à la surface des matériaux. K est exprimé en $g.mm^{-1}\ m^{-2}$ quand on considère les émissions d'un matériau sous forme de rampant et en $g.mm^{-1}\ ml^{-1}$ pour un matériau utilisé en tant que gouttière.

L'idée ici est d'estimer les masses métalliques entraînées des toits réels testés à partir de cette équation, en utilisant les valeurs de K calculées à partir de résultats des bancs d'essais employant les différents matériaux rencontrés sur les toits échantillonnés.

Le facteur tenant compte de l'inclinaison est à prendre en considération particulièrement lorsque les inclinaisons sont supérieures à 50°.

V.4.2.2. Evaluation des constantes K nécessaires au calcul

Les toits réels étant localisés à Champs-sur-Marne, ce sont les données des bancs d'essais exposés sur ce site qui ont été utilisées.

Considérant les matériaux retrouvés sur les toits équipés, nous avons utilisé les données issues des bancs d'essais en anthra-zinc (rampant et gouttières) et de la gouttière en zinc ancien.

Les constantes K ont été évaluées en utilisant les flux mesurés, la surface des bancs d'essais et la hauteur d'eau précipitée durant l'exposition.

Le Tableau 66 regroupe les valeurs des constantes K calculées pour l'estimation des masses métalliques émises par les toits réels étudiés.

Deux évaluations ont été réalisées : la première (K_1) utilise l'ensemble des données des bancs d'essais, l'autre ne tient compte que des résultats obtenus sur la même période d'exposition que celle des toits réels (K_2), l'idée étant de voir si l'utilisation des valeurs annuelles sont suffisamment représentatives pour pouvoir être utilisées lors de l'estimation des émissions de matériaux de toitures, quelle que soit la période à laquelle ils ont été exposés.

On note que la valeur K_1 de l'anthra-zinc (pour le rampant) correspond bien à celle évaluée dans le chapitre 2.3 (IV.2.1) lors du travail effectué sur le modèle 1.

Tableau 66 : Constantes K nécessaires aux évaluations théoriques des émissions des toits réels

		Anthra-Zinc		**Zinc ancien**
Constantes K		**Rampant** $g.mm^{-1}\ m^{-2}$	**Gouttière** $g.mm^{-1}\ ml^{-1}$	**Gouttière** $g.mm^{-1}\ ml^{-1}$
K_1	Zn	$3{,}04.10^{-3}$	$4{,}8.10^{-4}$	$1{,}16\text{-}10^{-3}$
	Ni	$7{,}92.10^{-6}$	$8{,}9.10^{-7}$	-
K_2	Zn	$3{,}10.10^{-3}$	$4{,}2.10^{-4}$	$1{,}08.10^{-3}$
	Ni	$6{,}47.10^{-6}$	$5{,}8.10^{-7}$	-

On note que la prise en compte de périodes d'exposition différentes pour le calcul de ces constantes ne modifie pas fondamentalement les valeurs obtenues, notamment pour les constantes relatives au zinc pour lequel les écarts observés sont toujours inférieurs à 13%. Pour le nickel, la variabilité observée est plus importante, de 18% si on considère le rampant, à 35% pour la gouttière.

V.4.2.3. Evaluation des masses théoriques émises par les toits réels

Pour calculer les émissions théoriques émises par les toits, deux calculs doivent être effectués, le premier concerne les émissions du rampant, le second celles des gouttières. Les émissions totales étant

obtenues ensuite par simple addition.

Les métrés des éléments métalliques de chacun des toits sont rappelés dans le Tableau 67 ci-après.

Tableau 67 : Métrés des éléments métalliques sur les toits réels équipés

	Rampant (m^2)	Gouttière (ml)	Autres (ml)
B1 – CSTB	65,2	12,15	-
Picasso	-	6,5	5

Pour le toit de l'école Picasso, le comportement de la rive contre le mur sur la droite (Figure 101) a été considéré comme équivalent à celui d'une gouttière.

Le Tableau 68 synthétise les résultats obtenus par le calcul, les masses notées M_1 correspondent aux calculs effectués en utilisant les constantes K_1 et celles notées M_2 utilisent les constantes K_2. Pour les émissions de zinc du bâtiment B1, les émissions théoriques ont d'abord été calculées sans tenir compte de l'inclinaison, puis en utilisant la fonction définie en IV, pour une inclinaison de 30°, c'est-à-dire en appliquant le facteur $(1 / \cos (30))^{0,4055}$.

Pour le toit de l'école Picasso, l'inclinaison n'a pas été prise en compte puisque le rampant est en tuiles et non pas en métal.

Les masses observées (M_{obs}), présentées dans le Tableau 65, sont rappelées ici pour faciliter la comparaison.

Tableau 68 : Masses métalliques théoriques (en g) émises par les toits réels équipés

Masse M (g)		**B1 - CSTB**		**Picasso**
		Sans θ	**Avec θ**	**Sans θ**
M_1	Zn	79,2	83,9	7,2
	Ni	$20,5.10^{-2}$		-
M_2	Zn	80,3	85,1	6,7
	Ni	$16,6.10^{-2}$		-
M_{obs}	Zn	87,9	87,9	6,5
	Ni	$12,2.10^{-2}$		-

V.4.2.4. Comparaison entres émissions mesurées et émissions calculées

- *B1 – CSTB*

Pour le zinc, les résultats obtenus par l'évaluation théorique des masses relarguées à l'échelle du toit sont très satisfaisants, les masses théoriques et observées ne diffèrent que d'environ 10%. La précision est un peu améliorée (9% d'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux) si on effectue le calcul en utilisant les constantes K_2, déterminées sur les bancs d'essais pour la même période d'exposition.

Pour le nickel, on note que l'estimation théorique a tendance à largement surestimer les émissions, de 68% pour M_1 et de 37% pour M_2. Dans ce cas, un effet de l'âge du matériau peut expliquer le phénomène observé. En effet, le nickel étant utilisé dans le revêtement de surface de l'anthra-zinc, celui-ci tend à s'épuiser au bout de quelques années (le revêtement s'appauvrit en nickel au fur et à mesure des

lessivages du matériau). L'anthra-zinc présent sur le toit B1 du CSTB était âgé de 4 à 5 ans au moment des expérimentations, alors que les matériaux utilisés sur les bancs d'essais étaient neufs. Les constantes K estimées à partir des bancs ont donc tendance à être trop importantes.

On note enfin que pour les émissions de zinc, la prise en compte de l'inclinaison suivant la loi établie précédemment permet de réduire les écarts entre les masses théorique et observée sur le B1 à 4,5% si l'on effectue le calcul avec K_1 et à 3,2% si on considère K_2.

- *Picasso*

Les estimations théoriques des émissions de zinc par le toit de l'école Picasso sont satisfaisantes, avec des écarts par rapport aux observations compris entre 3% (M_2) et 10% (M_1).

La gouttière et la rive semblent bien se comporter de la même manière, tel que cela a été supposé lors du calcul.

Pour effectuer une évaluation plus précise encore, il aurait été possible de mesurer la largeur de la rive et de calculer la surface associée. Le calcul théorique aurait alors été effectué en affectant à cette surface le K correspondant au panneau de zinc ancien.

Dans tous les cas, l'impact de la présence d'éléments métalliques sur les émissions des toits non métalliques est bien mis en évidence ici : les masses de métaux relarguées par les éléments d'évacuation et d'étanchéité peuvent être importantes. Ce point sera abordé plus longuement dans le chapitre 3.3.

V.4.3. Conclusion

La loi d'extrapolation des résultats obtenus sur les bancs d'essais à des échelles spatiales plus importantes, telle qu'elle a été définie en IV.3. donne des résultats satisfaisants pour le zinc sur les deux toits réels testés. Les émissions théoriques calculées en utilisant cette loi et les résultats des bancs d'essais sont cohérentes avec les mesures effectuées.

Les écarts pour l'élément zinc n'excédent pas les 10%, ces écarts étant réduits à moins de 5% sur le bâtiment B1 si l'inclinaison est prise en compte par le calcul théorique.

La prise en compte de la surface projetée pour le calcul donne des résultats satisfaisants, pour les deux toitures testées, présentant des inclinaisons différentes. Les émissions mesurées sont supérieures à celles calculées. Cela peut être lié pour le bâtiment B1 au fait que la mise en œuvre du matériau utilise des tasseaux, ce qui augmente la surface de métal en contact avec l'eau de pluie. De plus, la face du toit équipé est exposé à l'est, c'est-à-dire à l'abri du vent dominant, ce qui peut occasionner un volume de pluie intercepté par la toiture un peu moindre. Enfin, les différences observées peuvent également être liées au fait que les estimations réalisées ne tiennent pas compte des descentes de gouttières, qui sont pourtant en zinc (anthra sur le B1 – CSTB, ancien sur l'école Picasso). Le comportement des descentes n'a en effet pas été étudié sur banc d'essais, les longueurs de ces éléments étant de toute façon inaccessibles à partir d'une image aérienne, leurs émissions ne sont donc pas modélisables à grande

échelle.

Pour le nickel issu de l'anthra-zinc, les résultats sont moins fiables, très probablement en lien avec un épuisement progressif de cet élément au cours du temps dans la couche de prépatinage du matériau.

VI. Application à la parcelle

Le travail expérimental réalisé dans cette partie a été effectué en collaboration avec Adèle Bressy, dont le sujet de thèse porte sur les flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Le site expérimental choisi est exploité dans le cadre de son travail.

Il s'agit ici d'essayer de modéliser les émissions métalliques d'un bâtiment à l'échelle de la parcelle. Le but étant de vérifier qu'un tel travail est possible, tenant compte à la fois de l'extrapolation dans l'espace (changement d'échelle spatiale) et dans le temps (seuls des échantillonnages ponctuels à l'échelle de l'évènement pluvieux sont possibles).

VI.1. Description de la parcelle étudiée

La parcelle considérée est située dans la Zone d'Aménagement Concertée (ZAC) du Clos Saint-Vincent à Noisy-le-Grand (93). Cette parcelle se trouve dans un petit bassin versant urbain (nommé Îlot 2) de 8210 m^2, comprenant 2 autres parcelles bâties et une voirie, assaini par un réseau séparatif strict.

La parcelle présente une surface totale de 1288 m^2. La surface bâtie est de 892 m^2, comprenant 555 m^2 de toiture en zinc, 272 m^2 de terrasses et balcons et 64 m^2 de surfaces diverses bétonnées (allée, entrée…). Le reste de la parcelle (396 m^2) est constitué d'un jardin sur dalle drainé.

Figure 102 : Vue aérienne (InterAtlas 2005) de la parcelle étudiée

La croix blanche apparaissant sur la photographie met en évidence le point d'exutoire des eaux pluviales de la parcelle, au point d'entrée dans le réseau d'assainissement.

Considérant la ventilation des surfaces sur cette parcelle, on admettra dans la suite que les métaux recueillis dans les eaux de ruissellement de cette parcelle (particulièrement le zinc) sont issus de la toiture.

VI.2. Echantillonnage : stratégie et dispositifs

Ce site ayant été équipé dans le cadre d'un travail expérimental important, nous avons utilisé les dispositifs en place, en les adaptant aux spécificités de la collecte d'échantillons pour l'analyse de métaux.

VI.2.1. Pluviométrie et retombées atmosphériques

Le centre culturel Michel Simon (Figure 103) a été choisi comme site de collecte des retombées atmosphériques et de mesure de la pluviométrie car il est le plus haut bâtiment de la ZAC ce qui limite les apports locaux et les perturbations.

Le pluviomètre utilisé est identique à celui employé à Créteil lors de l'exposition des bancs d'essais. Il s'agit d'un pluviomètre à auget (3029 de la marque Alcyr). La surface de son cône de réception est 400cm² et le volume de chaque auget correspond à 0,2 mm de pluie. La précision annoncée est de 4% à 60mm/h et de 11% à 200mm/h.

La précision du pluviomètre est vérifiée en récupérant le volume d'eau passé au travers des augets dans un bidon et en le comparant au volume mesuré.

Le collecteur de retombées atmosphériques est un entonnoir pyramidal en acier inoxydable de surface 1m^2 relié à un flacon en PEHD de 35 litres. Le flacon est mis en place juste avant la pluie à échantillonner et récupéré immédiatement après permettant d'échantillonner les retombées sèches accumulées sur l'entonnoir pendant le temps sec et les retombées humides pendant la pluie. La période d'échantillonnage des retombées atmosphériques totales est donc la même que celle d'échantillonnage du ruissellement dans le réseau.

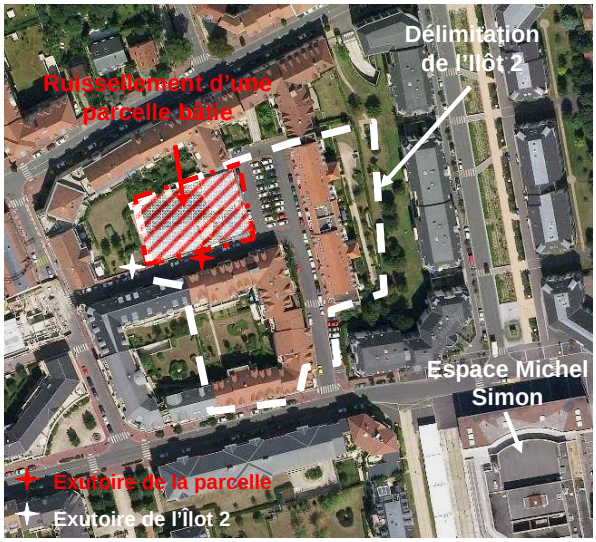


Figure 103 : Vue aérienne (InterAtlas 2005) de l'Îlot 2, et des points de mesures

VI.2.2. Prélèvements des eaux de ruissellement de la parcelle

Les échantillonnages d'eau à l'aval de la parcelle sont faits par des préleveurs automatiques Bühler 1029 (de la marque Hach Lange) contenant un mono flacon en PEHD de 20L pour les métaux.

Les préleveurs sont programmés proportionnellement au débit, c'est-à-dire qu'un échantillon moyen proportionnel au volume d'eau de l'événement pluvieux est prélevé. Ici, le préleveur permettant l'échantillonnage de la parcelle étudiée est asservi au débitmètre de l'exutoire de l'Îlot 2, distant de quelques mètres seulement.

Le pas de volume de prélèvement choisi est le compromis entre le fait d'avoir assez de volume d'eau pour l'analyse d'une pluie de période de retour d'un mois ; et le fait d'avoir un flacon suffisamment grand pour une pluie de période de retour 1 an.

Trois échantillons sont ensuite prélevés dans le bidon de collecte selon le même protocole que lors des échantillonnages sur les toits réels. Ces trois échantillons subissent le même traitement que celui décrit dans le chapitre 2.2. avant d'être analysés en ICP-AES.

VI.2.3. Mesure de débit

La mesure du débit est un enjeu important, non seulement pour connaître le fonctionnement hydraulique du réseau, mais aussi pour prélever un échantillon représentatif de l'événement pluvieux et estimer correctement les flux métalliques.

La mesure directe du débit de la parcelle étudiée n'étant pas possible, le débit mesuré à l'aval de l'Îlot2 est utilisé pour asservir les prélèvements, mais aussi pour caler les coefficients de ruissellement des différentes surfaces urbaines.

Le débit d'eau d'un écoulement gravitaire à surface libre dépend à la fois de la vitesse moyenne de l'eau et de sa hauteur dans la section. La mesure du débit nécessite donc la mesure simultanée des deux grandeurs.

La technique la plus précise pour la mesure des faibles hauteurs d'eau est la mesure par bulle à bulle (les mesures de hauteur d'eau par ultrasons ne sont pas adaptées à l'environnement encombré de nos regards, et les piezzomètres ne sont pas assez sensibles aux petites hauteurs d'eau comme nous l'avons testé avec une sonde piezzo sur le débitmètre Sigma 950). La mesure de la vitesse par effet Doppler est la plus facile à mettre en œuvre, par rapport à l'induction électromagnétique pour des canalisations en charge, ou aux courantomètres.

Un débitmètre sigma 950 (Hach) a donc été installé à l'exutoire de l'Îlot 2. Il comporte une sonde combinée qui mesure la hauteur d'eau par bulle à bulle et la vitesse par effet Doppler. Le débit est alors calculé d'après la géométrie de la canalisation. Un petit bourrelet profilé a été mis en place au niveau du radier pour augmenter la hauteur d'eau d'environ 5 cm pour mesurer la vitesse même aux faibles hauteurs d'eau.

VI.3. Evènements échantillonnés

Les campagnes de mesures sur ce site ont été effectuées entre le 15 mai et le 4 juin 2008. Au total, cinq périodes pluvieuses ont été échantillonnées.

Pour rendre compte du contexte pluviométrique sur cette période et situer les évènements pour lesquels nous avons pu collecter des échantillons, une synthèse simplifiée de la chronique des pluies du mois entier a été réalisée (Tableau 69). Les pluies ayant été très rapprochées sur cette période, certaines ont été regroupées par séquence pluvieuse, les échantillonnages ont parfois été effectués sur des séquences constituées de plusieurs évènements. Les séquences échantillonnées apparaissent en gras dans ce tableau.

Tableau 69 : Chronique des séquences pluvieuses de mai 2008 à Noisy-le-Grand et séquences échantillonnées (en gras)

Séquence	Début	Fin	Durée (jours)	H (mm)	Imax ($mm.h^{-1}$)	Nb Pluies
S1	30/04/08 15:46	02/05/08 11:33	1,82	1,6	7,0	1
S2	02/05/08 11:33	15/05/08 13:23	13,08	8,6	5,9	4
S3	**15/05/08 13:23**	**16/05/08 18:35**	**1,22**	**20,4**	**180,0**	**1**
S4	16/05/08 18:35	18/05/08 14:57	1,85	36	102,9	4
S5	**18/05/08 14:57**	**26/05/08 04:20**	**7,56**	**7**	**18,5**	**2**
S6	**26/05/08 04:20**	**28/05/08 02:54**	**1,94**	**23,2**	**90,0**	**7**
S7	**28/05/08 02:54**	**02/06/08 11:24**	**5,35**	**4,6**	**5,3**	**1**
S8	**02/06/08 11:24**	**04/06/08 04:45**	**1,72**	**6,6**	**5,7**	**2**

Le moi de mai 2008 se caractérise par une période sèche en début de mois (la séquence 2 n'a vu aucune précipitation jusqu'au 14/05/08), et par une deuxième quinzaine très pluvieuse : les 16, 17 et 18 mai, on note un cumul de précipitations de 56,4 mm ; et une autre séquence particulièrement humide est relevée entre les 26 et 28 mai, avec un cumul de 23,2 mm.

Cette forte variabilité des précipitations au cours du mois peut influer sur les niveaux de ruissellements métalliques, à travers le stock de produits de corrosion disponibles en surface au début des différentes séquences.

Les séquences pour lesquelles nous avons collecté des échantillons ont également des caractéristiques très variables, tant en terme de hauteur de pluie précipitée que de durée.

VI.4. Masses de zinc émises lors des séquences échantillonnées

VI.4.1. Méthode de calcul

Le calcul des masses métalliques émises par la parcelle nécessite la connaissance des volumes recueillis sur la parcelle et donc des coefficients de ruissellement des différents types de surfaces.

VI.4.1.1. Coefficients de ruissellement

Le débitmètre à l'exutoire de l'Îlot 2 permet de connaître le volume total drainé sur le bassin versant. A partir de ce volume et en tenant compte du volume théorique de la pluie et des surfaces des toitures, voiries et jardins, les coefficients de ruissellement des différentes surfaces ont pu être estimés. Les différents coefficients de ruissellement calculés sont regroupés dans le Tableau 70.

Ces coefficients sont variables d'une séquence pluvieuse à une autre, du fait de l'importance et de

l'intensité des pluies, les capacités d'absorption de la pluie par les surfaces non imperméabilisées, les jardins dans notre cas, pouvant en effet être très différentes en fonction de la nature de l'évènement pluvieux. Les coefficients de ruissellement des jardins sont très variables, de 0 à 0,8 selon la période considérée, en lien avec les intensités de pluie les plus importantes.

Les coefficients de ruissellement des voiries et des toitures sont toujours élevés, compris respectivement dans des fourchettes de 0,8 et 0,9 et de 0,9 et 1, l'imperméabilité de ces surfaces étant très importantes.

Tableau 70 : Coefficients de ruissellement sur l'Îlot 2

	C_{ruiss} Jardin	C_{ruiss} Toitures	C_{ruiss} Voiries
S3	0,8	1	0,9
S5	0	0,9	0,8
S6	0,7	1	0,9
S7	0	0,9	0,8
S8	0	0,9	0,8

Le fonctionnement hydraulique des jardins est assez complexe et atypique du fait de leur construction sur dalle : pour les pluies de faibles intensités, le ruissellement est nul tant que la couche de sol n'est pas saturée (cas de S5, S7 et S8), tandis que pour les pluies de forte intensité (S3 et S6), l'eau ruisselle en surface du jardin et est collectée par des avaloirs.

VI.4.1.2. Volumes de ruissellement sur la parcelle

A partir de la pluviométrie, des différentes surfaces et de leurs coefficients de ruissellement associés, les volumes d'eau de ruissellement générés par la parcelle étudiée ont pu être estimés pour chaque séquence échantillonnée (Tableau 71).

VI.4.2. Masses de zinc émises par la parcelle

A partir des concentrations de zinc mesurées dans les eaux de ruissellement collectées, et des volumes de ruissellement calculés sur la parcelle, les masses de zinc émises à l'échelle de la parcelle peuvent être calculées. Pour cette parcelle, on a admis que le zinc émis provenait exclusivement du toit, les flux émis par m^2 de toiture et par mm de pluie ont donc également été estimés. Toutes ces données sont regroupées dans le Tableau 71.

Tableau 71 : Volumes de ruissellement, concentrations et masses de zinc recueillis sur la parcelle étudiée

	V_{ruiss} Parcelle (m^3)	[Zn] ($\mu g.L^{-1}$)	M_{zinc} (g)	Flux Zinc Toit (mg. m^{-2} mm^{-1})
S3	24,7	3061	75,48	6,67
S5	5,6	3565	20,02	5,15
S6	27,1	1864	50,57	3,93
S7	3,5	2771	10,23	4,01
S8	5,3	2988	15,83	4,32

Les flux de zinc émis par le toit sont compris entres 4,01 et 6,67 mg. m^{-2} mm^{-1}, ce qui est cohérent avec

les flux mesurés sur les bancs d'essais expérimentaux : 5,23 mg. m^{-2} mm^{-1} en moyenne sur les 14 mois d'exposition.

La forte valeur obtenue lors de la séquence 3 est certainement due au stock important de produits de corrosion présent à la surface du matériau avant la pluie : une période sèche importante ayant été observée les jours précédents.

A l'inverse, la faible valeur de la séquence 7 met en évidence un épuisement de ce stock après les nombreuses précipitations entre les séquences 3 et 6.

Le flux moyen émis par le toit considéré est de 0,31 g.m^{-2} pour la période entière, ce qui correspond à un flux annuel de l'ordre de 6,35 g.m^{-2} an^{-1}. Cette valeur est très importante, presque le double de ce qui a été mesuré sur les bancs d'essais (3,3 g.m^{-2} an^{-1}). Cet écart important est à relier aux conditions de pluviométrie importantes lors des échantillonnages effectués.

VI.5. Modélisation des émissions

VI.5.1. En cumulé sur l'ensemble de la période

Les modèles 1 et 2 développés dans le chapitre 2.3. IV.2. ont été appliqués sur l'ensemble du mois de mai.

Pour vérifier les résultats obtenus, ces modèles ont également été appliqués aux seules séquences pour lesquelles des échantillons d'eau de ruissellement ont été collectés, mettant en évidence que le modèle 1, tenant compte uniquement de la hauteur de pluie précipitée permet de prédire très correctement les émissions de zinc, avec un écart de seulement 0,5% par rapport à la valeur mesurée. Les résultats ont été exprimés en gramme pour la période considérée et rapportés en g. m^{-2} an^{-1}.

Tableau 72 : Emissions de zinc du toit, masses évaluées en utilisant les modèles 1 et 2 d'extrapolation dans le temps et masse mesurée lors des échantillonnages

Donnée	Période	Modèle 1	Modèle 2	Observé
Masses (g)	Mai 2008	283,5	269,2	-
	S3, S5, S6, S7 et S8	171,5	150,4	171,7
Flux annuels (g. m^{-2} an^{-1})	Mai 2008	5,40	5,13	
	S3, S5, S6, S7 et S8	6,34	5,56	6,35

Ce résultat confirme les conclusions obtenues dans le chapitre 2.3. IV.2., la hauteur de pluie est un paramètre suffisant pour prédire les émissions métalliques pour des hauteurs de pluies relativement importantes.

VI.5.2. Séquence par séquence

Reste maintenant à déterminer si les évolutions des émissions au sein même de la période d'exposition peuvent être modélisées. L'idée est donc d'essayer d'appliquer le modèle 3 développé dans le chapitre 3.2 IV.2.2.3., à la période considérée, en utilisant les paramètres de calage obtenus pour les bancs

d'essais.

Cette transposition est délicate puisque le changement d'échelle est double : changement d'échelle spatiale, du banc d'essais de ½ m^2 à une toiture de 555 m^2 ; et changement d'échelle de temps, les échantillonnages ont été réalisés ici à l'échelle de l'évènement pluvieux, alors que les durées des périodes d'échantillonnage sur lesquelles le modèle a été calé sont de l'ordre du mois.

VI.5.2.1. Résultats

Dans un premier temps, le modèle a été utilisé avec les paramètres de calage obtenus sur les bancs d'essais (Tableau 73).

Tableau 73 : Rappel des paramètres d'ajustement du modèle 3, calés pour le zinc naturel exposé à Champs-sur-Marne

	K_{acc} (mg.jr^{-1})	K_{diss} (mg.mm^{-1})	$M_{ini,0}$ (mg.m^{-2})	α
Zinc neuf	8,7	0,032	702	0,65

La Figure 104 montre la représentation graphique de la modélisation effectuée, on note que les évolutions entre les périodes sont respectées par les valeurs modélisées (notamment pour les 4 derniers points pour lesquelles des mesures expérimentales ont été réalisées.

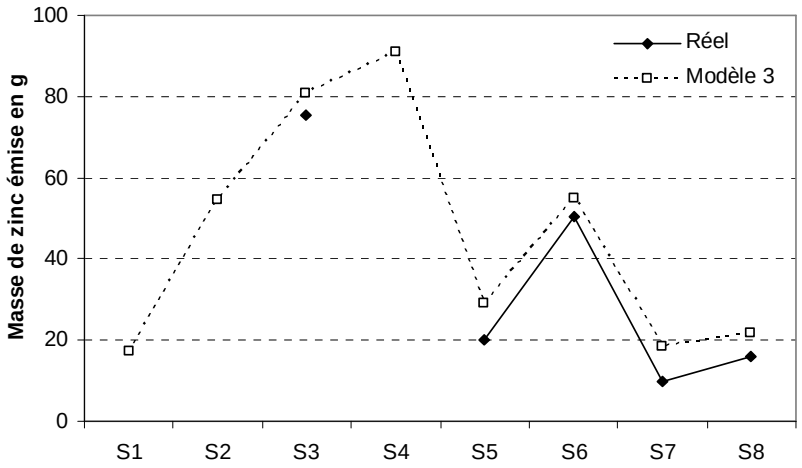


Figure 104 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées (en blanc)

Néanmoins, on peut observer que les valeurs des masses calculées par le modèle présentent un léger décalage avec les valeurs mesurées. Ce décalage peut être dû à la valeur de la masse initiale de produits de corrosion présents à la surface du matériau, cette masse étant fonction des évènements pluvieux précédents l'exposition. Les valeurs données par le modèle étant systématiquement supérieures à celles mesurées, on peut supposer que cette masse initiale est trop élevée dans ce cas précis.

VI.5.2.2. Calage de $M_{ini,0}$: un ajustement nécessaire

Pour tenter d'améliorer la modélisation, nous avons donc calé de nouveau le paramètre « masse initiale » du modèle, les valeurs des autres paramètres restant inchangées.

Le calage réalisé a abouti à une masse initiale de 609 mg. m^{-2} au lieu de 702 mg. m^{-2}. Cette légère

différence permet d'optimiser la modélisation, les écarts entres valeurs estimées et mesurées sont réduits.

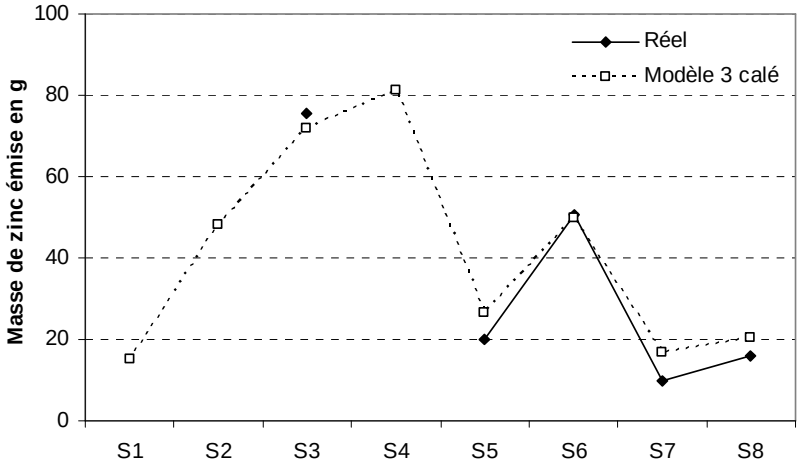


Figure 105 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées (en blanc) – Modèle calé

Afin de mettre en évidence l'influence des évènements pluvieux précédents les périodes d'exposition considérées sur la masse initiale à prendre en compte lors de la modélisation, différents calages de cette masse ont été effectués, à partir de la prise en compte de différentes périodes d'exposition. Les masses initiales ainsi obtenues sont rapportées dans le Tableau 74.

Tableau 74 : Masses initiales de produits de corrosion disponibles sur le matériau calées dans différentes conditions

	Simulation 1 S1 → S8	Simulation 2 S3 → S8	Simulation 3 S5 → S8
$M_{ini,0}$ calée ($mg.m^{-2}$)	609	585	335

Ces résultats mettent bien en évidence que la masse initiale de produits de corrosion présents à la surface du matériau au début de l'exposition est soumise à une grande variabilité en fonction des évènements pluvieux précédents. En effet, si on considère la simulation 2, effectuée après une assez longue période sèche (environ 12 jours durant la séquence 2), la masse initiale calée par le modèle est sensiblement équivalente (3,9 % d'écart) à celle calée lors de la première simulation tenant compte de l'ensemble de la période d'exposition. En revanche, la masse calée lors de la simulation 3 est beaucoup plus faible (de 45 %) que celles des deux autres modélisations, ce qui est cohérent avec le fait que les périodes S3 et S4 ont été très pluvieuses, épuisant partiellement le stock de produits de corrosion.

Les masses de zinc émises par le toit étudié, calculées lors de ces trois simulations, ont été représentées sur la Figure 106.

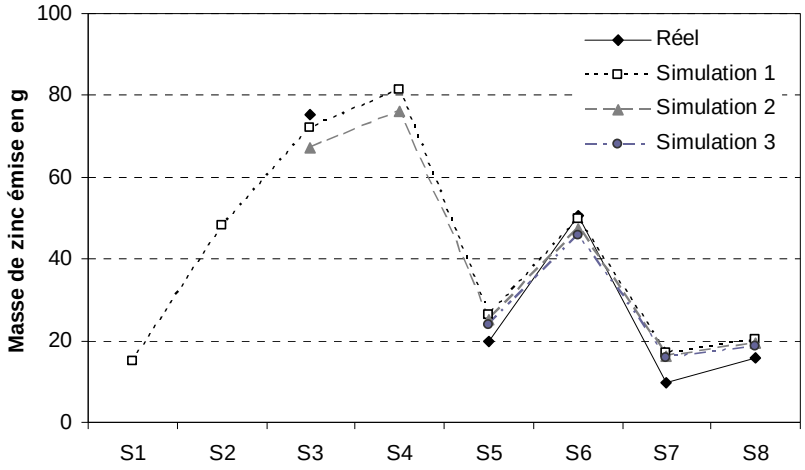


Figure 106 : Représentation des masses de zinc émises par le toit de la parcelle étudiée : valeurs expérimentales (noir), et valeurs modélisées lors des 3 simulations effectuées

Il apparaît que quelle que soit la période pour laquelle ait été calé le modèle, les masses calculées sont en bonne adéquation avec les valeurs mesurées, mettant en évidence que le type de modèle employé, malgré ses limites évoquées dans le chapitre 3.2. IV.2.2.3. parvient bien à représenter le phénomène de relargage des métaux lors du ruissellement à la surface des matériaux.

Comme le montrent les résultats des différentes simulations des émissions réalisées dans ce paragraphe, la modélisation des émissions du zinc de la parcelle est possible à l'échelle de temps de l'évènement pluvieux, en appliquant le modèle de relargage développé précédemment à l'échelle du banc d'essais et pour une prédiction dans le temps à l'échelle du mois. En revanche, un calage du paramètre « masse initiale de produits de corrosion » est nécessaire pour l'obtention de meilleurs résultats.

VI.5.3. Conclusions

Considérant l'ensemble des résultats, on note que les émissions de zinc de la parcelle semblent bien correspondre uniquement aux émissions du toit.

Sur l'ensemble de la période d'exposition, les émissions de zinc peuvent être correctement évaluées en considérant la hauteur de pluie seule, ou encore en appliquant aux surfaces et linéaires métalliques du toit les constantes de dissolution moyennes mesurées sur les bancs d'essais. Le changement d'échelle spatiale du banc d'essai au toit réel ne pose pas de problème, l'utilisation des surfaces projetées des matériaux utilisés sur la couverture s'avère satisfaisante.

Pour estimer les émissions sur des périodes plus courtes, de quelques jours à quelques heures, à l'échelle de l'évènement pluvieux, il est possible d'appliquer le modèle prédictif développé précédemment, basé sur une hypothèse d'accumulation / dissolution de produits de corrosion à la surface du matériau et dépendant le la hauteur de pluie et de l'historique d'exposition. Ce modèle offre le double avantage de permettre la prédiction des émissions à différentes échelles spatiales et temporelles, en ne nécessitant qu'un calage de la masse initiale de produits de corrosion, largement dépendante des

chroniques de pluies antérieures.

Ainsi, à partir des émissions métalliques mesurées lors du travail expérimental sur les bancs d’essai, l’estimation théorique des émissions métalliques d’un bâtiment est possible. Dans tous le cas, la connaissance des surfaces projetées des matériaux employés sur la toiture, ainsi que la pluviométrie et la durée d’exposition considérée est nécessaire.

Ces émissions peuvent être évaluées sur l’ensemble de la période d’exposition, ne nécessitant alors que la connaissance de la pluviométrie et de la durée d’exposition, ou sur des périodes plus courtes, pouvant aller jusqu’à l’évènement, pour lesquelles un paramètre du modèle devra idéalement être calé pour une optimisation de l’estimation réalisée.

Les données de pluviométrie sont généralement faciles à obtenir sur une zone donnée. Pour une évaluation des émissions métalliques à l’échelle d’un bassin versant, il va être indispensable de bien estimer les surfaces des toits et de correctement identifier des différents matériaux.

Chapitre 3.3. Quantification des surfaces émettrices à l'échelle du bassin versant

« Qui a un toit de verre ne tire pas de pierres chez son voisin. »

Proverbe Québecois

Les surfaces de toiture à quantifier se répartissent dans deux catégories distinctes : les rampants et les éléments singuliers. L'identification et la quantification des surfaces de chacune de ces catégories se fait selon des méthodes distinctes, fonction des performances des différents outils à notre disposition.
Ce chapitre s'attache à décrire les outils utilisés ainsi que leurs performances pour l'identification des matériaux et l'évaluation des surfaces métalliques.

I. Identification et quantification des surfaces de rampant

I.1. Support de travail : les ortho-images

L'idée première est d'identifier les matériaux grâce à leur radiométrie, le type de support le plus utile pour réaliser ce travail à grande échelle est la photo aérienne. Le travail réalisé pour l'estimation des surfaces de toits et l'identification des matériaux de couverture à l'échelle du bassin versant a utilisé des orthophotographies.
En effet, pour pouvoir tirer d'une photo aérienne les données qui nous intéressent, notamment les données de surfaces projetées des matériaux, l'image doit être ortho-rectifiée, de manière à obtenir une orthophoto.
« Une orthophotographie est une image photographique sur laquelle ont été corrigées les déformations dues au relief du terrain, à l'inclinaison de l'axe de la prise de vue et à la distorsion de l'objectif pour la transformer en projection cartographique » (Lafont *et al.*, 2003). La photographie aérienne ainsi modifiée a la valeur d'un plan photographique.
Ces photos aériennes ortho-rectifiées sont de plus en plus nombreuses, notamment grâce au développement récent d'outils de visualisation de la Terre qui les utilisent, en complément d'images satellites, tels que Google Earth à l'échelle mondiale ou Géoportail à l'échelle nationale.
Elles sont donc assez faciles d'accès, tant pour la consultation que pour l'achat auprès des organismes

qui réalisent les prises de vues (BD-Ortho pour les photos de l'IGN, Orthophoto pour InterAtlas qui réalise des prises de vues pour Google Earth), qui sont assez fréquentes, permettant de réaliser des mises à jour assez régulières (environ tous les 3 à 4 ans) pour une zone donnée.

Ces photos sont prises dans le visible (sur les trois canaux, rouge, vert et bleu), chaque pixel pouvant donc être défini par sa valeur radiométrique dans le visible, mais aussi parfois dans l'infrarouge.

I.2. Délimitation des surfaces de rampant

I.2.1. Méthode

Dans un premier temps, une préparation de l'image est réalisée.

Elle consiste à délimiter la zone d'intérêt, puis à appliquer un masque qui permet de cacher toutes les surfaces non bâties. Cette solution a été retenue pour ne pas prendre en compte les autres types de surfaces urbaines rencontrées (routes, cours, parcs) qui modifieraient les surfaces comptabilisées si elles subissaient la classification comme des matériaux de toitures.

Le masque est réalisé à partir de la BD-Topo[19], qui permet de visualiser l'emprise des bâtiments ; ou encore à partir de la BD-Parcellaire[20].

La Figure 107 montre un extrait de la BD-Ortho du centre de Paris (à gauche), de la BD-Topo correspondante (au centre) et de la superposition des deux qui conduit à la BD-Ortho masquée (à droite).

Figure 107 : Extrait de la BD-Ortho, de la BD-Topo et de la BD-Ortho masquée (Paris)

I.2.2. Limites et biais

La principale limite tient à la fiabilité du masque « bâti » appliqué à l'image, qui utilise la BD-Topo. Il peut donc y avoir des décalages entre la BD-Topo et l'orthophotographie, ce qui fait que le masque ne

[19] La BD-Topo est une base de données d'information topographique de l'IGN correspondant globalement au contenu traditionnel de la carte au 1 : 25000, avec une précision très supérieure de l'ordre de 1 : 10000 ou 1 : 5000, réalisée à partir d'une image aérienne.

[20] La BD-Parcellaire est une base de données d'information géographique de l'IGN qui fournit l'information cadastrale numérique, géoréférencée et continue sur l'ensemble du territoire.

correspond pas parfaitement au bâti, impliquant que certaines zones de toits seront masquées, et que, à l'inverse, des zones non-bâties seront considérées. Les raisons des différents décalages observés sont variées.

I.2.2.1. Angle de prise de vue

La première raison est liée à l'angle de prise de vue de l'orthophotographie. En effet, la superposition entre la BD-Topo qui correspond à un vecteur et l'orthophoto n'est pas parfaite : ce qui est lié au mode d'acquisition de la photo aérienne (Figure 108).

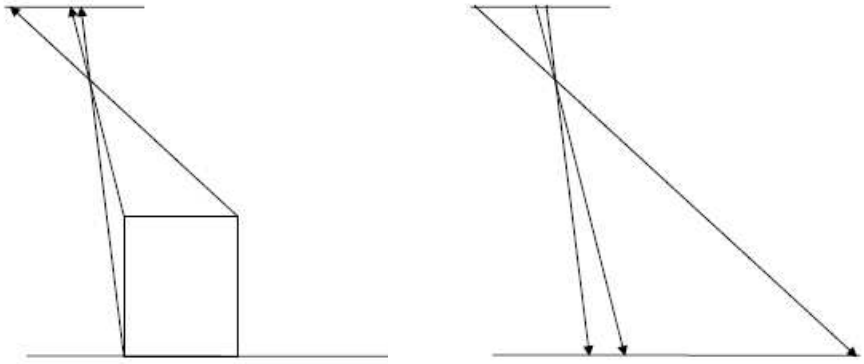


Figure 108 : Conséquence de la prise de vue aérienne : décalage entre image et emprise du bâtiment au sol

Des morceaux de façades visibles, ou encore des éléments de voiries peuvent alors être pris dans l'emprise du bâtiment tel que défini vectoriellement par la BD-Topo tandis qu'à l'inverse, des morceaux de toits peuvent se retrouver masqués (Figure 109).

Figure 109 : Décalage entre l'orthophoto et la BD-Topo (tracé vert) utilisée pour masquer le non-bâti – Photo InterAtlas 2005

En fait, la BD-Topo étant saisie manuellement à partir de l'orthophoto, ce problème de décalage disparait si l'on travaille avec l'orthophoto de la même date que la BD-Topo. En revanche si, comme c'est le cas ici, on travaille avec une autre image, un décalage est visible. De la même manière, un décalage sera observé si on travaille avec les données cadastrales de la BD-Parcellaire ou encore avec un plan masse

de la zone.

I.2.2.2. Niveau de généralisation

- *Non-saisie des cours intérieures*

Sur les zones denses du centre de Paris, nous avons pu observer que certaines petites cours intérieures n'ont pas été saisies sur la BD-Topo (Figure 110), ce qui fait qu'elles ne sont pas masquées lors de l'application de la procédure de focalisation sur le bâti. Ces petites surfaces sont alors considérées comme s'il s'agissait de toitures.

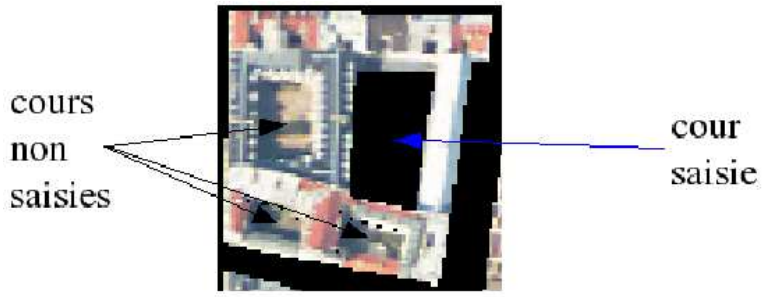


Figure 110 : Illustration du problème de la non-saisie de certaines petites cours intérieures

- *Emprises caricaturées*

Dans d'autres cas, il est possible d'observer que la BD-Topo caricature l'emprise de certains bâtiments sont les formes sont un peu particulières (Figure 111), ce qui modifie là encore les surfaces considérées comme bâties.

Figure 111 : Illustration de bâtiments dont l'emprise est caricaturée par la BD-Topo

I.2.2.3. Actualité des données de la BD-Topo et Orthophotographie

Enfin, La BD-Topo étant moins souvent actualisée que les orthophotographies, il arrive que des bâtiments ait été modifiés depuis la saisie de la BD-Topo (Figure 112), les deux types de données ne sont alors plus du tout en correspondance.

Figure 112 : Illustration du problème d'actualité des données entre BD-Topo et orthophotographie

I.3. Classification et quantification des surfaces de rampants

Il s'agit ici de réaliser simultanément un double travail : une classification des toits en fonction du matériau qui le constitue, et une quantification des surfaces classées dans chacune des catégories.

La classification d'image consiste à segmenter une image en différentes classes, définies dans notre cas par leur signature spectrale, c'est-à-dire leur réponse radiométrique.

Deux types d'outils ont été testés pour réaliser ce travail : un outil du commerce et un outil de recherche.

I.3.1. Premiers essais avec Erdas

Une première tentative de classification des matériaux de couvertures a été réalisée en 2005 au CEREVE (dans la cadre d'une collaboration avec le CERSIG[21]), sur le bassin versant du Marais dans le centre de Paris (Martinelli, 2005).

Cette zone a été choisie car elle a été largement étudiée dans le cadre d'OPUR, et une estimation manuelle de la répartition des différents types de toits a été réalisée auparavant, se basant sur des images aériennes de la zone et sur les données de cadastre. Cette première classification constitue une vérité terrain intéressante, qui permettra de valider les performances de l'outil de classification employé.

Le travail de classification décrit ici repose sur l'utilisation du logiciel de traitement d'image Erdas Imagine, qui peut réaliser différents types de travaux : classification, information géographique, cartographie, retouche d'images, traitement d'images radar, etc.

I.3.1.1. Stratégie

Les différentes classes de toits que l'on souhaite voir apparaître dans la classification sont définies. Dans notre cas, cinq classes différentes ont été créées : zinc, tuile, ardoise, terrasse, autres. En réalité, de nombreuses sous-classes doivent être créées, permettant de tenir compte des variations de radiométrie des matériaux en fonction de leur exposition.

Ces classes sont définies radiométriquement à partir d'échantillons étalons : des zones d'entraînement

[21] CERSIG : Centre d'Etudes et de Recherche en Systèmes d'Information Géographique de l'Ecole Nationale des Sciences Géographiques

sont sélectionnées sur l'image et leurs signatures dans l'espace Rouge Vert Bleu sont enregistrées.

La classification est ensuite réalisée en appliquant un algorithme (maximum de vraisemblance) qui analyse chaque pixel de l'image et le range, suivant des principes probabilistes, dans la classe qui lui correspond le mieux.

La proportion de chaque type de couverture est alors estimée grâce au logiciel qui donne des résultats statistiques concernant le nombre de pixels classés dans chaque signature prédéfinie.

I.3.1.2. Résultats obtenus sur la zone du Marais

L'image utilisée est la BD-Ortho de l'IGN de 2004, de résolution 50 cm, c'est-à-dire que 1 pixel correspond à 50 cm.

La Figure 113 montre l'image aérienne du quartier (BD-Ortho 2004) initiale et après délimitation du bassin et application du masque sur le non-bâti.

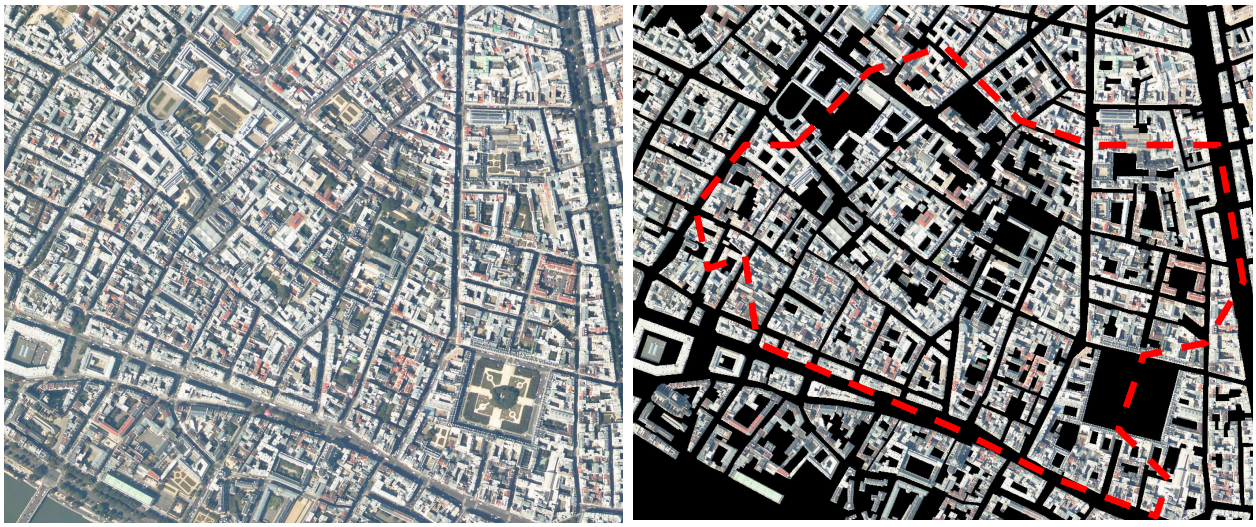


Figure 113 : BD-Ortho du basin versant du Marais, sans traitement (à gauche), après délimitation du bassin et application du masque (à droite)

L'application de l'algorithme de classification a conduit sur cette zone à la classification telle qu'elle est illustrée sur la Figure 114. Le zinc est représenté en rose, les ardoises en bleu, les tuiles en rouge et les terrasses en jaune.

Figure 114 : Classification des toits réalisée par Erdas

La performance de l'outil de classification utilisé a été estimée en comparant les résultats évalués par l'outil à ceux obtenus manuellement à partir de l'image aérienne et du cadastre papier.

Tableau 75 : Résultats de la classification : avec le logiciel, et à la main

Classification	Erdas (%)	Manuelle (%)	Différence (%)
Zinc	54,17	54,60	0,79
Ardoises	18,10	21,90	17,35
Tuiles	23,50	19,70	-19,29
Terrasses	4,23	3,80	-11,32

Les différences entre les résultats obtenus par les deux techniques de classification sont toujours inférieures à 20%, ce qui est plutôt satisfaisant. On note par ailleurs que les résultats obtenus pour la proportion de toitures en zinc sont très homogènes, quelle que soit la méthode d'évaluation employée.

I.3.1.3. Limites et inconvénients de la méthode

L'utilisation du logiciel Erdas pour classer les toits en fonction de leur matériau, présente néanmoins quelques limites et inconvénients.

- *La classification par pixel : des résultats bruités*

Souvent, la classification par pixel (analyse de la couleur de chaque pixel de l'image) conduit à un résultat bruité : tous les pixels d'un même toit ne sot pas attribués à la même classe, l'intégralité du toit n'est alors pas correctement classée.

Ce bruitage est visible sur la Figure 115, sur laquelle les tuiles rouges sont en rouge et orange, les tuiles brunes en rouge foncé et marron, les ardoises en bleu, le zinc en rose et les zones d'ombre en gris.

Figure 115 : Bruitage de la classification des matériaux par Erdas

- *Travail de classification simultanément sur les 3 canaux*

Lors de ce travail de classification sur Erdas, il n'a pas été possible de dissocier les 3 canaux (Rouge, Vert et Bleu) et de réaliser des classifications séparées pour chacun. Or, il aurait été intéressant de voir les résultats obtenus dans ces conditions. En effet, le canal rouge seul peut isoler beaucoup plus facilement les tuiles : ici, l'efficacité de la discrimination des tuiles est amoindrie par le calcul réalisé sur les 3 canaux en même temps. Cela tend à expliquer l'écart relativement important observé pour les tuiles entre la classification manuelle et la classification d'Erdas (Tableau 75).

- *De nombreuses signatures à définir*

Pour tenir compte des variations possibles de la couleur de chaque type de matériau, il a fallu en réalité définir beaucoup plus de signatures que le nombre de classes finales. En effet, la variabilité de la couleur des matériaux peut être très importante et les réponses spectrales associées très différentes entre deux matériaux appartenant en réalité à la même famille. Cette variabilité est liée à l'âge du matériau, à la nature initiale du matériau (tuile rouge ou brune par exemple), à l'orientation par rapport au soleil (matériau à l'ombre ou à la lumière), etc.

Ainsi, pour aboutir à la classification représentée sur la Figure 114, environ 30 signatures ont du être définies. La définition de ces nombreuses signatures et des zones d'entraînement qui leur sont associées demande du temps, ce qui représente une limite importante dans la mise en œuvre de la classification.

I.3.2. Tests de l'outil de classification AVET

Afin d'améliorer les performances de classification et de réduire l'impact de certaines des difficultés décrites précédemment, un nouvel outil de classification des matériaux de couvertures à été adapté à la classification des toits. Ce travail a été réalisé par Arnaud Le Bris (Le Bris, 2007; Le Bris *et al.*, 2009), du laboratoire MATIS[22] de l'Institut Géographique National, dans le cadre d'un partenariat scientifique qui nous a fait bénéficier de ses compétences en informatique et en classification d'image.

Ce nouvel outil est l'outil de classification (AVET[23]) développé au MATIS par Roger Trias-Sanz (Trias-Sanz,

[22] Méthodes d'Analyses et de Traitement d'Images pour la Stéréo-restitution.

[23] Automatic Vegetation Extraction Technique

2006). Il propose différentes méthodes de classification par régions (définies grâce à une segmentation) qui ont permis de limiter les problèmes de bruits rencontrés lors des classifications par pixels réalisées par Erdas (Figure 115).

I.3.2.1. Principe de fonctionnement

La classification utilise comme précédemment une orthophoto prise sur les canaux rouge, vert et bleu (et éventuellement Infra-Rouge).

La méthode employée repose ici sur quatre étapes principales (Figure 116) :

- une segmentation de l'image en zones de radiométries homogènes
- une focalisation sur le bâti
- une estimation du modèle passant par un apprentissage
- la classification proprement dite

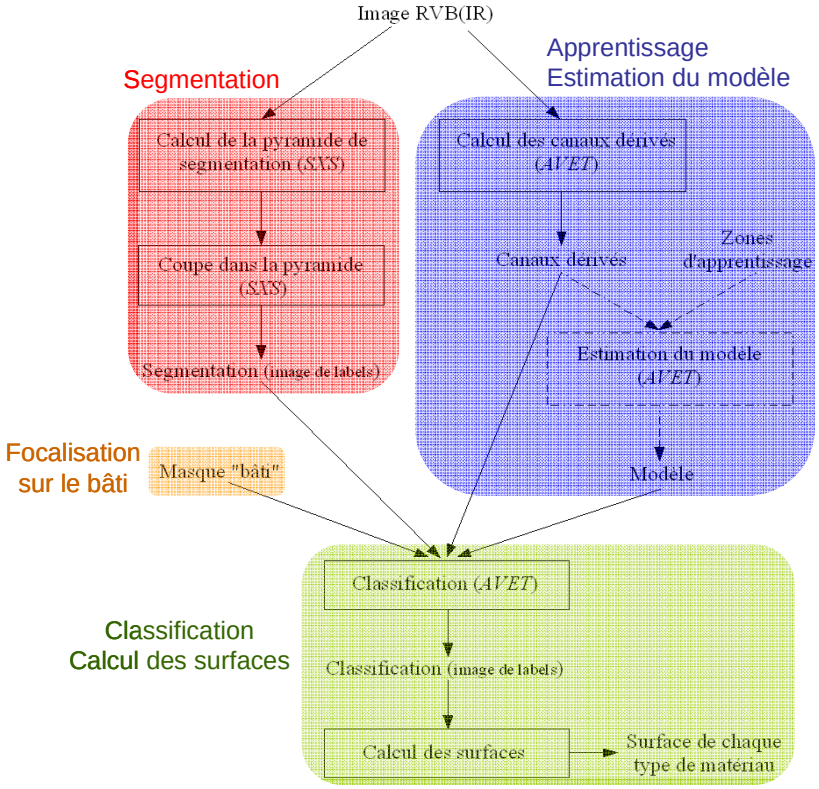


Figure 116 : Processus de classification

- *Segmentation*

La première étape consiste à réaliser une segmentation de l'image, en effet la classification est réalisée avec cet outil par régions et non plus par pixels, comme c'était le cas avec Erdas.

Une segmentation est un partitionnement en un ensemble de régions deux à deux disjointes, dont l'union est l'ensemble de départ. Le travail réalisé ici pour la segmentation des toitures repose sur une segmentation hiérarchique (Guigues, 2004) dont le résultat est une pyramide de segmentation, à chaque niveau de laquelle est associée une segmentation plus ou moins fine (Figure 117).

La pyramide de segmentation obtenue est alors « coupée » à un niveau choisi de manière empirique, de façon à avoir des zones de matériau à la fois homogènes et de tailles significatives.

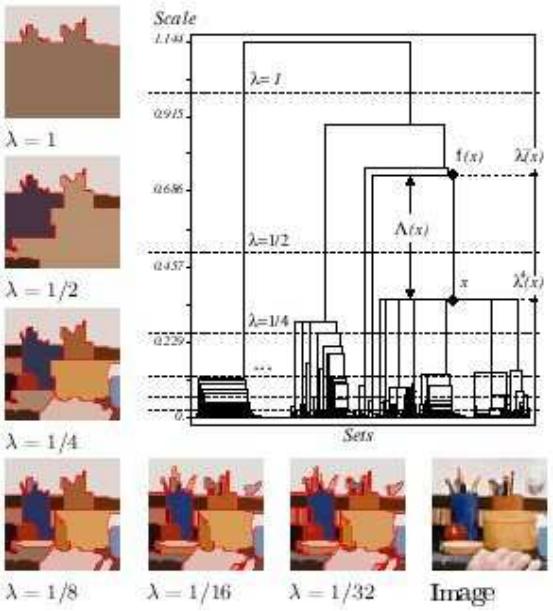


Figure 117 : Principe de la segmentation pyramidale

Une segmentation trop fine risque d'avoir pour conséquence une classification bruitée : certaines régions ne comprendront pas suffisamment de pixels pour être significatives et risqueront alors d'être mal classées. Une segmentation trop grossière conduit au problème inverse : certaines régions contiennent des zones de radiométries différentes.

La Figure 118 illustre une segmentation en régions de radiométries homogènes sur une photo aérienne de Noisy-le-Grand.

Figure 118 : Segmentation de l'image en régions de radiométries homogènes – Photo InterAtlas 2005

On note que l'outil de segmentation permet de séparer certains éléments singuliers des toits, notamment les lucarnes et cheminées. De même les pans de toits orientés différemment sont également séparés par

la segmentation permettant de prendre en compte les différences de couleurs d'un même matériau à cause des jeux d'ombres (expositions au soleil différentes ou ombres induites par les bâtiments voisins plus hauts).

Dans la stratégie mise en place, le masque de focalisation est appliqué à l'image après la segmentation, il aurait indifféremment pu être utilisé avant cette étape.

- *Apprentissage – Estimation du modèle de classification*

AVET est basé sur une approche statistique : un modèle probabiliste est calculé pour chacune des classes définies. Connaissant la distribution de la radiométrie au sein d'une région, il devient possible de lui attribuer sa classe la plus probable ou la plus proche statistiquement.

A partir de données d'entraînement – il s'agit de zones d'apprentissage définies manuellement par l'opérateur –, AVET détermine pour chaque classe définie un modèle statistique. Plusieurs zones d'entraînement doivent être définies pour chacune des classes que l'on veut retrouver dans la classification finale.

Ce travail peut se faire sur plusieurs canaux (originaux ou calculés à partir des canaux originaux), le modèle calculé pour chaque classe étant alors de dimension n.

Les canaux originaux sont les canaux rouge (r), vert (v) et bleu (b).

Les canaux dérivés principalement testés sont :

- le canal intensité (i), correspondant au canal système colorimétrique_intensite-teinte-saturation, calculé selon :

$$i = \frac{r + v + b}{3} \qquad \text{Equation 34}$$

- le canal log_rg, calculé selon :

$$\log_rg = \log(r) - \log(v) \qquad \text{Equation 35}$$

- le canal log_rs, calculé selon :

$$\log_rs = \log(r) - \log(r + v + b) \qquad \text{Equation 36}$$

- le canal log_rgbb, calculé selon :

$$\log_rgbb = \log(r) + \log(v) - 2\log(b) \qquad \text{Equation 37}$$

Il est également possible d'utiliser des canaux de texture, comme par exemple des canaux permettant de décrire l'orientation de la texture de l'image. Un tel canal est le canal basé sur les histogrammes d'orientation et d'échelle. Ce canal donne une estimation de l'orientation principale de la texture, ainsi que de l'échelle à laquelle cette orientation a été calculée. On détermine ensuite l'orientation moyenne (ainsi que sa variance) de la texture sur une zone donnée (comme un disque de rayon *r* ou une région de la segmentation... D'autres canaux visant à décrire l'orientation et la périodicité de la texture basées sur

l'analyse de Fourier sont également disponibles. D'autres canaux de texture visent à donner des mesures de la complexité de la structure. Il s'agit notamment de canaux basés sur le gradient de l'image.

Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la classification de toits en fonction du matériau de couverture, 6 classes ont été définies : zinc, ardoise, tuile rouge, tuile brune, terrasse et ombre. La classe ombre permet de ne pas surestimer certaines classes au détriment d'autres, du fait de la ressemblance radiométrique (Figure 119) entre les classes les plus sombres (par exemple, des tuiles brunes ou du zinc à l'ombre risquent d'être classés dans la classe ardoise).

A partir des données d'apprentissage, AVET commence par calculer l'histogramme de la classe, c'est-à-dire la distribution radiométrique correspondante. AVET estime ensuite pour différentes distributions statistiques paramétriques (gaussien, laplacien, uniforme…) ou non paramétriques (histogramme brut par exemple), les paramètres permettant la meilleure modélisation de la classe. La Figure 119 montre l'histogramme calculé à partir du canal intensité, mettant en évidence le problème de chevauchement des classes évoqué précédemment.

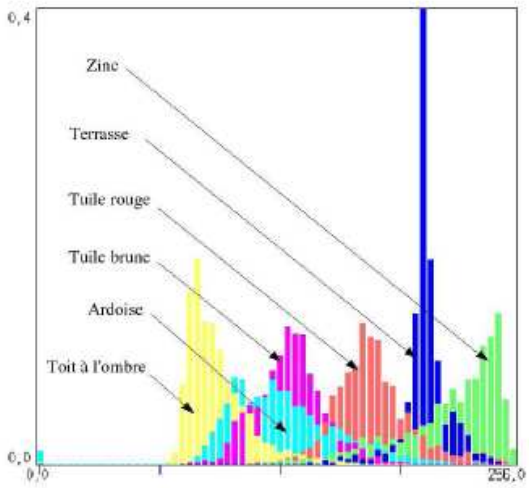


Figure 119 : Chevauchement des distributions de la radiométrie pour certaines classes – Canal intensité

Le meilleur modèle est alors retenu à l'aide du Bayes Information Criterion qui tient compte de l'aptitude du modèle à représenter la réalité et de sa complexité (plus un modèle est complexe, plus il pourra facilement correspondre aux zones de calage – du fait du nombre important de degrés de liberté – mais moins la réalité terrain, lors de la validation, est respectée).

- *Classification*

Une fois les différents modèles calculés pour chaque classe, AVET procède à la classification. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser une classification par régions, rendue possible grâce à la segmentation de l'image réalisée au préalable.

AVET propose deux familles de méthodes de classification :

1. Des méthodes probabilistes bayésiennes: à partir du modèle calculé lors de l'apprentissage, on estime pour chaque région, connaissant sa radiométrie, sa probabilité d'appartenance aux

différentes classes. Chaque région se voit alors attribuer sa classe la plus probable. Il s'agit de méthodes du type MAP (Maximum A Posteriori) ou ML (Maximum Likelihood).

2. Des méthodes basées sur la mesure de la distance entre une distribution statistique (le modèle estimé lors de l'apprentissage), et l'histogramme de l'échantillon. Cette distance peut être la mesure du Chi2 ou la distance de Kullbach-Leibler (KL). Une région donnée se voit alors attribuer la classe dont le modèle est le plus proche de la distribution de la radiométrie dans cette région.

L'intérêt de travailler sur des canaux dérivés (radiométrie ou texture), calculés à partir des canaux originaux est qu'ils permettent parfois de mieux discriminer certaines classes. On utilise également des combinaisons de ces différents canaux. Par exemple, pour bien séparer 3 classes, on peut utiliser un canal permettant de bien séparer la classe 3 des classes 1 et 2 et un autre canal permettant lui de bien distinguer la classe 1 des classes 2 et 3.

De manière générale, plusieurs classifications sont testées : on joue sur les différentes méthodes de classification possibles et les différents canaux et canaux dérivés, utilisables seuls ou en combinaison.

A l'issue de la classification, le nombre de pixels figurant dans chaque classe est comptabilisé. A partir de ce nombre de pixels et de la résolution de l'image, la surface correspondant au matériau de la classe considérée est calculée.

La classification donne un résultat visuel sous forme d'images de labels, il s'agit d'une représentation sur l'image aérienne utilisée, de la répartition des zones dans les différentes classes.

I.3.2.2. Application à la zone du Marais

Les premiers essais ont été effectués sur la zone du Marais, cette zone ayant déjà fait l'objet d'essais de classification, à la main puis avec Erdas.

- *Classifications effectuées*

Dans un premier temps, l'orthophoto ayant servi pour la classification avec Erdas a été utilisée.

Différentes méthodes de classification ont été utilisées (MAP, ML, KL, Chi2) employant différents canaux ou combinaisons de canaux (intensité, rouge, rouge-bleu…).

Ces méthodes conduisent à des résultats légèrement différents : la Figure 120 illustre les différentes classifications obtenues sur une même zone du Marais, par les méthodes MAP et Chi2. Les résultats obtenus sont voisins sur l'ensemble de la zone, même si on peut observer que certains toits sont classés différemment selon la méthode.

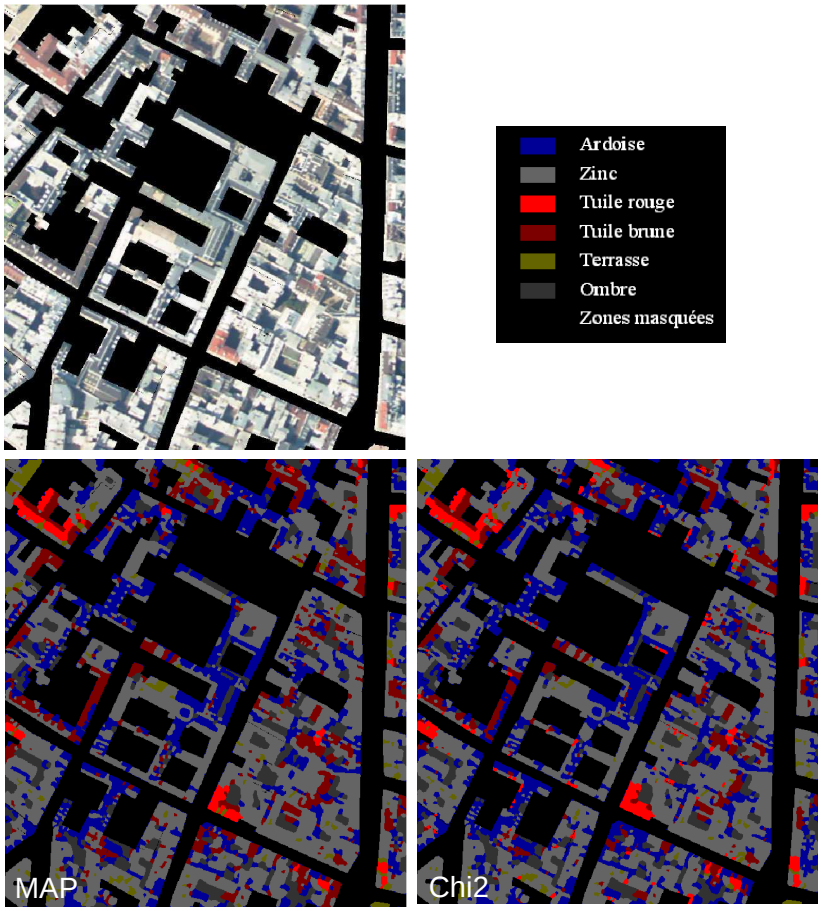


Figure 120 : BD-Ortho et images de labels des classifications obtenues avec la méthode ML et du Chi2

- *Evaluations des résultats*

Pour évaluer les différentes classifications obtenues, des matrices de confusion sont calculées. Il s'agit de tableaux qui donnent dans un sens la précision utilisateur (user accuracy), et dans l'autre sens la précision producteur (producer accuracy).

La précision utilisateur donne la proportion (en %) de pixels rangés dans une classe à l'issue de la classification faisant effectivement partie sur le terrain et la précision producteur donne la proportion (en %) de pixels appartenant à une classe définie sur le terrain effectivement bien classés à l'issue de la classification.

Pour calculer les matrices de confusion et évaluer les classifications réalisées, une vérité terrain est nécessaire.

Le Tableau 76 synthétise les matrices de confusion illustrant les résultats des performances de trois des méthodes de classification employées, pour une combinaison des canaux rouge/log_rg.

Les évaluations des différentes classifications montrent que les résultats obtenus sont sensiblement équivalents quelle que soit la méthode utilisée, avec des pourcentages de pixels bien classés de l'ordre de 75%.

Tableau 76 : Résultats obtenus (en %) pour différentes classifications, pour la combinaison de canaux rouge/log_rg

	Chi2		MAP		KL	
	user_acc	prod_acc	user_acc	prod_acc	user_acc	prod_acc
Tuile rouge	83,9	76,8	95,9	65,4	95,4	64,1
Tuile brune	55,0	50,4	51,5	64,3	49,2	66,1
Ardoise	62,1	61,2	63,2	56,0	62,9	53,9
Zinc	88,4	87,4	88,6	87,9	88,9	86,3
Terrasse	15,7	41,6	19,1	57,2	14,6	58,2
Ombre	66,9	75,8	64,8	73,6	64,0	73,6
Pixels bien classés		76,5		76,2		75,0

Les résultats sont variables d'une classe à l'autre, le résultat final dépend de la proportion relative de chaque classe sur la zone testée.

La Figure 121 illustre, à gauche : la classification obtenue sur la zone d'étude pour la combinaison de canaux rouge/log_rg et la méthode MAP ; à droite le résultat de l'évaluation obtenue par comparaison avec la vérité terrain.

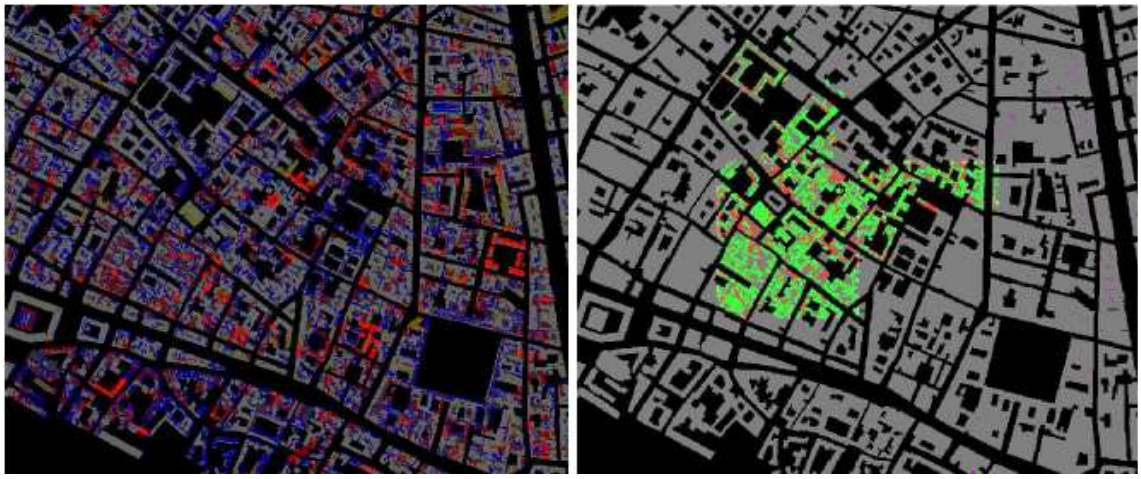


Figure 121 : MAP – Rouge/log_rg : classification et évaluation de la classification par comparaison avec la vérité terrain (en vert : bien classé, en rouge : mal classé, en gris : pas de donnée témoin, en noir zone : non classée).

De manière générale, les toits en zinc sont bien détectés, même si certains toits en zinc plus sombre (probablement de type anthra), ont tendance à être classés parmi les ardoises. Les tuiles sont généralement bien classées, quelques confusions sont possibles entre tuiles rouges et brunes en fonction de l'ensoleillement, ou encore avec des terrasses en fonction du revêtement de ces dernières. Les zones d'ombres posent problème, des confusions entre zinc, ardoises et tuiles brunes apparaissent fréquemment. Notons toutefois que des confusions restent parfois inévitables, même pour un opérateur humain.

- *Difficultés rencontrées*

Comme précédemment, le premier problème rencontré est la non superposition de la BD-Topo avec l'image, occasionnant des difficultés à ne considérer réellement que les bâtiments.

D'autre part, certaines classes présentent des radiométries très proches et sont de ce fait difficiles à

distinguer (même par un œil humain) : c'est notamment le cas des tuiles brunes et des ardoises, mais aussi des tuiles rouges et de certaines toitures terrasses. Quand on considère l'histogramme du canal « intensité », il apparaît clairement que les distributions de la radiométrie pour certaines classes se chevauchent (Figure 119)

De plus, certains bâtiments plus hauts que leurs voisins leur font de l'ombre. Ces zones ont donc tendance, à tort, à être classées parmi les ardoises ou tuiles brunes, quel que soit leur matériau.

Enfin, l'image a une résolution de 50 cm, ce qui n'est pas suffisant pour permettre l'utilisation de canaux de texture qui auraient pu aider à discriminer certains matériaux, notamment le zinc qui est souvent monté en tasseaux, présentant une texture particulière, facilement reconnaissable.

- *Quelles améliorations possibles ?*

Afin de voir les apports de l'utilisation d'une image mieux résolue, un essai de classification a été réalisé sur une photo aérienne (non orthorectifiée) du Marais de résolution 20 cm, qui présente en plus des canaux rouge vert et bleu, un canal proche infra-rouge. La qualité de l'image est très bonne comme en atteste la Figure 122. La texture des toits en zinc a tasseaux est bien visible. Néanmoins, la prise de vue est hivernale et la lumière est donc très rasante, impliquant de nombreuses zones d'ombres, ce qui ne facilite pas le travail de classification.

Figure 122 : BD-Ortho à 50 cm (à gauche), photo aérienne à 20 cm (à droite)

Les tests réalisés concernant l'emploi d'un certain nombre de canaux de textures et du canal proche infra-rouge montrent que les apports de ces deux types d'information ne sont pas réels dans ce cas de figure: en effet, le canal de texture ne concerne que le zinc et ce matériau est plutôt bien reconnu par l'outil de classification, même à partir de l'image à 50 cm, et le canal proche infra-rouge a un comportement très proche du canal rouge sur les matériaux rencontrés.

I.3.2.3. Application à la zone de Noisy-le-Grand

- *Description de la zone*

La zone d'application choisie est située à Noisy-le-Grand (93). La surface totale est de 2,25 km^2 et est

constituée de la ZAC du Clos Saint-Vincent, qui abrite la parcelle dont les émissions métalliques ont été étudiées dans le chapitre 3.2., et de ses environs (Figure 123).

La photo qui est utilisée pour la classification a été acquise en 2005 par InterAtlas. Il s'agit d'une image orthorectifiée, qui présente une excellente résolution de 12,5 cm, et une bonne radiométrie (la prise de vue a été prise alors que le soleil était pratiquement au zénith, limitant les problèmes d'ombres).

Figure 123 : Orthophoto de Noisy-le-Grand (93) – Clos Saint-Vincent et ses environs – Photo InterAtlas 2005

Cette zone d'étude est très différente du Marais où AVET a été précédemment développé et testé.

La zone présente en effet une surface beaucoup plus importante et surtout différents types de tissus urbains. On trouve ainsi des zones urbaines denses avec des immeubles résidentiels de 3 à 4 étages (centre ville), des zones pavillonnaires et des zones d'habitats collectifs avec des immeubles de plus de 5 étages. Les jardins et espaces verts sont également très nombreux, l'application du masque sur le bâti est indispensable pour cette zone et risque de ne pas être suffisante pour s'affranchir de certaines difficultés induites par la végétation (notamment lorsque un arbre masque une toiture).

D'autre part, cette zone étant encore en développement, certaines parties apparaissent en travaux sur la photo alors qu'elles ont été achevées depuis, limitant les informations disponibles sur les toits en question. A l'inverse, certains bâtiments ont été détruits et apparaissent encore sur la BD-Topo. On retrouve donc les limites évoquées au départ concernant les problèmes de cohérences temporelles entre BD-Topo et orthophotos.

- *Résultats de la classification*

Des images de labels obtenues par AVET sont rapportées ci-après, ainsi que les orthophotos associées, pour différents tissus urbains : le centre ville (Figure 124), une zone pavillonnaire (Figure 125) et une zone avec des immeubles de grands ensembles (Figure 126).

Les résultats rapportés correspondent à la classification utilisant la méthode Chi2 de AVET et la combinaison des canaux rouge / log_rg, qui avaient donné des résultats satisfaisants sur la zone du Marais.

La légende des images de labels obtenues est la même que celle de la Figure 120.

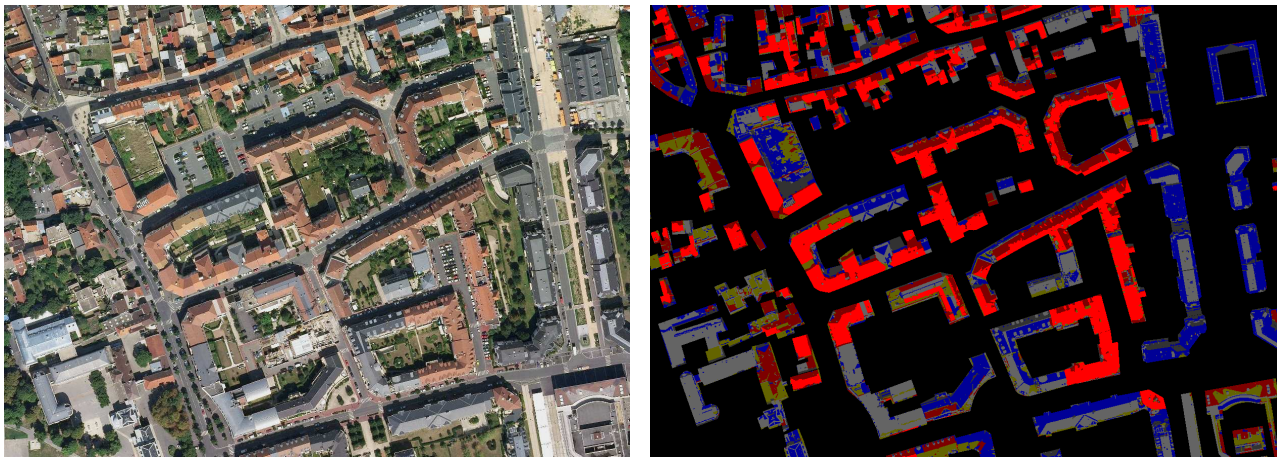


Figure 124 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Centre ville

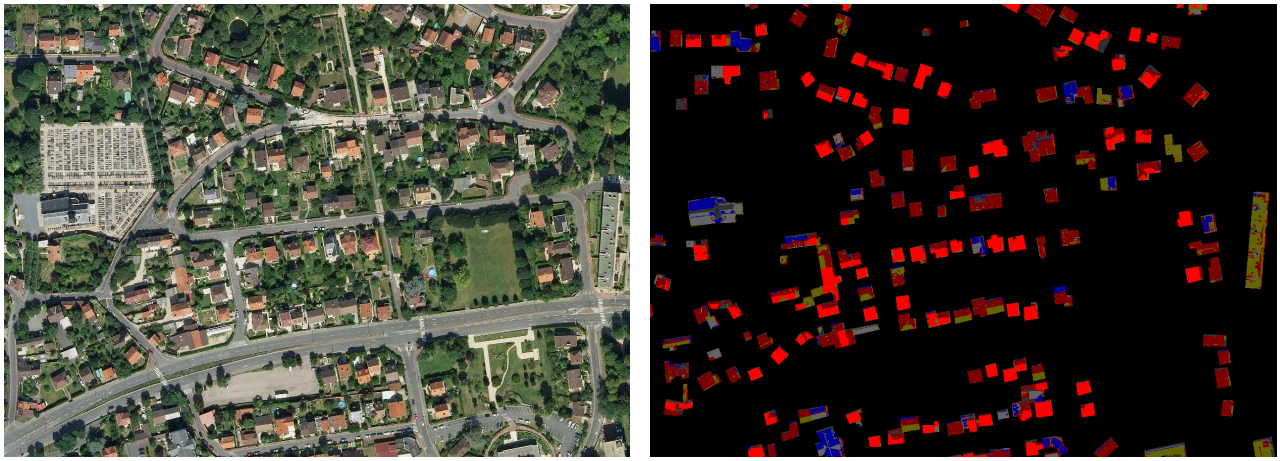


Figure 125 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Zone pavillonaire

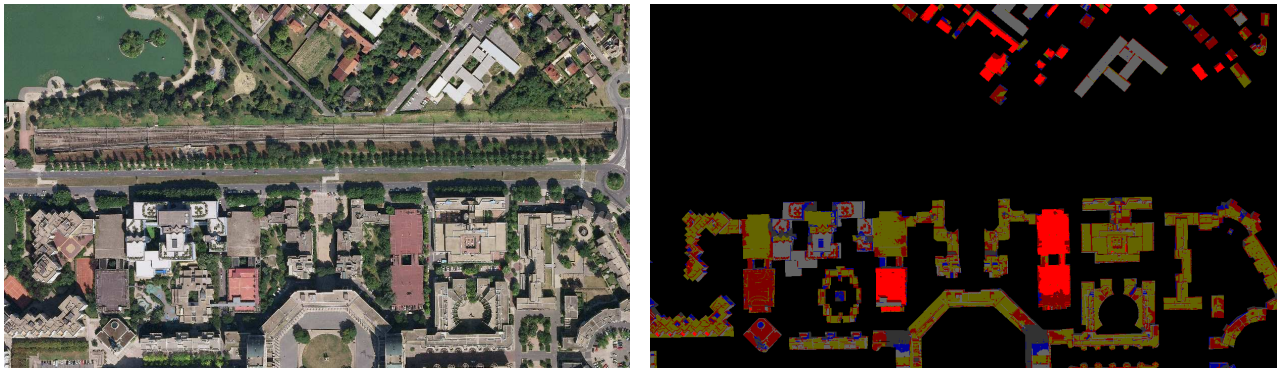


Figure 126 : Ortho image (InterAtlas 2005) et image de labels obtenue avec AVET – Grands ensembles

- *Evaluation des résultats*

Dans un premier temps, une évaluation visuelle a été réalisée, permettant de mettre en évidence les principales confusions rencontrées.

Ces confusions sont globalement les mêmes que celles observées précédemment sur le Marais, à savoir ardoise / zinc à l'ombre, zinc / ardoise au soleil, tuile brune / ardoise et tuile rouge à l'ombre / tuile brune. Là encore, la distinction peut être difficile à faire, même par un opérateur humain.

On note que les toits constitués de différents matériaux sont bien identifiés, notamment les toits en ardoise présentant un faîtage en zinc (Figure 124, à gauche de l'image). En revanche, certains phénomènes liés à l'ensoleillement sont mal gérés (Figure 124, en bas au centre de l'image), deux pans d'un même toit, recouvert de zinc ne sont pas classés dans la même catégorie, le pan à l'ombre est identifié comme étant couvert en ardoise.

Les nombreuses terrasses présentes sur l'image de la Figure 126 sont bien identifiées, néanmoins, les confusions observées sur le Marais pour cette classe (avec les tuiles notamment), apparaissent également sur ce site, certaines des terrasses étant assez rouges.

Dans un second temps, afin de valider complètement les résultats de la classification, un relevé terrain et une évaluation des matrices de confusion ont été réalisés (de la même manière que pour le Marais, en II.2.2.2.), permettant de mettre à l'épreuve le modèle sur les différents tissus urbain rencontrés.

Ce travail a été effectué sur différents échantillons de toits, correspondants aux différents modes d'occupation du sol rencontrés sur Noisy-le-Grand : centre urbain, zone pavillonnaire, zone de grands ensembles. Les zones de vérités terrains sont rapportées en Figure 127.

Les résultats de la classification sur ces différentes zones sont rapportés dans le Tableau 77. Ces résultats concernent la classification utilisant la méthode Chi2 et la combinaison de canaux rouge / log_rg qui avait montré les meilleures performances sur le Marais (Tableau 76).

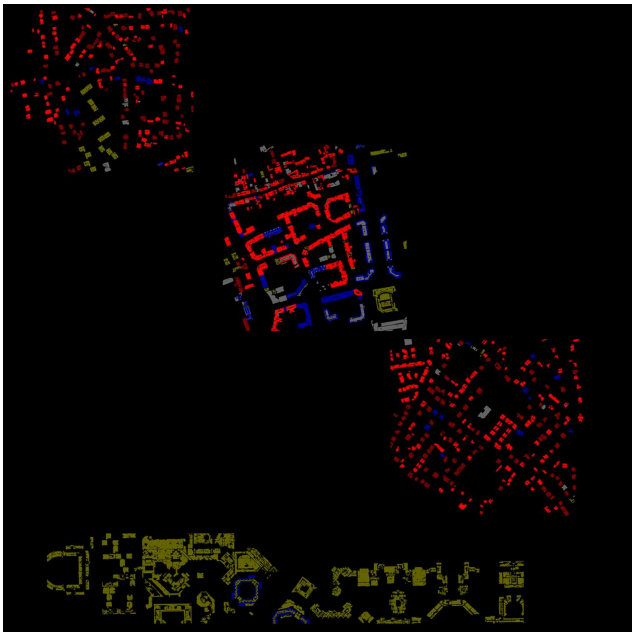


Figure 127 : Zones saisies manuellement, utilisées comme vérités terrain

Tableau 77 : Résultats obtenus (en %) pour la classification Chi2 et la combinaison de canaux rouge/log_rg, pour la zone entière et les différents tissus urbains rencontrés à Noisy-le-Grand

	Zone entière		Centre Ville		Pavillonnaire		Habitat collectif	
	user_acc	prod_acc	user_acc	prod_acc	user_acc	prod_acc	user_acc	prod_acc
Tuile rouge	96,8	79,0	99,8	77,6	94,0	80,5	-	-
Tuile brune	57,2	75,8	26,9	79,2	82,5	75,3	-	-
Ardoise	78,3	67,8	84,7	71,7	59,0	59,0	63,7	52,5
Zinc	54,3	81,5	77,5	80,8	73,1	85,9	-	-
Terrasse	86,3	78,2	48,3	55,8	41,1	90,6	98,8	78,9
Ombre	0,6	50,5	1,7	50,5	-	-	-	-
Pixels bien classés		77,3		75,4		78,4		78,1

Si on considère la zone entière de Noisy-le-Grand, il apparait que le pourcentage de pixels bien classés par AVET est de 77,3%, ce qui correspond à un résultat légèrement meilleur que les performances observées sur le Marais, probablement en lien avec la qualité de l'image utilisée, qui a une résolution bien supérieure à celle du Marais.

Les performances d'AVET sont variables en fonction du tissu urbain considéré, les meilleurs résultats pouvant atteindre 78,4% de pixels bien classés en zone pavillonnaire et 78,1% pour la zone d'habitat collectif, tandis que dans le centre ville le pourcentage de pixels bien classés n'excède pas les 75,4%.

Le résultat plus faible obtenu en centre ville s'explique par la présence de matériaux pouvant se confondre facilement les uns avec les autres, notamment le zinc et l'ardoise, et les deux types de tuiles, dont les radiométries sont voisines, particulièrement en fonction de l'ensoleillement. Ces confusions ont bien été identifiées lors de l'évaluation visuelle de la classification (paragraphe précédent). D'autre part, l'importance des zones d'ombre, dues à la hauteur variable des bâtiments nuit également aux performances de la classification.

I.4. Conclusions sur les possibilités d'identification et de quantification semi-automatique des matériaux de rampant

L'utilisation de photographies aériennes orthorectifiées couplées avec un outil de classification permet d'obtenir une identification assez fiable des matériaux de rampants employés pour les couvertures sur une zone donnée. Cette classification reposant sur la signature radiométrique des matériaux.

Ce travail nécessite donc une ortho image, la BD-Topo ou BD-Parcellaire associée afin de créer un masque occultant les zones non bâties, et la saisie manuelle par un opérateur de zones d'apprentissages afin que l'outil de classification puisse créer les différentes classes à reconnaître.

Les tests de classifications d'image réalisés donnent de bons résultats : quelle que soit la méthode employée, la classification réalisée est correcte à plus de 75%, les résultats pouvant être encore améliorés, dans le cadre de l'utilisation d'AVET par l'utilisation de canaux appropriés, notamment le canal rouge et ses dérivés, utilisés seuls ou séparément.

L'utilisation d'AVET présente des avantages par rapport à Erdas, même si les performances des deux outils de classification sont voisines :

- la segmentation permet de manière globale une meilleure classification : les problèmes de bruits liés à la classification par pixel disparaissent,
- le nombre de classes à définir est plus faible : plusieurs signatures correspondant au différentes radiométrie possible d'un matériau (suivant l'ensoleillement notamment) peuvent être définies sous le même label (il suffit alors de définir plusieurs zones d'entraînement différentes,
- les canaux de la prise de vue peuvent être isolés, permettant de les utiliser seuls ou en combinaison, ce qui permet de mieux discriminer certains matériaux. D'autres canaux peuvent également être calculés et utilisés.

Pour toutes ces raisons, AVET s'avère être un outil performant, relativement facile à mettre en œuvre sur des zones pour lesquelles des orthophotos sont disponibles. Les résultats obtenus à partir d'image à 50 cm sont bons et les tests effectués sur image aérienne à 20 cm sont prometteurs, les limites observées lors de l'essai réalisé étant principalement dues aux conditions de la prise de vue (lumière rasante qui crée des zones d'ombres importantes).

La qualité de l'image utilisée est déterminante pour les performances de la classification réalisée : nous avons pu par exemple constater les limites de l'utilisation d'une orthophoto présentant de nombreuses zones d'ombre du fait d'une prise de vue hivernale Les principaux critères de qualité de la photo sont donc la lumière zénithale au moment de la prise de vue, le contraste et la résolution.

Un tel outil est indispensable pour l'évaluation des surfaces métalliques de toit à l'échelle d'un bassin versant. Néanmoins, l'utilisation d'AVET seul ne permet pas d'obtenir une estimation suffisamment fine de la totalité des surfaces métalliques mises en œuvre : en effet, si les performances sont bonnes pour évaluer les surfaces de rampant, les éléments singuliers ne peuvent pas être pris en compte lors de cette

évaluation, ces éléments n'étant globalement pas visibles sur l'image aérienne. Ces éléments métalliques pouvant être nombreux et représenter en cumulé des surfaces importantes, il convient de chercher à les estimer également. Cette estimation fait l'objet du paragraphe suivant.

II. Identification et quantification des surfaces d'éléments singuliers

II.1. De la nécessité de prendre en compte les éléments singuliers

Les éléments singuliers sont nombreux sur un toit. Ils sont indispensables pour assurer l'étanchéité du bâtiment et sont quasiment systématiquement réalisés avec des matériaux métalliques (Figure 128).

Il apparaît donc nécessaire de considérer les surfaces métalliques des éléments singuliers, qui représentent des surfaces émettrices non négligeables à l'échelle du toit. Ce fait avait déjà été mis en évidence lors des échantillonnages réalisés sur le Toit de l'école Picasso, couvert en tuiles et présentant des éléments d'étanchéité et d'évacuation en zinc (Chapitre 3.2. V.4.2.3.).

Figure 128 : Photographies illustrant l'emploi de métaux pour les éléments singuliers des toitures, avec de gauche à droite et de haut en bas : étanchéités de fenêtres de toit, rive et noue métalliques mises en œuvre sur un chien-assis, rive contre un mur et noue d'évacuation des eaux pluviales sur un toit présentant plusieurs pans, raccords de pénétration de cheminée.

On note ici que les éléments singuliers sur les toitures peuvent être distingués en fonction de leur rôle; on trouve ainsi les éléments d'étanchéité, tels que les rives ou les raccords de pénétrations de cheminées, des lucarnes et fenêtres de toits; et les éléments de drainage des eaux pluviales, tels que les gouttières mais aussi les noues (entre deux pans verticaux d'un toit) dont le comportement est à rapprocher de celui des gouttières. Les éléments de drainage et d'évacuation des eaux pluviales sont naturellement beaucoup plus sollicités que les autres éléments du toit, la quantité d'eaux de ruissellement les concernant étant plus importante.

Quel que soit le matériau employé pour le rampant, ces éléments singuliers peuvent constituer des surfaces métalliques importantes (Robert *et al.*, 2007).

Pour s'en rendre compte, nous avons imaginé un toit assez simple, d'une surface projetée de 125 m^2 et une pente de 45° (Figure 129), présentant quelques éléments singuliers : une cheminée, un chien-assis et une fenêtre de toit.

Les caractéristiques de ce toit en terme de longueurs d'éléments singuliers sont rapportées dans le Tableau 78.

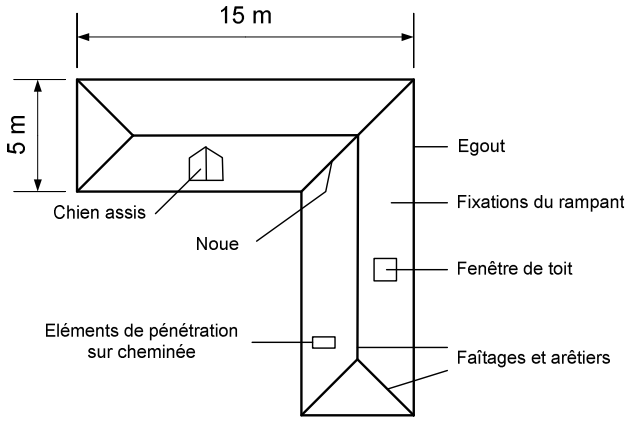


Figure 129 : Plan de masse du toit exemple

Tableau 78 : Caractéristiques du toit exemple (en ml)

Elément singulier	Toit	Chien-assis	Total
Egout	60	-	60
Noue	3,6	1,4	5
Rive	-	1,8	1,8
Faîtages et arêtiers	38	0,9	38,9
Pénétration de cheminée	3	-	3
Etanchéité velux / fenêtre	1	1	2

On note que la fenêtre de toit de type « chien-assis » apporte plusieurs types d'éléments singuliers (noue, rive, faitages et arêtiers et bande d'étanchéité), et est à l'origine de l'utilisation de surfaces métalliques relativement importantes.

II.2. Les Documents Techniques Unifiés

II.2.1. Qu'est-ce qu'un DTU ?

Les DTU sont des documents applicables aux marchés de travaux de bâtiment en France. Ils sont établis par la « Commission Générale de Normalisation du Bâtiment / DTU » dont le CSTB assure le secrétariat. Ils sont destinés à guider les professionnels du bâtiment lors de la réalisation de gros œuvre, tant au niveau du choix des matériaux que de leur mise en œuvre.

Aujourd'hui, les DTU constituent des Normes françaises homologuées, ayant reçu une sanction officielle des pouvoirs publics car leur valeur technique est reconnue et joue un rôle important dans le système de construction.

Un DTU est généralement composé :

- d'un Cahier des Clauses Techniques (CCT) qui définit les conditions à respecter dans le choix et la mise en œuvre des matériaux ;
- d'un Cahier des Clauses Spéciales (CCS) qui accompagne le CCT et définit les limites des prestations et obligations envers les autres corps de métier ;
- des règles de calcul pour le dimensionnement des ouvrages.

Ces trois types de documents sont d'application contractuelle. Il existe aussi d'autres documents tels que mémentos et guides de choix, utiles à la conception des ouvrages mais non destinés à être imposés contractuellement.

Les DTU relatifs à la couverture sont regroupés dans 2 catégories principales : DTU 40 (couverture) et DTU 43 (étanchéités de toitures). Ces DTU sont ensuite divisés en sous-catégories, chacune relative à un matériau spécifique et à sa mise en œuvre (en tant que rampant ou en élément singulier).

La liste des DTU qui ont été considérés dans cette étude est rapportée dans le Tableau 79.

Tableau 79 : Liste des DTU relatifs aux toitures utilisés

DTU 40 : Couverture			
Catégorie	**N°**	**Intitulé**	**Date**
DTU 40.1 : Ardoise et matériaux divers	40.11	Couverture en ardoises	05 / 1996
	40.14	Couverture en bardeaux bitumés	05 / 1993
DTU 40.2 : Tuiles	40.21	Couverture en tuiles de terre cuite à emboîtement ou à glissement relief	10 / 1997
	40.22	Couverture en tuiles canal de terre cuite	05 / 1993
	40.23	Couverture en tuiles plates de terre cuite	09 / 1996
	40.24	Couverture en tuile en béton à glissement et à emboîtement longitudinal	05 / 1993
	40.25	Couverture en tuiles plates en béton	12 / 1984
DTU 40.3 : Couverture en plaques métalliques	40.32	Travaux de couverture en plaques ondulées métalliques	04 / 1967
	40.35	Couverture en plaques nervurées issues de tôles d'acier revêtues	05 / 1997
	40.36	Couverture en plaques nervurées d'aluminium prélaqué ou non	05 / 1993
DTU 40.4 : Couverture en feuilles et bandes métalliques	40.41	Couverture par éléments métalliques en feuilles et longues feuilles de zinc	06 / 1987
	40.42	Travaux de couverture par grands éléments métalliques en feuilles et bandes d'aluminium	06 / 1965
	40.43	Travaux de couverture par grands éléments métalliques en feuilles et bandes d'acier galvanisé	06 / 1965
	40.44	Travaux de couverture par grands éléments métalliques en feuilles et bandes d'acier inoxydable étamé	12 / 1994
	40.45	Travaux de couverture par grands éléments métalliques en feuilles et bandes en cuivre	05 / 1995
	40.46	Travaux de couverture en plomb sur support continu	09 / 1994
DTU 40.5 : Travaux d'évacuations des eaux pluviales			11 / 1993
DTU 43 : étanchéité des toitures			
Catégorie et intitulé			**Date**
DTU 43.1 : Travaux d'étanchéité des toitures-terrasses avec éléments porteurs en maçonnerie			07 / 1994
DTU 43.2 : Etanchéité des toitures avec éléments porteurs en maçonnerie de pente 3-5%			05 / 1993
DTU 43.3 : Mise en œuvre des toitures en tôles d'acier nervurées avec revêtement d'étanchéité			06 / 1995

II.2.2. L'intérêt d'utiliser les DTU pour évaluer les surfaces métalliques des éléments singuliers

Les conditions d'utilisation et de mise en œuvre des matériaux, telles qu'elles sont décrites par les DTU permettent d'obtenir des informations précises sur les surfaces de métaux présentes sur un toit donné, à travers la réalisation d'une typologie des éléments métalliques de couverture. Ces informations sont précieuses notamment pour les éléments singuliers dont il est difficile d'évaluer les surfaces. Les DTU permettent en effet de convertir en surfaces les métrés concernant les éléments singuliers qui sont généralement exprimés en mètres linéaires.

II.3. Surfaces de métal par mètre linéaire d'élément singulier : synthèse des informations fournies par les DTU

Il s'agit ici de synthétiser les types de données que l'on peut obtenir grâce aux DTU concernant les éléments métalliques retrouvés sur le rampant et au niveau des éléments singuliers.

II.3.1. Cas des toitures métalliques

Dans un premier temps, nous considérons les toitures métalliques réalisées à partir de feuilles. De manière générale, les techniques de mises en œuvre sont identiques pour la réalisation des toitures à partir de feuilles de cuivre, aluminium, zinc et aciers : on trouve classiquement les toitures à tasseaux et à joints-debouts. Les toitures en plomb répondent à des règles de mises en œuvre particulières.

Pour ces toitures métalliques, les éléments singuliers sont réalisés avec le même matériau que celui utilisé pour le rampant : cela évite les phénomènes de corrosion accélérée liée au contact de deux matériaux de potentiel différent.

Le Tableau 80 rapporte les surfaces métalliques associées aux différents éléments de la toiture, en fonction de la mise en œuvre choisie. Sont détaillés dans ce tableau les surfaces métalliques liées au rampant, mais aussi aux éléments singuliers : ressaut, rives, faîtages et arêtiers, noues, égouts et raccords sur pénétration.

Les termes techniques de mise en œuvre des éléments singuliers apparaissant dans les Tableau 80 Tableau 81 et Tableau 82 font l'objet d'illustrations en annexe.

Tableau 80 : Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures métalliques en feuilles (DTU 40.4)

Elément	Type de toiture			Description		Cu, Al, Zn, Aciers	Pb
	à tasseau	à joint debout	en plomb				
Rampant	x					1,4 m²/m² de toiture (+/- 0,3)	-
		x				1,002 m²/m² de toiture (+/- 0,005)	-
			x	ourlet		-	1,05 m²/m² de toiture (+/- 0,05)
				ourlet avec chanlatte		-	1,1 m²/m² de toiture (+/- 0,1)
				recouvrement croisé		-	1,1 m²/m² de toiture (+/- 0,1)
				à tasseau avec couvre joint		-	1,1 m²/m² de toiture (+/- 0,1)
Ressaut	x	x	x			0,1 m²/ml (+/- 0,01)	0,06 m²/ml
Rives	x	x		latérale à tasseau avec couvre joint		0,15 m²/ml (+/- 0,02)	-
			x	à tasseau et bande d'agrafe fixée au mur		-	0,5 m²/ml (+/- 0,05)
Faîtage et Arêtiers	x			à tasseau avec couvre joint		0,36 m²/ml (+/- 0,08) + 0,01 m² en tête	-
		x				0,20 m²/ml (+/- 0,08) + 0,01 m² en tête	-
				à joint debout		0,005 m²/ml (+/- 0,001)	-
			x	à tasseau avec couvre joint		-	0,2 m²/ml (+/- 0,05)
Noues	x	x		à agrafure		Pas d'excédent	-
	x	x	x	encaissées		0,2 m²/ml (+/- 0,04)	0,2 m²/ml (+/- 0,04)
	x	x	x	à tasseau		0,36 m²/ml (+/- 0,08)	0,2 m²/ml (+/- 0,05)
Egouts	x			retombée ou bande d'égout		0,04 m² ml (+/- 0,01)	-
		x				0,1 m²/ml (+/- 0,02)	-
			x	larmier sur bande d'égout		0,05 m²/ml (+/- 0,01)	-
Pénétration	x			continue	bande à solin et relevé	0,13 m²/ml (+/- 0,02)	-
				discontinue	bande à solin et relevé	0,1 m²/ml (+/- 0,01)	-
					arrière besace	Variable selon le matériau	-
		x		sur mur : joint debout replié ou découpé		0,1 m²/ml (+/- 0,02)	-
				sur cheminée:	pente > 0,1m/m	0,1 m²/ml (+/- 0,02)	-
					pente < 0,1m/m	Pas d'excédent	-
			x	bande à solin en plomb		-	0,1 m²/ml (+/- 0,01)

II.3.2. Cas des toitures en ardoises

Sur un toit en ardoise, les éléments métalliques peuvent être nombreux : pour les fixations des ardoises et pour assurer l'étanchéité de la couverture.

Le Tableau 81 regroupe les surfaces associées aux métrés des principaux éléments de la couverture.

Tableau 81 : Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures en ardoises (DTU 40.1)

Ouvrage	Description		Zinc	Acier inox	Acier galva	Cuivre	Plomb
Rampant	en ardoise		-	-	-	-	-
Fixation	par clous (sous la toiture)		-	-	-	-	-
	par crochets	simple attache	0,006 à 0,019 m²/m² de toiture (20 à 30 pièces)				-
		double attache	0,012 à 0,038 m²/m² de toiture (40 à 60 pièces)				-
Faîtage et arêtiers	lignolet, fixation à clous		-	8.10^{-5} m²/ml			-
	en zinc	sommet	1 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,2)	-	-	-	-
		faîtage à tasseau	1,2 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,2)	-	-	-	traces sur monuments historiques
	zinc et plomb	sommet	0,6 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,1)	-	-	-	0,4 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,1)
Noues	sur noquets ou en ardoises		-	-	-	-	-
	métalliques		0,21 à 0,38 m²/ml		-	0,21 à 0,38 m²/ml	
Egout	droits ou en tranchis	chanlatte ou latte platrière	-	-	-	-	-
		bande en zinc	0,17 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,05)	-	-	-	traces sur monuments historiques
Rives	en ardoise (sans métal)		-	-	-	-	-
	métalliques à tasseau		0,23 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,05)	-	-	-	0,05 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)
	métalliques à noquets		0,2 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,05)	-	-	-	0,05 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)
Pénétration	feuilles de zinc avec noquets et bandes à solin en plomb		0,13 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)	-	-	-	0,05 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)
Brisures	concave	angle < 30°, ardoise en porte-à-faux	-	-	-	-	-
		angle > 30°, pièces métalliques (Zn ou Pb)	0,21 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,05)	-	-	-	0,21 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)
	convexe	angle < 30°, pièces métalliques (Zn ou Pb)	0,57 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,05)	-	-	-	0,16 m²/ml ($^{+}/_{-}$ 0,02)
		angle > 30°, ardoise en porte-à-faux	-	-	-	-	-

On note que quel que soit le type d'ardoise, des crochets de fixations sont nécessaires : chaque ardoise étant fixée avec 4 crochets empêchant la chute, le soulèvement et le mouvement des ardoises. Ces crochets sont généralement en acier (inoxydable ou galvanisé), il en existe aussi en zinc et en cuivre et ils sont en contact direct avec l'eau de pluie. A défaut de crochets, des clous sont parfois utilisés.

Toutefois, ils n'ont aucun impact sur le ruissellement car n'entrent pas contact avec les pluies : ils sont entièrement recouverts par les ardoises du rang supérieur.

Concernant les points singuliers, les mêmes types d'ouvrages que sur les toitures entièrement métalliques sont rencontrés. Le métal utilisé pour ces éléments repose sur des critères esthétiques laissés à l'appréciation du propriétaire du bâtiment. On trouve classiquement d'avantage de zinc et de cuivre que les aciers. Le plomb reste d'usage sur de nombreux monuments historiques en ardoise.

II.3.3. Cas des toitures en tuiles

De la même manière que les toits en ardoises, les couvertures réalisées en tuiles utilisent des éléments métalliques. En revanche, les éléments de fixation, souvent mécaniques, ne font pas appel à des clous ou autres crochets comme cela a été constaté dans le cas des ardoises. Le Tableau 82 regroupe les surfaces associées aux métrés des principaux éléments des couvertures en tuiles.

Tableau 82 Evaluation des surfaces métalliques sur des toitures en tuiles (DTU 40.2)

Ouvrage	Type de tuiles			Description		Zinc	Plomb
	canal ou stop	plates	à emboîtement				
Rampant	x	x	x	en terre cuite		-	-
Fixation	x	x	x	aucune		-	-
Faîtage et arêtiers	x	x	x	en terre cuite		-	-
Noues	x	x	x	avec fonçure métallique		0,19 m²/ml ($^{+}$/- 0,03)	-
		x		sur noquet de terre cuite ou métalliques (sous les tuiles)		-	-
Egout	x		x	tasseau ou lit de mortier		-	-
		x	x	chanlatte en zinc		0,32 m²/ml ($^{+}$/- 0,05)	-
			x	bandeau cloué au chevron		-	-
Rives	x			débordante	rang double en tuile canal	-	-
	x				bande de rive métallique	0,35 m²/ml	-
		x	x		tuiles spéciales	-	-
	x			contre un mur	solin au mortier	-	-
	x				bande métallique avec solin	0,3 m²/ml ($^{+}$/- 0,02)	-
		x	x		noquets métalliques	0,2 m²/ml ($^{+}$/- 0,05)	0,05 m²/ml ($^{+}$/- 0,02)
		x	x		noquets en terre cuite et bande en Pb	-	0,12 m²/ml ($^{+}$/- 0,05)
Pénétration	x	x	x	bavette, derrière indépendant et bande à noquères en zinc puis bande à solin en plomb		0,2 m²/ml ($^{+}$/- 0,01) + derrière indépendant	0,05 m²/ml ($^{+}$/- 0,01)

II.3.4. Exemple d'application pour un toit théorique

Nous reprenons ici l'exemple du toit défini en Figure 129. Pour ce toit, et les linéaires d'éléments singuliers qui lui sont associés (Tableau 78) les surfaces métalliques mises en œuvre ont été estimées en fonction du matériau utilisé en tant que rampant. Le calcul a été réalisé pour les cas où la couverture est en ardoise, en tuiles, en zinc (toiture à tasseau) ou en plomb (toiture à tasseau avec couvre-joints).
Ces valeurs, rapportées dans le Tableau 83 ont été évaluées grâce à l'utilisation des Documents Techniques Unifiés.

Tableau 83 : Surfaces métalliques (en m^2) mises en œuvre sur le toit exemple

Matériaux		Surfaces de zinc	Surfaces de plomb
Rampant	Eléments singuliers		
Ardoises	Zinc et Plomb	55,4 ± 14,3	0,54 ± 0,15
Tuiles	Zinc et Plomb	29,3 ± 3,2	0,15 ± 0,03
Zinc	Zinc	275,4 ± 59,1	-
Plomb	Zinc et Plomb	-	213,8 ± 21,4

Considérant les valeurs calculées, plusieurs remarques peuvent être effectuées :

- tous les types de toits, y compris lorsque les rampants ne sont pas métalliques, utilisent des métaux,
- quel que soit le matériau employé pour le rampant, les surfaces métalliques mises en œuvre peuvent être importantes, jusqu'à environ 55 m^2 pour des toits couverts en ardoise et 30 m^2 pour les toits en tuiles, ce qui représente respectivement pour chacun de ces cas, 30% et 12% de la surface de matériau mis en œuvre pour le rampant,
- pour les toitures métalliques, les surfaces de matériaux sont bien souvent très supérieures à la surface de rampant du toit, en raisons des façonnages particuliers rencontrés tant au niveau des tasseaux que des éléments singuliers.

Les surfaces métalliques sur les toitures dépendent à la fois du matériau employé pour le rampant et des choix de mise en œuvre effectués pour les éléments singuliers. En effet, certaines réalisations utilisent beaucoup plus de métal que d'autres : par exemple, un faîtage en zinc à tasseau sur une toiture en ardoise apporte 1,2 m^2 de zinc par mètre linéaire de faîtage alors qu'un faîtage à lignolet n'apportera quasiment pas de métal.
La variabilité des surfaces métalliques mises en œuvre sur deux toits similaires, même couvert avec le même matériau, peut donc être assez importante en fonction des éléments singuliers présents et des choix de matériaux effectués pour ces éléments.

II.4. Les chaînons manquants pour une évaluation systématique des surfaces d'éléments singuliers

II.4.1. Le champ d'application des DTU

Les DTU permettent d'avoir des fourchettes précises des surfaces métalliques mises en œuvre sur une toiture parfaitement définie, notamment en terme de linéaires d'éléments singuliers.

Reste à savoir si ces DTU sont appliqués sur tous les bâtiments. Sur les marchés publics de travaux, leur application est obligatoire, puisqu'il s'agit de normes françaises homologuées. Sur les marchés privés en revanche ; ces normes sont appliquées de manière contractuelle, c'est-à-dire quand un accord a été passé entre le maître d'ouvrage et l'entrepreneur.

En dehors de ces contextes particuliers, l'application des DTU n'est pas obligatoire.

L'évaluation du champ d'application des DTU se complique encore si l'on considère les bâtiments anciens, construits alors que ces normes n'existaient pas encore. Néanmoins, les règles de construction rapportées par les DTU reposent en grande partie sur les savoir-faire anciens, puisqu'elles ont été définies à partir de l'observation des toitures en place, les indications des DTU peuvent donc être en bonne adéquation avec la réalité en place sur ces bâtiments.

La proportion de toits ayant été construits suivant ces normes reste cependant très difficile à évaluer, ce qui complique l'évaluation des surfaces des éléments singuliers.

II.4.2. L'évaluation des mètres linéaires d'éléments singuliers

La difficulté principale pour une évaluation systématique des surfaces métalliques liées aux éléments singuliers à partir des DTU réside dans l'estimation des linéaires de ces éléments singuliers à grande échelle.

En effet, si pour un toit précis, la tache s'avère relativement aisée, une estimation à grande échelle à partir d'une photo aérienne est presque impossible.

Cette impasse est avant tout technique :

- la résolution des images aériennes, même à 12,5 cm comme celle utilisée sur le site de Noisy-le-Grand, n'est pas suffisante pour un tel travail,
- le fait de n'avoir des toits qu'une vision projetée (la seule disponible à partir d'une image aérienne) rend très difficile l'identification même de certains éléments singuliers.

Plusieurs pistes sont à explorer pour remédier à ces problèmes techniques. Dans un premier temps, on peut envisager de travailler sur des lois statistiques permettant, à partir d'échantillons de toits de différents types, d'estimer les mètres linéaires d'éléments singuliers présents par m^2 de rampant, l'évaluation des rampants étant possible à partir d'une image aérienne. Néanmoins, ce travail reste fastidieux (des échantillonnages devant être effectués pour tous les matériaux) et risque de comporter d'importantes sources d'incertitudes (les formes des toits étant multiples).

Enfin, des outils de reconstitution des bâtiments en 3 dimensions sont en cours de développement. Ces

outils, prenant donc en compte le relief des bâtiments facilitent l'identification et l'estimation des linéaires d'éléments singuliers, particulièrement pour les noues, les arêtiers et les faîtages, les autres éléments (cheminées, rives… ne seraient probablement toujours pas détectés).

III. Estimations des surfaces métalliques de 3 bâtiments sur un petit bassin versant urbain

Il s'agit ici de comparer les surfaces métalliques évaluées d'une part par l'outil de classification des toits AVET, et d'autre part par un relevé terrain précis, tenant compte des éléments singuliers. L'idée est d'estimer les erreurs commises par AVET lors de l'évaluation des surfaces, par rapport à la réalité. Cette erreur porte donc à la fois sur l'estimation des surfaces et sur l'identification des matériaux.

Ce travail a été réalisé pour les bâtiments de l'Îlot 2 (petit bassin versant urbain d'une surface de 1 ha) de Noisy-le-Grand présenté en Figure 103. Cette zone comporte 3 bâtiments : un en zinc noté Bâtiment 1, un en tuiles (en U en bas de l'image) noté Bâtiment 2 et un troisième en tuiles présentant des lucarnes en zinc (sur la droite de l'image) noté Bâtiment 3.

III.1. Utilisation d'AVET

La Figure 130 montre la classification obtenue sur la zone de l'Îlot 2 en utilisant la méthode du Chi2 et la combinaison de canaux rouge et log_rg. La légende de l'image de labels est la suivante : rouge vif : tuile ; rouge foncé : tuile brune ; bleu : ardoise ; gris clair : zinc ; vert foncé : terrasse ; gris foncé : ombre.

Figure 130 : Ortho image de l'Îlot 2 (InterAtlas 2005), et image de labels obtenue avec AVET (Classification Chi2 / Canaux rg / log_rg)

Le Tableau 84 rapporte les surfaces projetées évaluées pour chacun des bâtiments considérés. Compte tenu des performances de reconnaissance des éléments singuliers par AVET, ces surfaces ne concernent que les éléments de rampant.

Tableau 84 : Surfaces projetées (en m²) des rampants, estimées avec AVET sur les 3 bâtiments de l'Îlot 2

Matériau	Bâtiment 1	Bâtiment 2	Bâtiment 3
Tuiles	83	1488	804
Ardoises	103,0	3	3,10
Zinc	459,0	32	8
Terrasses	104,0	57	52
Ombre	12	51	10
Total	761	1631	877

Par observation directe de la Figure 130, on note en premier lieu que sur cette zone précise, la classification ne se passe pas idéalement : quelques confusions apparaissent et tendent à une estimation biaisée des surfaces de matériaux effectivement mis en œuvre.

Sur le Bâtiment 1, on note que les zones un peu plus sombres sont classées en ardoise et non en zinc, ce qui implique que la surface totale de zinc est sous-estimée ; les terrasses sont également mal identifiées à cause de la végétation qui les recouvre partiellement, une partie de ces terrasses se retrouve classée en tuile brune. Aucune classe végétation n'a été définie (car devant être masquée lors de la focalisation sur le bâti), la végétation détectée doit donc bien se retrouver classée dans une catégorie. Or, la tuile brune et la végétation ont des signatures voisines dans les canaux rouges et bleus, le canal vert n'ayant pas été utilisé car il n'apportait pas d'information pour distinguer les matériaux entre eux, il est normal que la végétation se retrouve classée comme la tuile brune.

Concernant le Bâtiment 2, les tuiles rouges sont bien identifiées. Quelques zones d'ombres sont classées en tuiles brunes ce qui n'est pas gênant pour l'estimation des surfaces métalliques. En revanche ; quelques éléments métalliques correspondants à des éléments de ventilation sont classés en terrasse, entraînant là encore une sous-estimation des surfaces métalliques.

Sur le bâtiment 3, 26 lucarnes en zinc de 1,8 m^2 sont présentes. L'outil de classification ne les détecte pas toutes (la segmentation n'est peut être dans ce cas précis pas suffisamment fine) et a tendance à les classer dans la catégorie « terrasses » (on note ici que ces lucarnes sont assez petites ; sur le site du Marais, des lucarnes de surfaces plus importantes ont été détectées et correctement classées). Les terrasses sont quant à elles globalement mal identifiées également, classées en fonction de leur exposition en « ombre », « tuiles brunes » ou encore « ardoises ». Enfin, les fenêtres de toits ne sont pas détectées.

Toutes ces confusions sont liées d'une part à la qualité de la photographie aérienne, qui, si elle présente une bonne qualité radiométrique, avec des zones d'ombre relativement peu importantes du fait de la prise de vue à un moment ou le soleil est presque au zénith, ne bénéficie pas d'un contraste très important, tendant à éclaircir les zones brillantes (qui font que le zinc peut être classé en terrasse) ; et d'autre part à la proximité entre certaines signatures radiométriques (comme le zinc et l'ardoise), qui rend difficile la distinction entre les matériaux dès lors qu'ils se trouvent un peu à l'ombre.

Pour améliorer les choses, on peut envisager de sélectionner des zones d'apprentissages correspondant au matériau à l'ombre et au soleil afin de tacher de mieux prendre en compte la variabilité de la

radiométrie au sein d'une même classe : cela permettrait sans doute de limiter les erreurs de classement entre zinc à l'ombre et ardoises et à l'inverse entre ardoises au soleil et zinc, même si ce problème, lié au recouvrement des signatures de certaines classes (Figure 119) risque de persister partiellement. Pour éviter de confondre le zinc et les autres matériaux, la meilleure solution consisterait à mettre au point un indice de texture permettant de distinguer le zinc (souvent mis en œuvre avec des tasseaux), des autres matériaux. Cependant, sur l'image dont nous disposons, et malgré son excellente résolution, la texture n'est pas très bien marquée et est parasitée par d'autres éléments (limites de zones d'ombres notamment). A titre d'exemple, on constate sur la Figure 130, que la texture du bâtiment 1 n'est pas visible à l'œil nu.

III.2. Estimation manuelle

L'estimation manuelle a été réalisée en utilisant le plan masse d'occupation du sol sous format MapInfo et l'image aérienne, permettant de sélectionner et mesurer les surfaces des différents matériaux et d'estimer les linéaires projetés des éléments singuliers. Cette approche a été complétée par une observation des toits sur site depuis le sol, et de photographies prises depuis un bâtiment plus élevé, permettant d'identifier les points singuliers et les matériaux.

Les surfaces linéaires données par les DTU ont été appliquées pour transposer les linéaires d'éléments singuliers en surfaces de métal.

Le Tableau 85 rapporte les surfaces projetées de rampant évaluées pour chacun des bâtiments considérés.

Tableau 85 : Surfaces projetées des rampants (en m²), estimées manuellement sur les 3 bâtiments de l'Îlot 2

Matériau	Bâtiment 1	Bâtiment 2	Bâtiment 3
Tuiles	-	1522	805
Ardoises	-	-	-
Zinc	555	-	48
Terrasses	268	-	88
Ombre	-	-	-
Total	823	1522	941

On note des différences entre l'estimation des surfaces de rampant avec AVET et manuellement, ces différences sont toujours à l'avantage de l'estimation manuelle pour les surfaces des rampants principaux, probablement en lien avec le décalage entre la BD-Topo et l'image qui entraîne un biais dans la classification et dans l'estimation des surfaces.

Le bâtiment 1 est uniquement en zinc. Dans la mesure où c'est la surface projetée du toit qui nous intéresse, l'évaluation réalisée est assez simple. Les 2 terrasses présentes sont également mesurées, même si elles n'apportent pas de métaux. Les linéaires d'éléments singuliers n'ont pas été évalués pour ce toit, nous avons en effet considéré qu'ils ont été pris en compte lors de l'évaluation de la surface projetée.

Le bâtiment 2 est principalement en tuiles, mais comporte de nombreuses lucarnes et fenêtres de toit qui impliquent des éléments d'étanchéité métalliques – probablement en zinc pour les lucarnes et en plomb pour les fenêtres de toit – dont les surfaces sont à évaluer. Les longueurs projetées de ces raccords ont donc été mesurées et une surface leur a été associée grâce aux DTU. De la même manière, les contours de cheminées, ainsi que les rives de raccords de toitures ont été évalués pour estimer la surface métallique induite au niveau du raccord de pénétration dans la toiture.

Le même travail a été réalisé sur le bâtiment 3, les lucarnes en zinc et fenêtres de toits présentes en nombre ont été mesurées et les surfaces des pièces métalliques nécessaires à leur étanchéité ont été évaluées.

Le Tableau 86 regroupe les linéaires d'éléments singuliers mesurés, regroupés en fonction de leur utilisation ; et les surfaces métalliques moyennes qui leur sont associées (avec la marge d'erreur), d'après les DTU.

Tableau 86 : Linéaires projetés (en ml) des éléments singuliers et surfaces associées (en m^2) pour les bâtiments 2 et 3

Métal	Elément	Linéaires (ml)		Surfaces (m^2)	
		Bâtiment 2	Bâtiment 3	Bâtiment 2	Bâtiment 3
Zinc	Noue	160	9	30,4 ± 4,8	1,7 ± 0,3
	Rive	320	-	96,0 ± 6,5	-
	Lucarne	41	-	8,1± 0,4	-
	Cheminée	32	-	6,4 ± 0,3	-
Plomb				1,6 ± 0,3	-
	Velux	14	36	2,1± 0,4	5,4 ± 1,0

On note que les surfaces métalliques associées aux toits en tuiles sont importantes : environ 141 m^2 de zinc et 3,7 m^2 de plomb sur le bâtiment 2, et 1,7 m^2 de zinc et 5,4 m^2 de plomb sur le bâtiment 3, ce qui représente 9 et 5% de la surface projetée totale du toit respectivement pour les bâtiments 2 et 3.

Ces surfaces métalliques associées aux éléments singuliers sont probablement surestimées si on s'intéresse à la part en contact réel avec les eaux de ruissellement. En effet, les DTU indiquent les surfaces totales mises en œuvre sur les points spécifiques, et seule une partie de ces surfaces sont en contact avec les eaux de ruissellement, l'autre partie étant cachée par les tuiles. Pour l'évaluation des émissions métalliques, il faut prendre en compte ce masquage partiel des éléments singuliers afin de ne pas surestimer les flux métalliques émis.

III.3. Comparaison des 2 estimations

Les différences les plus importantes observées entre les deux approches sont liées à la difficulté d'AVET à bien identifier certains matériaux du fait de leur exposition à la lumière qui rend les confusions fréquentes.

Concernant les rampants, c'est-à-dire le zinc pour le bâtiment 1 et la tuile pour les deux autres bâtiments, les performances observées sont variables :

- les surfaces de zinc estimées par AVET sont plus faibles que celles mesurées manuellement, de 17,3%, en raison d'une confusion par l'outil de classification de zinc à l'ombre avec de l'ardoise (le bâtiment 1 ne présentant en réalité aucune surface en ardoise),
- les surfaces de tuiles évaluées pour les bâtiments 2 et 3 sont en revanche très proches quelle que soit le mode d'estimation, avec des différences observées de 2,2% et de 0,1% respectivement pour les bâtiments 2 et 3,
- les terrasses des bâtiments 1 et 3 sont mal identifiées par AVET, occasionnant des erreurs d'estimation des surfaces plus importantes que pour les autres matériaux, de l'ordre de 40 et 60% respectivement pour ces 2 bâtiments.

A l'exception des terrasses, on note que les performances obtenues sont globalement meilleures à la moyenne de pixels bien classées (75,4%) obtenue lors de l'évaluation du modèle pour ce site particulier, en centre ville (Tableau 77). Elles sont donc conformes à ce qui était attendu, compte tenu des confusions possibles commises par AVET.

Pour ce qui est des éléments singuliers et des éléments de rampant de petites surfaces (les dessus de lucarnes), l'évaluation manuelle est indispensable puisque AVET présente des difficultés à les détecter et à les classer dans la bonne catégorie de matériau. En effet, sur le bâtiment 3 par exemple, les lucarnes en zinc ne sont que partiellement détectées par l'outil de classification et sont classées dans la catégorie terrasse et non pas dans celle du zinc.

Sur le bâtiment 2, le métal présent au niveau des fenêtres de toit n'a pas pu être détecté par AVET et l'estimation manuelle a nécessité l'application des règles des DTU.

Enfin, les différences observées au niveau des surfaces totales des toits (ces surfaces sont toujours supérieures lors de l'estimation manuelle de 2 à 7% selon le toit considéré) sont liées au masque employé pour cacher la voirie et les jardins, celui-ci n'étant pas toujours bien ajusté au bâti à cause du décalage entre la BD-Topo utilisé pour le réaliser et l'image (Figure 109), AVET tend à sous-estimer légèrement les surfaces.

IV. Ce qu'il faut retenir

Utilisé tel qu'il est présenté en II.2, AVET permet d'avoir accès aux surfaces des rampants des toitures d'un bassin versant, avec une erreur maximale de l'ordre de 20%, principalement due aux confusions entre matériaux à cause de la proximité entre les radiométries.

Cette erreur peut être limitée par la prise en compte de radiométries différentes pour un même matériau en fonction de son exposition, lors du choix des zones d'entraînements, ou encore par l'utilisation d'un indice de texture qui permettrait de discriminer les toitures en zinc des autres.

La qualité de la classification dépend également largement de la qualité de l'orthophotographie utilisée qui doit idéalement avoir été prise sous une lumière zénithale (pour éviter les zones d'ombres), avec un angle vue ne décalant pas trop la BD-Topo de l'image, le contraste et la résolution doivent également

être suffisants, le premier pour faciliter les classifications des zones de radiométrie proches, la seconde pour permettre une segmentation plus précise, et donc une estimation des surfaces meilleure.

Les éléments singuliers restent pour l’instant difficiles à détecter et à identifier, rendant l’estimation des émissions qui leurs sont imputables difficile. Néanmoins, des pistes à explorer pour améliorer les choses ont pu être identifiées – notamment les évaluations statistiques et l’exploitation de données topographiques en 3 dimensions – pour l’amélioration de leur prise en compte, et leur intégration dans le calcul des émissions métalliques par les couvertures.

Conclusions de la Partie 3

« Durant l'absence de pluie, ce sont les jeunes arbres qui jaunissent les premiers. Les vieux ont des cachettes souterraines qu'on appelle expérience. »

Félix Leclerc

Rappel des objectifs

Cette partie s'est articulée autour de deux objectifs majeurs pour l'évaluation des émissions métalliques à l'échelle d'un bassin versant :

- le premier a consisté à ***établir des règles de transposition des résultats acquis à l'échelle des bancs d'essais au cas des toitures réelles,***
- le second visait à ***l'identification et à la quantification systématique*** – ou la plus systématique possible – ***des surfaces métalliques des toits à l'échelle d'un bassin versant.***

Des règles de transposition spatiales plutôt simples…

L'analyse de l'importance de la longueur des panneaux sur les flux de zinc émis par le zinc naturel – réalisée à partir de bancs d'essais expérimentaux –, a mis en évidence que ce paramètre n'influe pas sur les émissions.

L'inclinaison du toit peut être importante lorsque cette inclinaison excède les 50°, puisque les émissions de métaux sont alors augmentées d'environ 20%. En deçà de 50°, nous considérons que l'inclinaison peut être négligée.

Ainsi, pour des inclinaisons inférieures à 50°, les masses émises à l'échelle de temps annuelle peuvent être modélisées à partir de la seule surface projetée comme paramètre géométrique du matériau exposé, de la hauteur de pluie sur la période considérée et d'une constante K, fonction du matériau, défini pour chaque couple espèce / matériau, à partir de la première série d'expérimentation.

… vérifiées à différentes échelles

Mises en évidence sur des maquettes présentant des surfaces projetées de 0,5 à 1,6 m^2, les règles de transposition des émissions métalliques à des échelles spatiales plus importantes ont été validées : d'abord à l'échelle de pans de toits réels, dont les eaux de ruissellement ont été échantillonnées en bas

de descente de toit ; puis à l'échelle d'une parcelle bâtie, dont les eaux de ruissellement ont été collectées à leur entrée dans le réseau de collecte des eaux pluviales.

Un toit en anthra-zinc et un toit en tuile présentant des éléments d'étanchéité et d'évacuation des eaux de pluie en zinc ont donc été étudiés, et leurs émissions ont été mesurées et modélisées, mettant en évidence que les émissions de zinc calculées à partir de notre modèle d'émission sont en bonne adéquation avec les flux mesurés, avec des différences qui n'excèdent pas les 10%.

Les émissions de nickel par le toit en anthra-zinc ont également été modélisées : la différence avec les émissions mesurées est plus importante que pour le zinc, le modèle tendant à surestimer la masse de nickel émise. Cela est probablement en lien avec la différence d'âge entre le matériau mis en place sur le toit (environ 5 ans) et celui ayant servi à la modélisation (1 an) et avec le fait que le nickel – utilisé dans la couche de traitement de surface de l'anthra-zinc – tend à s'épuiser dans le temps, au fil des lessivages successifs de la surface.

Sur la parcelle bâtie étudiée, présentant un toit en zinc d'une surface projetée de 555 m^2, les estimations des émissions de zinc ont également donné des résultats satisfaisants, tant pour l'extrapolation spatiale – telle que définie au préalable et testée sur les toits réels – qui permet d'estimer les émissions de zinc avec une erreur de seulement 5%, que pour l'extrapolation temporelle utilisant les modèles développés dans la Partie 2 – à l'échelle de la période d'échantillonnage complète (quelques semaines), ou à l'échelle plus courte (quelques heures) de l'évènement pluvieux.

Dans tous les cas, l'utilisation de la surface projetée pour la modélisation des émissions donne donc des résultats satisfaisants, ce qui est compatible avec la décision prise au début de cette étude d'utiliser des images aériennes pour la détermination des surfaces métalliques des toits à l'échelle d'un bassin versant ; les orthophotographies employées ne permettent d'avoir accès qu'à des surfaces projetées.

Attention, ce travail d'analyse des effets de longueur et d'inclinaison des panneaux sur les émissions n'a été effectué que sur les matériaux en zinc. Pour les autres familles de matériaux, il serait intéressant de réaliser d'autres expérimentations pour étendre les résultats obtenus sur le zinc naturel.

Estimation des surfaces métalliques à partir d'orthophotographies

Deux types de surfaces de matériaux doivent être prises en compte lors de l'évaluation des surfaces métalliques des toitures à l'échelle d'un bassin versant : les surfaces de rampants, qui concernent les toits présentant des pans entiers réalisés en métaux ; et les surfaces d'éléments singuliers qui sont présents sur l'ensemble des toits, que le rampant soit métallique ou non.

Les rampants ont été identifiés et quantifiés grâce à l'utilisation d'un outil de classification d'image (AVET) développé au laboratoire MATIS de l'IGN. La procédure appliquée est la suivante : les différents matériaux sont reconnus grâce à leur signature radiométrique (c'est-à-dire leur couleur) ; l'image est tout d'abord segmentée en zones de radiométrie homogène, un masque de focalisation est appliqué sur le

bâti et des zones d'apprentissages saisies par un opérateur permettent de calculer un modèle de classification, qui est ensuite appliqué à l'ensemble de l'image à traiter. Ce travail peut être fait à partir des canaux originaux de l'image, ou bien à partir du calcul de canaux dérivés, permettant généralement de mieux discriminer les classes entre elles.

L'outil a été appliqué sur 2 zones différentes : le Marais (Paris, 3ème arrondissement) qui avait déjà fait l'objet d'une classification utilisant un autre outil, et la ville de Noisy-le Grand (Seine-Saint-Denis) qui fait l'objet d'autres études menées au laboratoire et qui présente de nombreux types d'occupation du sol différents, donnant lieu à différents types de bâtis.

Dans les 2 cas, les résultats obtenus sont satisfaisants, permettant d'estimer les surfaces des différents types de matériaux de toitures (tuiles, ardoises, zinc, terrasses…), avec une précision de l'ordre de 75 à 80% ; les erreurs observées sont notamment à relier avec des confusions inter-classes commises par AVET lors de la classification : en effet, certains matériaux présentent des radiométries voisines, ce phénomène est accentué par l'exposition des matériaux – en zone d'ombre ou au contraire au soleil –.

Pour ce qui est des éléments singuliers, les Documents Techniques Unifiés ont été employés. Il s'agit de documents faisant office de normes à l'usage des couvreurs, qui spécifient pour chaque type de toits et chaque type d'élément singulier, les règles de mise en œuvre spécifiques des matériaux. Ils contiennent notamment les informations concernant les surfaces métalliques utilisées au niveau des étanchéités et autres éléments singuliers des toitures.

Ces documents donnent donc accès à des fourchettes de surfaces métalliques mises en œuvre, par mètre linéaire d'éléments singuliers (chacun ayant ses particularités).

Ces éléments singuliers doivent impérativement être pris en considération, du fait des surfaces métalliques importantes qu'ils peuvent impliquer : pour 2 bâtiments en tuiles pour lesquels les surfaces d'éléments singuliers ont été évaluées à partir des DTU et des mesures des linéaires présents faites avec MapInfo, la surface métallique induite par ces éléments était de 5 à 9% de la surface projetée du bâtiment.

La principale limite à la mise en place d'une méthode automatique d'évaluation des surfaces métalliques induites par les éléments singuliers réside dans la difficulté à évaluer les linéaires de ces éléments, qui sont impossibles à détecter à partir de l'orthophoto exploitée par AVET pour les rampants. La question du champ d'application réel des normes DTU serait également à considérer.

Quelles pistes pour l'avenir ?

L'estimation des surfaces peut encore être améliorée :

- en réduisant les erreurs commises par AVET à cause des confusions entre classes : on peut notamment multiplier les zones d'apprentissages prenant en compte au maximum les différentes radiométries rencontrées au sein d'une même classe,
- en développant des techniques permettant l'estimation automatique ou semi-automatique

des linéaires d'éléments singuliers, peut être notamment à partir des exploitations de données topographiques en 3 dimensions, en développement constant actuellement ; qui permettraient de mieux identifier et visualiser ces éléments, rendus quasiment indétectables par la projection des photographies aériennes,

- d'autre part, un travail statistique peut également être mis en place pour l'évaluation des linéaires de ces éléments : en réalisant des échantillonnages sur différents types de toits, dans l'idée de déterminer une information métrée des quantités d'éléments singuliers présents par m^2 de surface projetée de toit (en fonction du matériau du rampant).

Vers une estimation des flux métalliques à grande échelle

Une fois que les surfaces métalliques (rampant et éléments singuliers) induites par les toitures sont estimées à l'échelle d'un bassin, il devient possible de calculer les flux émis par ces matériaux, en utilisant les données de taux de ruissellement acquises sur les bancs d'essais et en appliquant les modèles d'extrapolations temporelles et spatiales développés et testés tout au long de ce travail.

Une estimation à l'échelle du bassin de l'Îlot 2 de Noisy-le-Grand devrait être réalisée prochainement, un calage étant possible à partir d'échantillonnages réalisés à l'exutoire du bassin.

Conclusion Générale

« Ce n'est pas la fin, ce n'est même pas le commencement de la fin. Mais c'est peut-être la fin du commencement »

Winston Churchill

I. Synthèse des résultats de ce travail de thèse

I.1. Rappel des objectifs et du cadre méthodologique

I.1.1. Objectifs

Ce travail a permis d'atteindre les objectifs principaux suivants :

1. L'évaluation des émissions annuelles de métaux par différents matériaux métalliques de couverture utilisés dans la région Île de France, et la hiérarchisation de ces matériaux en fonction de leurs émissions.
2. L'établissement d'un cadre méthodologique pour la modélisation des flux métalliques émis à l'échelle annuelle par les toitures d'un bassin versant. Ce cadre méthodologique comporte deux modules : la modélisation des émissions métalliques annuelles en fonction des conditions d'exposition (pluviométrie, géométrie du toit, matériau) et la quantification des surfaces métalliques à l'échelle d'un bassin versant (rampants et éléments singuliers).

I.1.2. Méthodologie mise en place

Cette étude repose sur un travail mené à différentes échelles spatiales, allant du banc d'essai au bassin versant. La Figure 131 présente le schéma général de la méthodologie mise en place.

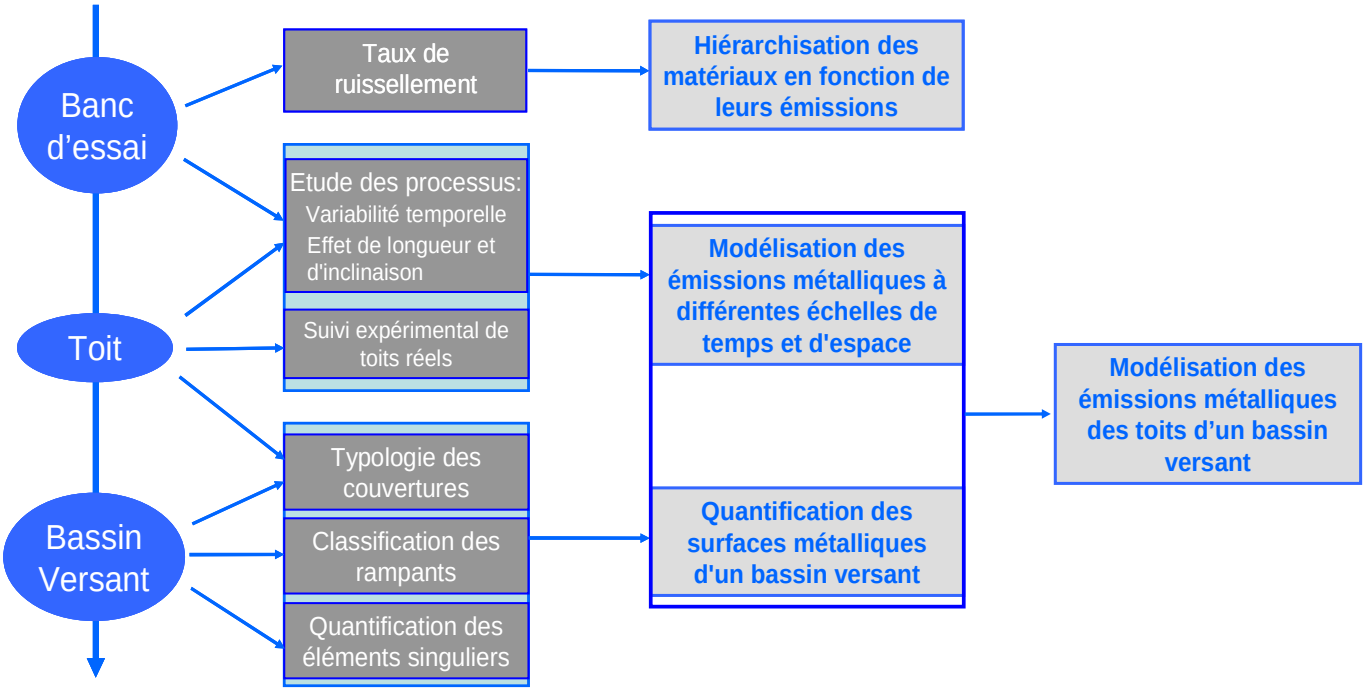


Figure 131 : Schéma de synthèse de la méthodologie suivie

Ce schéma permet de bien visualiser à quelle échelle ont été acquises les différents types de données : on note particulièrement que :

- les taux de ruissellement et la hiérarchisation ont été établis à l'échelle des bancs d'essais
- l'analyse des paramètres importants pour les taux de ruissellement et les modélisations permettant les extrapolations spatiales et temporelles ont été réalisées à l'échelle des bancs d'essais avant d'être validées à l'échelle du toit
- le travail de quantification des surfaces métalliques des toits a été réalisé principalement à l'échelle du bassin versant, un travail préliminaire de typologie des toits ayant préalablement été effectué à l'échelle du toit.

I.2. Emissions des matériaux

I.2.1. Taux de ruissellement annuels

12 matériaux métalliques, appartenant à 5 familles différentes (zinc, cuivre, plomb, acier, aluminium), ont été exposés à l'échelle de bancs d'essais (sous forme de panneaux, de gouttières et de crochets de fixation – bancs de 0,5 m^2 – inclinaisons à 5°), pendant 14 mois sur 2 sites d'exposition différents en Île de France.

L'analyse de 13 espèces métalliques dans les eaux de ruissellement collectées sur ces dispositifs a conduit à l'acquisition d'une base de données importante de taux de ruissellements annuels des matériaux testés.

Ces taux de ruissellement peuvent être importants pour certaines espèces et certains matériaux : on note ainsi que :

- les taux de ruissellement en zinc des matériaux en zinc s'échelonnent entre 2,1 g. m^{-2} an^{-1} (pour l'anthra-zinc) et 4,5 g. m^{-2} an^{-1} (pour le zinc ancien),
- les taux de ruissellement de plomb par les matériaux en plomb sont de l'ordre de 7,5 g. m^{-2} an^{-1} pour le matériau neuf et de l'ordre de 15 g. m^{-2} an^{-1} pour le matériau ancien,
- les émissions de cuivre par les gouttières en cuivre atteignent à Créteil les 0,42 g. ml^{-1} an^{-1} pour le cuivre neuf et 0,63 g. ml^{-1} an^{-1}pour le cuivre ancien.

Les éléments fer et aluminium sont présents dans les eaux de ruissellement collectées, à des niveaux d'émission par les matériaux variant entre 5 et 120 mg. m^{-2} an^{-1} pour le fer et entre 5 et 80 mg. m^{-2} an^{-1} pour l'aluminium.

Les autres éléments sont émis à l'état de traces, généralement à des taux de ruissellement inférieurs à 2 mg. m^{-2} an^{-1}, même si des exceptions sont notées : le nickel dans les émissions de l'anthra-zinc (environ 6 mg. m^{-2} an^{-1}) ; le baryum, le cadmium (2 mg. m^{-2} an^{-1}), le cuivre, le manganèse et le plomb dans les émissions du zinc ancien ; le baryum, le cadmium (4,5 mg. m^{-2} an^{-1}), le cuivre, le manganèse, le strontium et le zinc dans les émissions du plomb ancien.

I.2.2. Hiérarchisation des matériaux

A partir des émissions mesurées et de la définition d'un indice de contamination métallique (ICM) – calculé à partir des niveaux de concentrations en 5 espèces (Cd, Ni, Pb, Cu et Zn), une hiérarchisation des matériaux testés à été établie.

Cette hiérarchisation met en évidence que les matériaux les moins émissifs sont l'aluminium, l'acier inoxydable et l'acier galvanisé prépeint, pour lesquels les ICM calculés sont très faibles puisqu'ils n'émettent que des niveaux très faibles des 5 espèces considérées.

Suivent ensuite les matériaux à base de zinc, avec dans l'ordre l'acier galvanisé, l'anthra-zinc, le zinc naturel et le zinc ancien, puis les cuivres et les plombs.

Avec cette hiérarchisation, il apparait évident que les traitements de surfaces – peinture pour l'acier galvanisé, couche de prépatine pour l'anthra-zinc – permettent de limiter les émissions métalliques. Les taux de ruissellement de zinc, dans les deux cas cités, sont réduits de 99% et de 40% respectivement pour l'acier galvanisé prépeint et pour l'anthra-zinc par rapport à leurs homologues dont la surface n'a pas été traitée. Néanmoins, le traitement de surface peut induire des émissions d'autres éléments, comme le nickel pour l'anthra-zinc par exemple.

Les matériaux anciens sont eux systématiquement moins bien classés que leurs homologues neufs, du fait des niveaux d'émission plus importants d'une part et de la plus grande variété des espèces émises d'autre part.

I.3. Modélisation des émissions à différentes échelles de temps et d'espace

I.3.1. Analyse des paramètres et modélisation des émissions à différentes échelles de temps

Pour les émissions majeures des matériaux – Zn, Cu et Pb issus respectivement des matériaux en zinc, cuivre et plomb – des corrélations ont été recherchées entre taux de ruissellement et différents paramètres d'exposition afin de modéliser les émissions à différentes échelles de temps. Il est alors apparu que la hauteur de pluie est un paramètre prédominant, ainsi que la durée d'exposition considérée, tandis que le rôle des niveaux de contamination atmosphérique en NO_2, SO_2 et O_3 n'a pas pu être mis en évidence, bien que les taux de ruissellement mesurés soient systématiquement plus forts à Créteil qu'à Champs sur Marne, en lien avec des niveaux de pollution atmosphérique modérément plus importants. Toutefois, il faut noter que les niveaux de SO_2 par exemple, sont très faibles sur chacun de nos sites par rapport à ceux rapportés par la littérature.

3 types de modèles d'évaluation des émissions métalliques ont été testés, le premier n'utilisant que la hauteur de pluie, le second tenant compte en plus de la durée d'exposition et le troisième, plus complexe, reposant sur une hypothèse d'accumulation des produits de corrosion pendant le temps sec et de dissolution de ces produits lorsqu'il pleut. C'est ce dernier modèle qui a permis d'obtenir les résultats les

plus satisfaisants, tant à l'échelle de l'année qu'à des échelles de temps plus courtes de l'ordre du mois.

I.3.2. Du banc d'essai au toit : effet de la longueur d'écoulement et de l'inclinaison

La question de la transposition spatiale des taux de ruissellement obtenus à petite échelle sur les bancs d'essais s'est posée, notamment en ce qui concerne les paramètres les plus variables à grande échelle : l'inclinaison, la longueur d'écoulement et l'orientation par rapport aux vents dominants.

Ce dernier paramètre n'a pas été considéré : en effet, nous avons estimé qu'à l'échelle qui nous intéresse in fine – c'est-à-dire le bassin versant – les orientations des différents toits se moyennent. Concernant les données de ruissellement acquises sur les bancs d'essais, l'effet de l'orientation n'a pas été considéré du fait de la très faible inclinaison des panneaux (5°).

Concernant les effets de l'inclinaison et des longueurs d'écoulement, d'autres expérimentations ont été effectuées sur bancs d'essais.

Les résultats obtenus montrent que l'inclinaison peut avoir un impact, du fait de l'augmentation du ratio surface / hauteur de pluie quand l'inclinaison augmente. Néanmoins, cette incidence de l'inclinaison reste inférieure à 20% pour les toits inclinés à moins de 50°.

La longueur d'écoulement n'a elle, à inclinaison égale, aucune incidence sur les taux de ruissellement mesurés.

Finalement, pour transposer les émissions des matériaux du banc d'essais à des échelles plus importantes, les paramètres à considérer seront donc : la hauteur de pluie, la durée d'exposition associée, la surface projetée et éventuellement l'inclinaison lorsque celle-ci devient trop importante.

I.4. Quantification des surfaces métalliques des toitures à l'échelle d'un bassin versant

La quantification des surfaces métalliques s'est divisée en deux parties distinctes, la première portant sur les rampants et la seconde sur les éléments singuliers.

I.4.1. Les rampants

Un travail exploratoire a été mené en collaboration avec le laboratoire MATIS de l'IGN, sur la classification semi-automatique des matériaux de rampant à partir de leur signature radiométrique.

L'outil utilisé nécessite une orthophotographie de la zone considérée, couplée aux données de topographie, au plan masse ou aux informations cadastrales associées ; ainsi que la saisie de zones d'apprentissage.

La procédure mise en œuvre par l'outil de classification AVET principalement utilisé dans le cadre de cette thèse, débute par une segmentation de l'image en zones de radiométries homogènes, une focalisation sur le bâti et le calcul d'un modèle de classification appliqué ensuite sur toute la zone à traiter.

Deux zones présentant des occupations du sol différentes ont été testées : une zone urbaine dense (Le Marais à Paris) et une zone péri-urbaine présentant différents tissus urbains (Noisy-le-Grand, 93). Les résultats obtenus sur ces deux zones sont assez prometteurs, avec environ 75 à 80% des rampants bien identifiés et classés. Les principales erreurs reposent sur des confusions entre matériaux, certaines radiométries pouvant être très proches en fonction de l'exposition : on constate ainsi des confusions récurrentes entres ardoise et zinc à l'ombre et entre ardoise au soleil et zinc, les autres confusions fréquentes (tuiles / ardoises, tuiles / terrasses notamment), ne sont pas pénalisantes pour atteindre l'objectif poursuivi par ce travail.

I.4.2. Les éléments singuliers

Les éléments singuliers employés pour les éléments de drainage des eaux de pluies et l'étanchéité du toit peuvent induire la présence d'importantes surfaces métalliques, qu'il convient de prendre en considération dans le cadre de l'évaluation des émissions de métaux par les matériaux de couverture.

L'évaluation des surfaces des éléments singuliers est plus complexe à mettre en œuvre de manière automatique ou même semi-automatique, que celle des éléments de rampant. En effet, elle repose sur l'utilisation des documents techniques unifiés (DTU), permettant à partir des linéaires d'éléments singuliers, de calculer les surfaces qui leurs sont associées.

Toute la difficulté réside dans l'évaluation de ces linéaires, qui est impossible à partir d'une image aérienne car ces éléments sont dans la plupart des cas non visibles. Les évaluations des mètres linéaires d'éléments singuliers réalisées dans le cadre de ce travail sur les quelques toits pour lesquels une estimation complète des surfaces métalliques en œuvre a été effectuée (sur l'Îlot2 de Noisy-le Grand), ont donc été réalisées manuellement.

II. Perspectives

II.1. Pour aller plus loin en terme de modélisation des émissions de métaux à l'échelle d'un bassin versant

II.1.1. Travail sur les taux de ruissellement à appliquer

Pour aller plus loin sur l'affinage des taux de ruissellement à utiliser dans le modèle, il serait intéressant d'analyser plus précisément l'importance de l'inclinaison des toits sur les émissions métalliques, à partir de bancs d'essais complémentaires avec 4 ou 5 inclinaisons différentes.

D'autre part, les taux de ruissellement présentés et les modèles d'extrapolations dans le temps ayant été acquis dans le contexte climatique et météorologique de l'Île de France, il serait important d'étudier la transposabilité des résultats à d'autres sites géographiques, par exemple en essayant d'appliquer les modèles à d'autres jeux de données de taux de ruissellement acquis par d'autres équipes de recherche dans d'autres contextes (Suède, Suisse).

Enfin, le modèle 3 pourrait également être affiné en tenant compte du TOW et en faisant des simulations à l'échelle de l'évènement et non plus à l'échelle mensuelle, permettant de prendre en considération les alternances temps sec / temps de pluie.

II.1.2. Quantification des surfaces métalliques des toits

II.1.2.1. Améliorations d'AVET

Les performances d'AVET en terme de classification des matériaux des rampants pourraient être améliorées, notamment par l'utilisation d'autres canaux, parmi lesquels des canaux de texture.

En effet, ces canaux de texture permettraient, grâce aux motifs caractéristiques des toitures en zinc mises en œuvre avec des tasseaux, de discriminer complètement les toits en zinc des autres, en dépit des signatures radiométriques proches de celles d'autres matériaux comme l'ardoise par exemple.

Un travail paraît également possible en ce qui concerne les zones d'ombres, pour lesquelles il est pour l'instant assez difficile d'affecter une classe de matériau.

Nous avons également pu constater que les petites zones (lucarnes, chien-assis, fenêtres de toit), ne sont parfois pas détectées à cause de leur petite surface, cette limite pourrait être réduite par l'utilisation d'orthophotographies de meilleure résolution.

Enfin, de nouveaux outils sont actuellement en cours de développement, notamment des outils de reconstruction des bâtiments en 3D, qui permettraient notamment de distinguer parfaitement les toitures terrasses des toits pentus ; permettant également en aval lors du calcul des émissions métalliques, d'affiner l'estimation des flux émis en tenant compte de l'inclinaison du matériau.

II.1.2.2. Identification et quantification des éléments singuliers

Pour les estimations des surfaces métalliques associées aux éléments singuliers, beaucoup de travail reste à faire. Deux pistes sont particulièrement mises en avant pour une estimation semi-automatique des linéaires d'éléments singuliers.

La première repose sur la réalisation d'une analyse statistique à partir d'échantillons de toits, permettant d'affecter une donnée métrée de chaque type d'élément par unité de surface de toit, et d'appliquer ensuite les DTU pour l'évaluation des surfaces.

La seconde passe là encore par l'exploitation de données topographiques en 3D, permettant une identification et une mesure de linéaires de certains éléments singuliers (noues, faîtages, arêtiers, etc), même si certains autres éléments resteraient inaccessibles (chiens-assis, cheminées, etc).

II.1.3. Validation du modèle à l'échelle d'un bassin versant

Il parait maintenant nécessaire de valider ce modèle à l'échelle d'un bassin versant. La principale difficulté vient du fait qu'à cette échelle, il faut tenir compte des apports par la voirie et par l'atmosphère.

Pour aller encore plus loin, il parait donc intéressant de chercher à développer un outil d'évaluation des

émissions globales (pour toutes les sources et non plus seulement les toitures), à l'échelle d'un bassin versant [24]. Un tel outil d'évaluation nécessitera notamment un travail exploratoire sur un modèle global couplant la voirie et les retombées atmosphériques à mettre en œuvre en plus du modèle concernant les toitures. Il permettra de quantifier les émissions métalliques des eaux pluviales et d'identifier leur origine principale dans la ville (apports atmosphériques, automobiles, matériaux ?).

Toutefois, une validation du modèle d'évaluation des flux métalliques par les toitures pourra être réalisée dans un premier temps à l'échelle du petit bassin versant de l'Îlot2 à Noisy-le-Grand, pour lequel on dispose de toutes les données nécessaires : en effet, lors des échantillonnages réalisés une parcelle de l'Îlot2 (Chapitre 3.2. VI), les eaux de ruissellement d'une voirie et à l'exutoire du bassin versant avaient été collectées, en supplément des eaux de ruissellement de toitures et des retombées atmosphériques.

II.2. Perspectives de recherche

II.2.1. Quels impacts des métaux émis par les toitures ?

Le travail effectué durant ce travail de thèse à porter uniquement sur l'estimation des masses émises métalliques émises par les matériaux. Un travail sur l'impact est nécessaire pour caractériser l'incidence de ces émissions. En effet, la notion d'impact est complexe et ne dépend pas uniquement des flux. Un travail important est donc à faire pour caractériser l'incidence des émissions métalliques par les matériaux de couverture. Quelques pistes à explorer sont détaillées ci-après.

- *En terme d'usage des eaux de toitures*

La mise en évidence de la contamination des eaux de ruissellement de certaines toitures met en relief la problématique des impacts sur l'utilisation des eaux de toitures, à une époque où la récupération des eaux pluviales est particulièrement encouragée.

Des questions de phytotoxicité doivent notamment être considérées lorsque cette eau est employée pour l'arrosage des potagers par exemple.

- *En terme de mise en place de solutions de gestion des eaux pluviales en amont*

Actuellement de nombreuses zones péri-urbaines s'équipent en solutions alternatives de gestion des eaux pluviales très en amont, impliquant des techniques d'infiltration ou de canalisation des eaux de ruissellement vers des plans d'eau ou petits cours d'eau, qui sont parfois quasiment exclusivement alimenté par ces eaux. Etudier les impacts sur ces petits écosystèmes particulièrement sensibles parait important.

[24] Dans le même ordre d'idée, un projet ANR (INOGEV) visant à caractériser et à quantifier des flux de micropolluants à l'échelle d'un bassin versant urbain (notamment les flux de métaux) est actuellement en cours de montage.

- *Concernant la gestion des déchets de l'assainissement*

Enfin, lorsque les eaux de ruissellement sont recueillies dans un réseau d'assainissement unitaire, il a été montré lors de la phase 1 du programme OPUR, que les métaux ont tendance à s'accumuler dans les sédiments, ce qui peut poser des problèmes d'acceptation des boues de curage des réseaux dans les centres de traitement. Des travaux de recherche restent à effectuer pour quantifier la part imputable aux toitures d'une part, et pour évaluer comment la diminution de cet apport lié aux toitures pourrait améliorer la gestion des déchets de l'assainissement d'autre part.

II.2.2. Réduction des émissions par les toitures

Dans un certain nombre de cas, la limitation des émissions métalliques par les matériaux de toitures peut reposer sur un choix raisonné du matériau employé, le travail de hiérarchisation des matériaux effectué dans ce travail de thèse pouvant apporter quelques éléments d'aide à la décision.

Néanmoins, les choix ne sont pas toujours possibles, puisqu'il faut compter avec les règles architecturales existantes et une harmonisation des paysages urbains souvent nécessaire. Il semble alors important de chercher à développer des solutions de traitement ou de capture des métaux émis par les toitures directement au niveau de la parcelle, en descente de gouttière. Quelques études présentant des résultats prometteurs sont effectuées à ce sujet : la plupart reposent sur des techniques d'adsorption sur des zéolithes (Boller *et al.*, 2002; Athanasiadis *et al.*, 2007; Al-Anbari *et al.*, 2008).

II.2.3. Quelles autres émissions par les matériaux de toitures ?

II.2.3.1. Le cas des matériaux prépeints

Nous avons pu constater lors des mesures des émissions de métaux, que les matériaux prépeints (l'acier galvanisé et l'aluminium), présentaient de niveaux d'émissions moindres que ceux de leurs homologues non revêtus.

Les peintures utilisées sur ces matériaux sont organiques, on peut alors s'interroger sur la nature des émissions organiques par ces matériaux, il semble important de s'assurer que les émissions moindres constatées en ce qui concerne les métaux ne sont pas couplées à des émissions organiques plus importantes.

II.2.3.2. Adapter la méthode développée aux émissions organiques

Les nouveaux matériaux synthétiques de couvertures se multiplient sur le marché des matériaux de construction : on trouve désormais de fausses tuiles, de fausses ardoises, des matériaux et des éléments d'étanchéité de terrasse bitumés, etc. Les émissions organiques par ces matériaux sont donc probablement à considérer.

De la même manière, les émissions liées aux différents traitements appliqués sur les toitures, tels que les produits anti-mousses sur les tuiles par exemple (qui font l'objet d'une thèse débutée en Novembre 2008

dans le cadre de la phase 3 d'OPUR par Antoine Van de Voorde), méritent d'être évaluées, au même titre que ce qui a été effectué pour les émissions métalliques dans le cadre de cette thèse. La méthode mise en œuvre pourrait donc être étendue aux émissions organiques par les matériaux de couverture.

Références bibliographiques

A…

Afnor (1994). NF P34-310. Tôles et bandes en aciers de construction galvanisés à chaud en continu destinées au bâtiment.

Afnor (1996a). NF EN 988, Zinc et Alliages de Zinc: Spécifications pour produits laminés plats pour le Bâtiment. .

Afnor (1996b). NF EN 1172. Cuivre et alliages de cuivre. Tôles et bandes pour le bâtiment.

Afnor (2005). NF EN 10088. Aciers inoxydables.

Afnor (2007a). NF EN 12588. Plomb et alliages de plomb. Feuilles de plomb laminées pour le bâtiment.

Afnor (2007b). NF EN 573/3. Aluminium et alliages d'aluminium. Composition chimique et forme des produits.

Ahlman, S. (2006). Modelling of substance flows in urban drainage systems. Göteborg, Sweden, Chalmers University of Technology. **PhD thesis:** 78 p.

Ahlman, S. and Svensson, G. (2005). SEWSYS : a tool for simulation of substance flows in urban sewer systems. Gothenburg, Sweden, Urban Water. Chalmers university of technology**:** 47 p.

Airparif. (2008a). from http://www.airparif.asso.fr.

Airparif. (2008b). "Bilan de la qualité de l'air en Ile-de-France en 2007." from http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/bilan_2007.pdf.

Airparif. (2008c). "Niveaux moyens annuels en agglomération parisienne de 1992 à 2007." from http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/evoconst.pdf.

Al-Anbari, R. H., Wooton, K. P., Durmanic, S., Deletic, A. and Fletcher, T. D. (2008). "Evaluation of media for the adsorption of stormwater pollutants." International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK.

Allen, A. G. (2001). "Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom." Atmospheric Environment **35**: 4581-4591.

Allison, J. D. and Brown, D. S. (1991). Novo-Gradac MINTEQA2. A geochemical assessment model for environment systems. Us-Epa / 600 3-91 021.

Athanasiadis, K., Helmreich, B. and Horn, H. (2007). "On-site infiltration of a copper roof runoff : Role of clinoptilotite as an artificial barrier material." Water Research **41**: 3251-3258.

Azimi, S. (2004). Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Thèse de Doctorat - Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 336 p.

B…

Barco, J., Papiri, S. and Stenstrom, K. (2008). "First flush in a combined sewer system." Chemosphere **71**: 827-833.

Bartolomé, M. J., Del Rio, J. F., Escudero, E., Feliu Jr, S., Lopez, V., Otero, E. and Gonzalez, J. A. (2008). "Behaviour of different bare and anodised aluminium alloys in the atmosphere." Surface & Coatings Technology **202**: 2783-2793.

Bengtsson Blücher, D., Svensson, J. E. and Johansson, L. G. (2006). "The influence of CO_2, $AlCl_3.6H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, Na_2SO_4 and NaCl on the atmospheric corrosion of aluminium." Corrosion Science **48**: 1848-1866.

Bergbäck, B., Johansson, K. and Mohlander, U. (2001). "Urban metal flows - A case study of Stockholm." Water, Air and Soil Pollution : Focus 1: 3 - 24.

Bertling, S. (2004). Corrosion-induced metal runoff from external constructions and its environmental interaction : a combined field and laboratory investigation of ZN, Cu, Cr and Ni for risk assessment. Doctoral Thesis - School of Industrial Engineering and Management - Division of Corrosion Science. Stockholm, Royal Instite of Technology**:** 106 p.

Bertling, S., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. and Berggren Kleja, D. (2006). "Occurence and fate of corrosion-induced zinc in runoff water from external structures." Science of the Total Environment **367**: 908-923.

Bodar, C. W. M., Pronk, M. E. J. and Sijm, D. T. H. M. (2005). "The European Union Risk Assessment on Zinc and Zinc compounds : the process and the facts." Integrated Environmental Assessment and Management **1**(4): 301-319.

Boller, M. (2004). "Towards sustainable urban stormwater management." Water Science and Technology **14**(1): 55-65.

Boller, M. and Steiner, M. (2002). "Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff." Water, Science and Technology **46**(6 - 7): 173 - 181.

C…

Castano, J. G., De La Fuente, D. and Morcillo, M. (2007). "A laboratory study of the effect of NO_2 on the atmospheric corrosion of zinc." Atmospheric Environment **41**: 8681-8696.

Chang, M., Mcbroom, M. W. and Beasley, R. S. (2004). "Roofing as a source of nonpoint water pollution." Journal of Environmental Management **73**: 307 - 315.

Chebbo, G., Mouchel, J. M., Saget, A. and Gousailles, M. (1995). "La pollution des rejets urbains par temps de pluie : flux, nature et impacts." Techniques, Sciences et Méthodes(11): 796 - 806.

Chen, Y. Y., Chung, S. C. and Shih, H. C. (2006). "Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride." Corrosion Science **48**: 3547-3564.

Chen, Z. Y. (2005). The role of particles on initial atmospheric corrosion of copper and zinc - Lateral distribution, Secondary spreading and CO_2-/SO_2- influence. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Division of corrosion science**:** 48p.

Chen, Z. Y., Persson, D. and Leygraf, C. (2008). "Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc - Effect of CO_2 and SO_2." Corrosion Science **50**: 111-123.

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

Constant, A. (1995). "Evaluation de la pollution des eaux de ruissellement du boulevard périphérique parisien." Techniques, Sciences et Méthodes **n°11, Spécial eaux pluviales** : 809-810.

Corvo, F., Perez, T., Dzib, L. R., Martin, Y., Castadena, A., Gonzalez, E. and Perez, J. (2008). "Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres." Corrosion Science **50**: 220-230.

Crc Press, Ed. (2007). Handbook of Chemistry and Physics.

Cresson, R., Gudin, T. and Tache, G. (1998). Corrosion et protection des métaux dans le bâtiment. Saint Rémy les Chevreuses, Cated Edition. 120

D…

Davis, A. P., Shokouhian, M. and Ni, S. (2001). "Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in

urban runoff from specific sources." Chemosphere **44**: 997 - 1009.

De La Fuente, D., Castano, J. G. and Morcillo, M. (2007a). "Long-term atmospheric corrosion of zinc." Corrosion Science **49**(3): 1420-1436.

De La Fuente, D., Otero-Huerta, E. and Morcillo, M. (2007b). "Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere." Corrosion Science **49**: 3134-3148.

E…

El-Mahdy, G. A. (2005). "Atmospheric corrosion of copper under wet / dry cyclic conditions." Corrosion Science **47**: 1370 - 1383.

El-Mahdy, G. A. and Kim, K. B. (2004). "AC impedance on the atmospheric corrosion of aluminium under wet-dry conditions." Electrochimica Acta **49**: 1937-1948.

Escudero, E., Lopez, V., Otero, E., Bartolomé, M. J. and Gonzalez, J. A. (2007). "Behaviour of anodised aluminium in very long-term atmospheric exposure." Surface & Coatings Technology **201**: 7303-7309.

F…

Falk, T., Svensson, J. E. and Johansson, L. G. (1998). "The role of carbon dioxide in the atmospheric corrosion of zinc - a laboratory study." Journal of electrochemical society **145**(1): 39 - 44.

Faller, M. and Reiss, D. (2005). "Runoff behaviour of metallic materials used for roofs and facades - a 5-year field exposure study in Switzerland." Materials and Corrosion **56**(4): 244 - 249.

Fierro, A. (1999). Histoire et Dictionnaire de Paris. Laffont, R.

Fitzgerald, K. P., Nairn, J., Skennerton, G. and Atrens, A. (2006). "Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper." Corrosion Science **48**(9): 2480-2509.

Fonseca, I. T. E., Picciochi, R., Mendoça, M. H. and Ramos, A. C. (2004). "The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: a comparative study." Corrosion Science **46**: 547-561.

Förster, J. (1990). "Roof runoff : a source of pollutants in urban storm drainage systems?". 5th International Conference on Urban Storm Drainage, Osaka, Japan.

Förster, J. (1996). "Heavy metal and ion pollution patterns in roof runoff." 7th International Conference on Urban Storm Drainage, Hannover, Germany.

Förster, J. (1996). "Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration." Water, Science and Technology **33**(6): 39 - 48.

Förster, J. (1999). "Variability of roof runoff quality." Water, Science and Technology **39**(5): 137 - 144.

G…

Garnaud, S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 396 p.

Garnaud, S., Mouchel, J. M., Chebbo, G. and Thévenot, D. R. (2001). "Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain." Techniques, Sciences et Méthodes **5**: 30-40.

Gnecco, I., Berretta, C., Lanza, L. G. and La Barbera, P. (2005). "Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy." Atmospheric research **77**: 60 - 73.

Gonzalez, J. A., Morcillo, M., Escudero, E., Lopez, V. and Otero, E. (2002). "Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminium in a wide range of environmental conditions. Part I: Visual observations and gravimetric results." Surface & Coatings Technology **153**: 225-234.

Good, J. C. (1993). "Roof runoff as a diffuse source of metals and aquatic toxicity in storm water." Water, Science and Technology **38**(3 - 5): 317 - 321.

Gouman, E. (2004). "Reduction of zinc emissions from buildings : the policy of Amsterdam." Water, Science and Technology **49**(3): 189 - 196.

Gromaire-Mertz, M. C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines. Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 506p (+ annexes).

Gromaire-Mertz, M. C., Garnaud, S., Gonzalez, A. and Chebbo, G. (1999). "Characterisation of urban runoff pollution in Paris." Water, Science and Technology **39**(2): 1 - 8.

Gromaire-Mertz, M. C., Garnaud, S., Saad, M. and Chebbo, G. (2001). "Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers." Water Research **35**(2): 521 - 533.

Gromaire, M. C., Chebbo, G. and Constant, A. (2002). "Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris." Water, Science and Technology **45**(7): 113 - 122.

Guigues, L. (2004). Modèles multi-échelles pour la segmentation d'images, Université de Cercy-Pontoise. **Thèse de Doctorat - Sciences et Ingénierie**.

H…

Han, W., Yu, G., Wang, Z. and Wang, J. (2007). "Characterisation of initial atmospheric corrosion of carbon steels by field exposure and laboratory simulation." Corrosion Science **49**: 2920-2935.

He, W. (2002). Atmospheric corrosion and runoff processes on copper and zinc as roofing materials. Doctoral Thesis - Departement of Materials Science and Engineering - Division of Corrosion Science. Stockholm, Royal Institute of Technology**:** 50 p.

He, W., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2001a). "A comparison between corrosion rates and runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material." Water, Air and Soil Pollution: Focus 1: 67 - 82.

He, W., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2001b). "A laboratory study of copper and zinc runoff during fist flush and steady-state conditions." Corrosion Science **43**: 127 - 146.

Heijerick, D. G., Janssen, J. R., Karlen, C., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002). "Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials." Chemosphere **47**: 1073 - 1080.

J…

Jouen, S., Hannoyer, B., Barbier, A., Kasperek, J. and Jean, M. (2004a). "A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a french industrial atmosphere." Materials, Chemistry and Physics **85**: 73 - 80.

Junge, C. (1979). The importance of mineral dust as an atmospheric constituant, mobilization, transport and deposition Saharan Dust. (Eds.), M. New York**:** 49-60.

K…

Kamimura, T., Hara, S., Miyuki, H., Yamashita, M. and Uchida, H. (2006). "Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments." Corrosion Science **48**: 2799-2812.

Karlen, C., Odnevall Wallinder, I., Heijerick, D. and Leygraf, C. (2002). "Runoff rates, chemical speciation and bioavailability of copper released from naturally patinated copper." Environmental Pollution **120**: 691 - 700.

Karlen, C., Odnevall Wallinder, I., Heijerick, D., Leygraf, C. and Janssen, C. R. (2001). "Runoff rates and ecotoxicity of zinc induced by atmospheric corrosion." The Science of Total Environment **277**: 169 - 180.

Katayama, H., Noda, K., Masuda, H., Nagasawa, M., Itagaki, M. and Watanabe, K. (2005). "Corrosion simulation of carbon steels in atmospheric environment." Corrosion Science **47**: 2599 - 2606.

Katayama, H., Yamamoto, M. and Kodama, T. (2002). "Atmospheric corrosion monitoring sensor in outdoor environment using AC impedance technique." American Society for Testing Materials **1421**: 171-181.

Krätschmer, A., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002). "The evolution of outdoor copper patina." Corrosion Science **44**: 425 - 450.

L…

Lafont, C. and Troispoux, G. (2003). Orthophotographies, définition et mise en oeuvre appliquée à la BD ORTHO de l'IGN. Edition du Certu (n°149) **:** 122p.

Landolt, D. (2003). Corrosion et chimie de surface des matériaux, Traité des matériaux. Polytechniques et universitaires romandes. 552

Le Bris, A. (2007). Classification des matériaux des toits à partir d'ortho-images, IGN - MATIS 30p.

Le Bris, A. and Robert-Sainte, P. (2009). "Classification of roof materials for rainwater pollution modelization." High-Resolution Earth Imaging for Geospatial Information, Hannover, Germany.

Leclercq, F. and Simon, P. (1994). De toits en toits, Les toits de Paris. Hazan Editions, 255p. Pavillon de l'Arsenal.

Legret , M. (2001). Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. 109 p

Leuenberger-Minger, A. U., Faller, M. and Richner, P. (2002). "Runoff of copper and zinc caused by atmospheric corrosion." Materials and Corrosion **53**: 157 - 164.

Leygonie, R. (1993). "Les métaux lourds dans l'air: sources, émissions, mesures, effets." Pollution atmosphérique: 63-74.

Ligier, V., Wéry, M., Hihn, J. Y., Faucheu, J. and Tachez, M. (1999). "Formation of the main atmospheric zinc end-products: NaZn4Cl(OH)6SO4.6H2O, Zn4SO4(OH)6.nH2O and Zn4Cl2(OH)4SO4.5H2O in [Cl-], [SO42-], [HCO3-] and [H2O2] electrolytes." Corrosion Science **41**: 1139 - 1164.

M…

Martinelli, C. (2005). Flux de métaux dans les bassins versants urbains et modèle caractérisation des toitures: cas de Paris, Rapport de Stage - Sciences de la Terre et de l'Environnement, Ecole des Mines de Paris**:** 69p.

Meteo France. from http://france.meteofrance.com.

Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J. L., Rousselot, O., Hervé, D., De Ponteves, C., Grosbois, C. and Thévenot, D. R. (2007). "Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005)." Science of the Total Environment **375**: 204-231.

Miquel, G. (2001). Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé - Rapport 261, Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, 2000-2001.

Mottier, V., Bucheli, T., Kobler, D., Ochs, M., Zobrist, J., Ammann, A., Eugster, J., Mueller, S., Schoenenberger, R., Sigg, L. and Boller, M. (1995). "Qualitative aspects of roof runoff." 8th Junior European Workshop - Urban rainwater : resourcefully used, Deventer, The Netherlands.

Msi Marketing Research for Industry Ltd (2006). MSI Etude: le marché des matériaux de couverture des toits en France.

Murakami, T. and Nakamura, E. (1990). "Heavy metal characteristics of stormwater runoff." 5th International Conference on Urban Storm Drainage, Osaka.

Muyssen, B. and Janssen, C. R. (2001). "The influence of zinc acclimatation on the zinc tolerance of Raphidocelis Subcapitata and Cholera Vulgaris." Chemosphere **45**: 507 - 514.

N…

Nash, J. E. and Sutcliffe, J. V. (1970). "Riverflow forecasting through conceptual model." Journal of Hydrology **10**: 282-290.

Natesan, M., Venkatachari, G. and Palaniswamy, N. (2006). "Kinetiks of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India." Corrosion Science **48**: 3584-3608.

National Institute of Public Health and the Environment (1997). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven, The Netherlands**:** 260 pp.

Nriagu, J. O. and Pacyna, J. M. (1988). "Quantitative assessment of worlwide contamination of air, water and soils by trace metals." Nature **333**: 134-139.

O…

Odnevall, I. (1994). Atmospheric corrosion of field exposed zinc - A multianalytical characterization of corrosion products from initial films to fully developed layers. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, Division of corrosion science.

Odnevall Wallinder, I., Bertling, S. and Leygraf, C. (2004). "Environmental interaction of copper and zinc released from building materials as a result of atmospheric corrosion." Metal 58 Jahrgang: 557 - 560.

Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (1997). "A study of copper runoff in an urban atmosphere." Corrosion Science **39**(12): 2039 - 2052.

Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2001b). "Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in a rural atmospheric environment." Corrosion Science **43**: 2379 - 2396.

Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002a). "Environmental effects of metal induced by atmospheric corrosion." Outdoor and indoor atmospheric corrosion, ASTM STP 1421, West Conshohocken, PA, 2002.

Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002b). "Atmospheric corrosion, runoff and environmental effects of zinc-based materials." Galvanizing of steel strip, Luxembourg.

Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., Karlen, C., Heijerick, D. and Janssen, C. R. (2001a). "Atmospheric corrosion of zinc-based materials : runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects." Corrosion Science **43**: 809 - 816.

Odnevall Wallinder, I., Lu, J., Bertling, S. and Leygraf, C. (2002c). "Release rates of chromium and nickel

from 304 and 316 stainless steel during urban atmospheric exposure - a combined field and laboratory study." Corrosion Science **39**(9): 1505 - 1530.

Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W. and Leygraf, C. (1998). "The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials." Corrosion Science **40**(11): 1977 - 1982.

Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W. and Leygraf, C. (2000). "Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs." Corrosion Science **42**: 1471 - 1487.

Oecd (1984). Algal growth inhibition test. Guideline N°201. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Paris, France, Organization for Economic Cooperation and Development.

Oesch, S. and Faller, M. (1997). "Environmental effects on materials: the effect of air pollutants SO2, NO2, NO and O3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures." Corrosion Science **39**(9): 1505 - 1530.

P…

Pacyna, J. M. and Pacyna, E. G. (2001). "An assessment of global and regional emissions of trace metals to the athmosphere from antrhopogenic sources worldwide." Environmental Reviews **9**: 269-298.

Parlement Européen (2000). Directive Cadre 2000/60/CE sur l'Eau, Journal Officiel n°L327 du 22/12/2000**:** 0001-0073.

Pepe, M., Gaillard, A., Harrault, L., Groleau, A. and Benedetti, M. F. (2007). Les métaux dissous en Seine à Paris, Piren-Seine, Rapport d'activité de 2007, Micropolluants**:** 10 p.

Persson, D. and Kucera, V. (2001). "Release of metals from buildings, constructions, and products during atmospheric exposure in Stockholm." Water, Air and Soil Pollution: Focus 1(3-4): 133-150.

Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y. and Combrade, P. (1998). Métallurgie: du minerai au matériau. Edition Masson. Paris**:** 1107 pp.

Polkowska, Z., Gorecki, T. and Namiesnik, J. (2002). "Quality of roof runoff waters from an urban region (Gdansk, Poland)." Chemosphere **49**: 1275 - 1283.

Q…

Qu, Q., Li, L., Bai, W., Yan, C. and Cao, C. (2005). "Effects of NaCl and NH4Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc." Corrosion Science **47**: 2832 - 2840.

Qu, Q., Yan, C., Wan, Y. and Cao, C. (2002). "Effects of NaCl and SO2 on the initial atmospheric corrosion of zinc." Corrosion Science **44**: 2789 - 2803.

Quek, U. and Förster, J. (1993). "Trace metals in roof runoff." Water, Air and Soil Pollution **68**: 373 - 389.

R…

Ramanauskas, R., Muleshkova, L., Maldonado, L. and Dobrovolskis, P. (1998). "Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn Alloy electrodeposits : atmospheric and accelerated tests." Corrosion Science **40**(2 - 3): 401 - 410.

Robert, P., Gromaire, M. C., De Gouvello, B. and Chebbo, G. (2007). "Typology of roofing materials and evaluation of their pollutant potential." Novatech 2007, Lyon, France.

Rocca, E., Rapin, C. and Mirambet, F. (2004). "Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour : use of sodium decanoate." Corrosion Science **46**: 653 - 665.

Rocher, V. (2003). Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de doctorat - Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 223 p.

Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M., Moilleron, R. and Chebbo, G. (2004). "Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris." Water, Air and Soil Pollution **159**: 67 - 86.

S…

Saget, A. (1994). Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimensions des ouvrages d'interception. Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 227p + annexes.

Samie, F., Tidblad, J., Kucera, V. and Leygraf, C. (2007). "Atmospheric corrosion effects of HNO_3 - Comparison of laboratory-esposed copper, zinc and carbon steel." Atmospheric Environment **41**: 4888-4896.

Sandberg, J., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. and Le Bozec, N. (2006). "Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment." Corrosion Science **48**: 4316-4338.

Sandroni, V. and Migon, C. (2002). "Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian sea: labile and residual inputs." Chemosphere **47**: 753-764.

Santana Rodriguez, J. J., Santana Hernandez, F. J. and Gonzalez Gonzalez, J. E. (2003). "The effect of environmental and meteorological varaibles on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment." Corrosion Science **45**: 799 - 815.

Sartor, J. D. and Boyd, G. B. (1972). Water pollution aspects of street surface contaminants, USA. EPA Report**:** EPA-R2-72-081.

Scher (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) (2007). Scientific opinion on the risk assessment report on Zinc, Environmental Part. European Commision.

Schriewer, A., Horn, H. and Helmreich, B. (2008). "Time focused measurments of roof runoff quality." Corrosion Science **50**: 384-391.

Schultze-Rettmer, R. (1995). Lead roofing and rainwater. Düsseldorf, A scientific study commissioned by Bleiberatung.

Seq-Eau. Système D'evaluation De La Qualité Des Cours D'eau. Version 2 (2003). Agences de l'Eau. Ministère de l'Environnement et du Développement Durable. Paris**:** 106 pp.

Singh, D. D. N., Yadav, S. and Saha, J. K. (2008). "Role of climatic conditions on corrosion characteristics of structural steels." Corrosion Science **50**: 93-110.

Sörme, L., Bergbäck, B. and Lohm, U. (2001). "Goods in the anthroposphere as a metal emission source - A case study of stockholm, Sweden." Water, Air and Soil Pollution : Focus 1: 213 - 227.

Sörme, L. and Lagerkvist, R. (2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm." The Science of Total Environment **298**: 131 - 145.

Sternbeck, J., Sjodin, A. and Andresson, K. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies." Atmospheric Environment **36**: 4735-4744.

Stoch, A., Stoch, J., Cichocinska, M., Mikolajczyk, M. and Timler, M. (2001). "FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere." Journal of Molecular Structure **596**: 201 - 206.

T…

Taguchi, M., Hirasawa, T. and Wada, K. (2006). "Corrosion behaviour of Pb-Sn and Pb-2 mass% Sn-Sr alloys during repetitive current application." Journal of Power Sources **158**(2): 1456-1462.

Tamura, H. (2008). "The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel." Corrosion Science **50**: 1872-1883.

Tao, L., Song, S., Zhang, X., Zhang, Z. and Lu, F. (2008). "Image analysis of atmospheric corrosion of field exposure high strength aluminium alloys." Applied Surface Science **In press. doi:10.1016/j.aspusc.2008.04.088**.

Thévenot, D. R., Meybeck, M. and Lestel, L. (2002). Métaux lourds : des bilans en mutation, Piren-Seine, Rapport de synthèse de février 2002**:** 78 p.

Thévenot, D. R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M. C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J. L., De Ponteves, C. and Meybeck, M. (2007). "Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn." Science of the Total Environment **375**: 180-203.

Tipping, E. (1994). "WHAM - a chemical equilibium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site / electrostatic model of ion-binding bu humic substances." Computer Geoscience **20**(6): 973.

Toussaint, M. W., Sheld, T. R., Van Der Schalie, W. H. and Leather, G. R. (1995). "A comparison of standard acute toxicity tests with rapid screening toxicity tests." Environmental Tocicology Chemistry **14**(5): 907 - 915.

Townsend, H. E. (1998). "Atmospheric corrosion resistance of skyward- and groundward- exposed surface of zinc- and 55% Al-Zn alloy coated steel sheet." Corrosion **54**(7): 561 - 565.

Trias-Sanz, R. (2006). Semi-automatic high-resolution rural land cover classification. Paris, Université Paris 5. **Thèse de Doctorat**.

Tukey, J. W. (1977). "Exploratory data analysis." Adsison-Wesley, Reading, Massachussetts.

Tusseau-Vuillemin, M. H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J. M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J. L. and Elbaz-Poulichet, F. (2007). "Dissolved and bioavilable contaminants in the Seine River basin." Science of the Total Environment **375**: 244-256.

U…

United States. Environmental Protection Agency (2006). National recommended Water Quality Criteria, Office of Water (4304T)**:** 25 pp.

V…

Van Assche, F., Van Tilborg, W. and Waeterschoot, H. (1996). "Environmental risk assessment for essential elements." Summary, evaluation, conclusions and recommandations if IPCS task group, United nations environment programme, World Health Organization.

Veleda, L., Quintana, R., Ramanauskas, R., Pomes, L. and Maldonado, L. (1996). "Mechanism of copper patina formation in marine environment." Electrochimica Acta **41**(10): 1641-1645.

Verbiest, P., Janssen, C. R., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (1999). "Environmental effects of zinc runoff from phosphated zinc sheets used for building applications." 14th International Corrosion Congress, Cape Town, South Africa.

W…

Waintrop, N. (1999). Utilisation des toitures en zinc à Paris et son impact sur la pollution des eaux urbaines, Rapport de fin d'études, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 34 p.

Watanabe, K., Toyoda, E., Handa, T., Ichino, T., Kuwaki, N., Higashi, Y. and Tanaka, T. (2007). "Evolution of patinas on copper exposed in suburban area." Corrosion Science **49**(2): 766-780.

Weckwerth, G. (2001). "Verification of traffic emitted aerosol components in the ambiant air of Cologne (Germany)." Atmospheric Environment **35**: 5525-5536.

Wu, Y. S., Fang, G. C., Chen, J. C., Lin, C. P., Huang, S. H., Rau, J. Y. and Lin, J. G. (2006). "Ambiant air particulate dry deposition, concentrations and metallic elements at Taichung Harbor near Taiwan Strait." Atmospheric research **79**: 52-66.

X…

Xanthopoulos, C. and Hahn, H. H. (1993). "Anthropogenic pollutants wash-off from street surfaces.". Proceedings of the 6th International Conference of Urban Storm Drainage, Niagara Falls.

Y…

Youcai, Z., Lijie, S. and Guoajian, L. (2002). "Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes." Journal of Hazardous fly ashes **B**(95): 47-63.

Z…

Zhang, X., He, W., Odnevall Wallinder, I., Pan, J. and Leygraf, C. (2002). "Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events." Corrosion Science **44**: 2131 - 2151.

Annexes

Liste des annexes

Annexe 1 : Les 33 substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'eau 339
Annexe 2 : Les éléments singuliers sur les toitures 341
Annexe 3 : Taux de corrosion du Zinc et autres matériaux à base de Zinc rapportés dans la littérature 345
Annexe 4 : Taux de corrosion du Cuivre rapportés dans la littérature 347
Annexe 5 : Taux de corrosion du Plomb et de l'Aluminium rapportés dans la littérature 349
Annexe 6 : Taux de ruissellement du Zinc et autres matériaux à base de Zinc rapportés dans la littérature 351
Annexe 7 : Taux de ruissellement du Cuivre rapportés dans la littérature 353
Annexe 8 : Taux de ruissellement du Plomb, de l'Aluminium et de l'Acier inoxydable rapportés dans la littérature 355
Annexe 9 : Validation de méthode : tests de minéralisation 357
Annexe 10 : Concentrations moyennes et extrêmes mesurées à Champs dans les eaux de ruissellement 361
Annexe 11: Modélisation inter-période des émissions 363
Annexe 12 : Communications et articles 367

Annexe 1 : Les 33 substances prioritaires de la Directive Cadre Européenne sur l'eau

	Numéro CAS[1]	Numéro UE [2]	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X)***
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X)***
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	s.o.	s.o.	Diphényléthers bromés (**)	X****
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C_{10-13}-Chloroalcanes (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyriphos	(X)***
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X)***
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X)***
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X)***
	959-98-8	s.o.	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoroanthène (*****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X)***
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X)***
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X)***
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X)***
	140-66-9	s.o.	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X)***
(28)	s.o.	s.o.	Hydrocabures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g, h, i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	X***
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	s.o.	(Tributylétain-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzènes	(X)***
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	(X)***

[1] CAS: Chemical Abstract Services ; [2] Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS) ;

s.o. : sans objet

* Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est indiqué à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

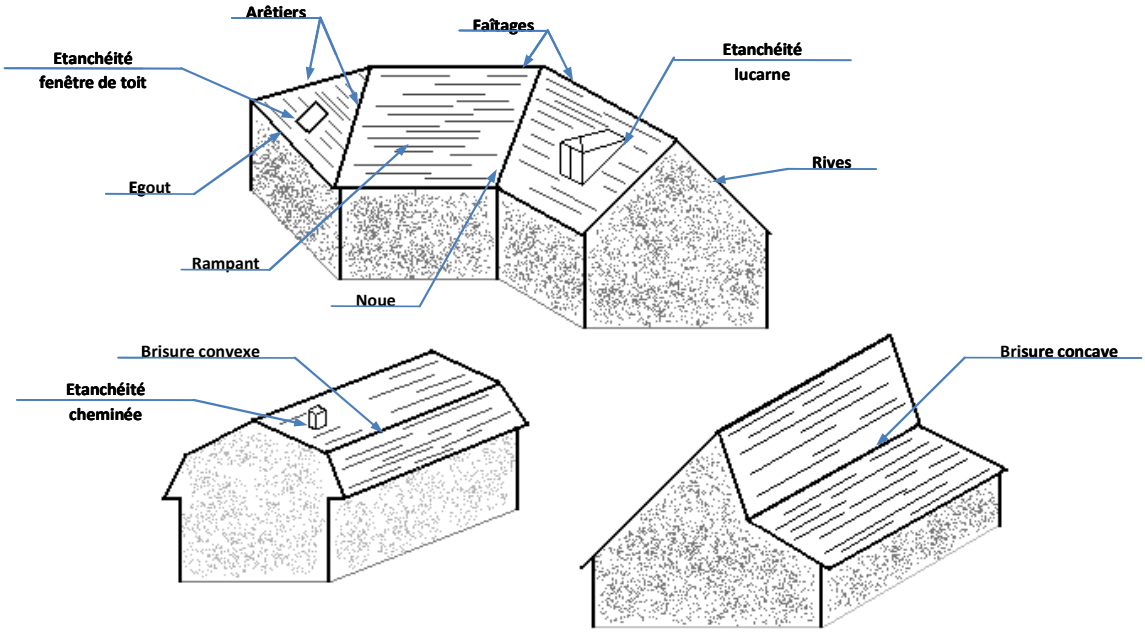
** Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

*** Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

**** Uniquement pentabromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9)

***** Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

Annexe 2 : Les éléments singuliers sur les toitures



Arêtier : ligne saillante inclinée, droite ou courbe, formée pour l'intersection latérale de deux versants d'une toiture. Un arêtier est constitué de deux " rives en arêtier ".

Brisure : Ligne d'intersection horizontale de deux pans de toiture superposées et formant un angle rentrant.

Egout : Ligne basse, droite ou biaise d'un pan de couverture.

Faîtage : Ligne haute droite ou biaise d'un toit, formée par la rencontre de deux versants opposés. Ouvrage assurant l'étanchéité de cette ligne.

Noue : Une noue est la jonction des deux versants d'une toiture, cette jonction formant un angle rentrant. Elle assure l'étanchéité de la jonction.

Raccord sur pénétration :

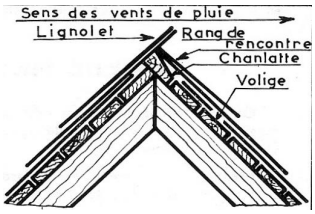
Rampant : Partie inclinée du toit, elle constitue la plus grande partie de l'ouvrage.

Ressaut : Elément permettant la dilatation du matériau, disposé toutes les 3 feuilles environ, dans le sens du rampant

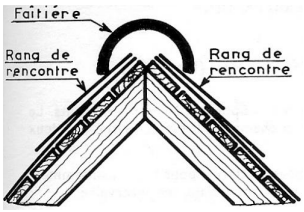
Rive (d'égout, de tête, latérale) : Extrémité latérale d'un pan de toiture, autre que le faite ou les égouts (droits ou biais). Une rive est dite droite si elle est parallèle à la ligne de plus grande pente, biaise dans le cas contraire (la rive biaise que fuit l'eau est en général un arêtier). La rive de tête d'un pan de toiture est son bord supérieur, lorsque celui-ci n'est pas un faîtage.

Les mises en œuvre des ces éléments peuvent être différentes en fonction du toit et du matériau employé. Quelques exemples courants de ces mises en œuvre sont illustrés ci-après.

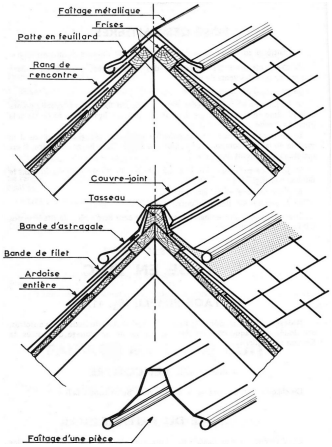
Faîtages :



Faîtage à lignolet



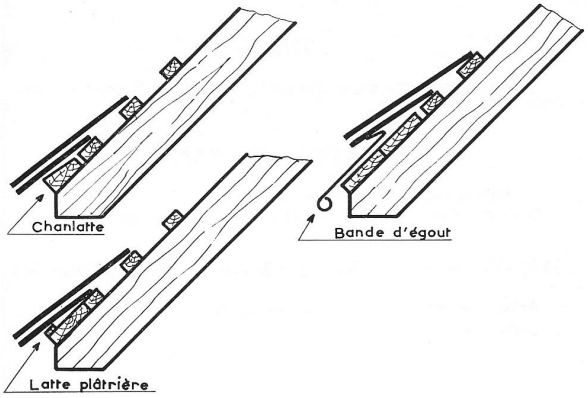
Faîtage en terre cuite



Faîtage métallique, à tasseau ou non

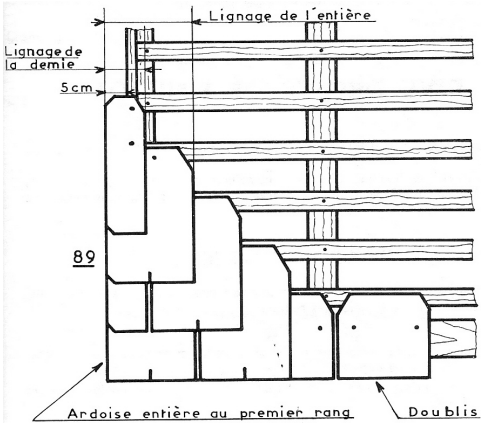
Egout :

- Par une **chanlatte** (lattis plus épais)
- Par une **latte plâtrière** (petite latte clouée sur le lattis, à sa base)
- Par une **bande d'égout** en zinc

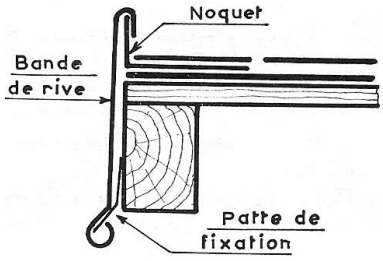


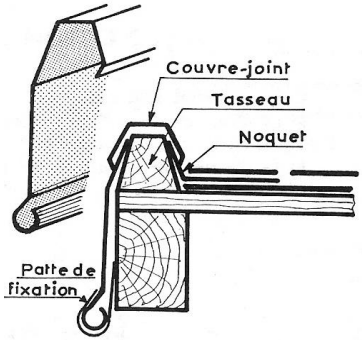
Rives :

- Ardoise



- Métallique

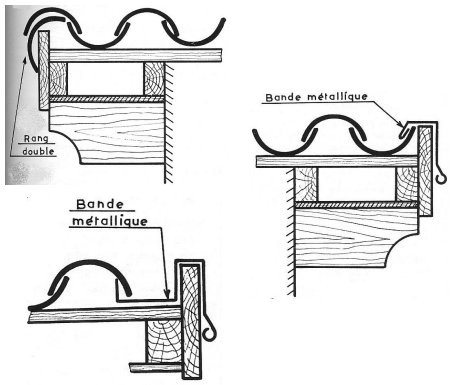




- Tuile

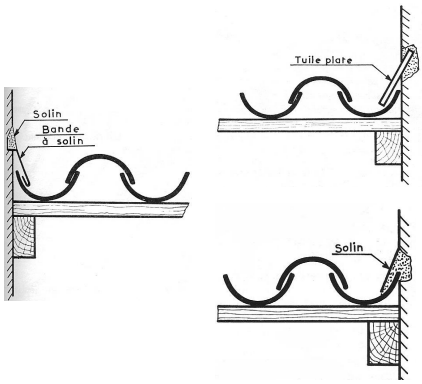
Rive en débordante :

• double rang couvrant scellé au mortier,
• l'étanchéité est assurée par une bande métallique



Rive contre un mur :

• solin de mortier exécuté sur un rang courant,
• rang de tuiles plates en bardeli et scellées au mortier,
• bande métallique avec solin



Annexe 3 : Taux de corrosion du Zinc et autres matériaux à base de Zinc rapportés dans la littérature

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition				Taux de corrosion mesuré	Référence
	Site	SO_2	Cl^-	Surface		
Rural	Belgique, 1996-1999 Pluie = 984 mm.an^{-1}	9 µg.m^{-3}		600 cm^2	Feuille de zinc: 0,7 µm.an^{-1} Anthra zinc : 0,2 à 0,35 µm.an^{-1} Quartz zinc : 0,31 à 0,35 µm.an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)
	Inde, 2001-2005 Pluie = 83 mm.an^{-1}	1 mg.m^{-2}.jr^{-1}		150 cm^2	Feuille de zinc : 6,25 µm.an^{-1} Feuille de galva : 3,52 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Espagne, 13 à 16 ans	8 mg.m^{-2}.jr^{-1}			Feuille de zinc : 0,9 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007a)
	Taiwan, 2001-2002				Feuille de zinc : 1,3 à 3,1 µm.an^{-1} (3 sites)	(Chen *et al.*, 2006)
	Suisse, 1993-1996	3 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de zinc : 1,4 µm.an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
Péri-Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de zinc : 1,27 µm.an^{-1}	
Urbain	Inde, 2001-2005 Pluie = 450 mm.an^{-1}	8 mg.m^{-2}.jr^{-1}	14 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille de zinc : 2,08 µm.an^{-1} Feuille de galva : 2,54 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Suède, 1996-1997 Pluie = 531 mm.an^{-1}	3 – 4 µg.m^{-3}		10 cm^2	Feuille de zinc : 0,7 µm.an^{-1}	(He *et al.*, 2001a)
	Espagne, 13 à 16 ans	56 mg.m^{-2}.jr^{-1}			Feuille de zinc : 1,4 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007a)
	Taiwan, 2001-2002				Feuille de zinc : 3,7 à 6,8 µm.an^{-1} (3 sites)	(Chen *et al.*, 2006)
	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de zinc : 1,25 µm.an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
Urbain et industriel	Belgique, 1996-1999 Pluie = 909 mm.an^{-1}	70 µg.m-3		200 cm^2	Feuille de zinc : 2,5 à 3,1 µm.an^{-1} Anthra zinc : 2,7 à 3,1 µm.an^{-1} Quartz zinc : 2,8 à 3,2 µm.an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)

Type d'exposition.	Caractéristiques d'exposition				Taux de corrosion mesuré	Référence
	Site	SO_2	Cl^-	Surface		
Industriel	Belgique, 1996-1999 Pluie = 824 mm.an^{-1}	35 µg.m^{-3}		200 cm^2	Feuille de zinc : 1,65 à 1,8 µm.an^{-1} Anthra zinc : 0,9 à 1,1 µm.an^{-1} Quartz zinc : 1 à 1,15 µm.an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)
	Inde, 2001-2005 Pluie = 945 mm.an^{-1}	9 mg.m^{-2}.jr^{-1}	30 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille de zinc : 2,6 µm.an^{-1} Feuille de galva : 3,64 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Espagne, 13 à 16 ans	81 mg.m^{-2}.jr^{-1}	41 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille de zinc : 5,2 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007a)
	Taiwan, 2001-2002				Feuille de zinc : 3,1 à 4,2 µm.an^{-1} (3 sites)	(Chen *et al.*, 2006)
Autoroutier	Suisse, 1993-1996	10 µg.m^{-3}			Feuille de zinc : 2,25 µm.an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
Marin	Inde, 2001-2005 Pluie = 248 mm.an^{-1}	22 mg.m^{-2}.jr^{-1}	266 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille de zinc : 19,41 µm.an^{-1} Feuille de galva : 18,41 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Inde, 2001-2005 Pluie = 350 mm.an^{-1}	18 mg.m^{-2}.jr^{-1}	304 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille de zinc : 7,1 µm.an^{-1} Feuille de galva : 11,66 µm.an^{-1}	
	Espagne, 13 à 16 ans	52 mg.m^{-2}.jr^{-1}	27 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille de zinc : 2,2 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007a)
	Espagne, 13 à 16 ans	126 mg.m^{-2}.jr^{-1}	219 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille de zinc : 5,8 µm.an^{-1}	
Industriel et marin	Inde, 2001-2005 Pluie = 309 mm.an^{-1}	25 mg.m^{-2}.jr^{-1}	75 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille de zinc : 3,1 µm.an^{-1} Feuille de galva : 4,56 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)

Annexe 4 : Taux de corrosion du Cuivre rapportés dans la littérature

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition				Taux de corrosion mesuré	Référence
	Site	SO_2	Cl^-	Surface		
Rural	Suède, 1995-1997 Pluie = 530 mm.an^{-1}	1,1 µg.m^{-3}		10 cm^2	Feuille de cuivre: 0,9 à 1,5 µm.an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b)
	Suisse, 1993-1996	3 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de cuivre: 1,7 µm.an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
Péri-urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de cuivre : 1,91 µm.an^{-1}	
Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de cuivre: 1,48 µm.an^{-1}	
	Suède, 1995-1997 Pluie = 530 mm.an^{-1}	3,8 à 4,1µg.m^{-3}		10 cm^2	Feuille de cuivre: 1 à 1,1 µm.an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b)
	Suède, 1996-1997 Pluie = 531 mm.an^{-1}	3 à 4 µg.m^{-3}		10 cm^2	Feuille de cuivre : 0,75 µm.an^{-1}	(He *et al.*, 2001a)
	Suède, 2004-2005 Pluie = 580 mm.an^{-1}	1 à 5 µg.m^{-3}		10 cm^2	Feuille de cuivre : 0,98 à 1,08 µm.an^{-1}	(Sandberg *et al.*, 2006)
Marin	France, 2004-2005 Pluie = 850 mm.an^{-1}	0 à 2 µg/m^{-3}	40 à 1600 mg.m^{-2}.jr^{-1}	16 cm^2	Feuille de cuivre : 2,1 µm.an^{-1}	(Sandberg *et al.*, 2006)
Autoroutier	Suisse, 1993-1996	10 µg.m^{-3}		50 cm^2	Feuille de cuivre : 1,74 µm.an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)

Annexe 5 : Taux de corrosion du Plomb et de l'Aluminium rapportés dans la littérature

Matériaux	Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition				Taux de corrosion mesuré	Référence
		Site	SO_2	Cl^-	Surface		
Plomb	Evaluation théorique					Feuille de plomb : 0,65 µm.an^{-1}	(Schultze-Rettmer, 1995)
Aluminium	Rural	Espagne, 13 à 16 ans	8 mg.m^{-2}.jr^{-1}			Feuille d'aluminium: 0,04 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007b)
		Inde, 2001-2005 Pluie = 83 mm.an^{-1}	1 mg.m^{-2}.jr^{-1}		150 cm^2	Feuille d'aluminium : 5,32 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Urbain	Espagne, 13 à 16 ans	56 mg.m^{-2}.jr^{-1}			Feuille d'aluminium : 0,1 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007b)
		Inde, 2001-2005 Pluie = 450 mm.an^{-1}	8 mg.m^{-2}.jr^{-1}	14 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille d'aluminium : 1,82 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Industriel	Espagne, 13 à 16 ans	81 mg.m^{-2}.jr^{-1}	41 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille d'aluminium : 2,73 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007b)
		Inde, 2001-2005 Pluie = 945 mm.an^{-1}	9 mg.m^{-2}.jr^{-1}	30 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille d'aluminium : 2,5 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
	Marin	Espagne, 13 à 16 ans	52 mg.m^{-2}.jr^{-1}	27 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille d'aluminium : 1,52 µm.an^{-1}	(De la Fuente *et al.*, 2007b)
		Espagne, 13 à 16 ans	126 mg.m^{-2}.jr^{-1}	219 mg.m^{-2}.jr^{-1}		Feuille d'aluminium : 2,7 µm.an^{-1}	
		Inde, 2001-2005 Pluie = 248 mm.an^{-1}	22 mg.m^{-2}.jr^{-1}	266 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille d'aluminium : 11 µm.an^{-1}	(Natesan *et al.*, 2006)
		Inde, 2001-2005 Pluie = 350 mm.an^{-1}	18 mg.m^{-2}.jr^{-1}	304 mg.m^{-2}.jr^{-1}	150 cm^2	Feuille d'aluminium : 8,6 µm.an^{-1}	

Annexe 6 : Taux de ruissellement du Zinc et autres matériaux à base de Zinc rapportés dans la littérature

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition					Taux de ruissellement mesuré	Référence
	Site	SO_2	NO_2	O_3	Surface		
Rural	Suisse, 1993-1996	3 µg.m^{-3}	18 µg.m^{-3}	44 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de zinc: 3,91 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Belgique, 1996-1999 Pluie = 984 mm.an^{-1}	9 µg.m^{-3}			600 cm^2	Feuille de zinc: 2,2 à 3 g.m^{-2}an^{-1} Anthra zinc : 1,8 à 2 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 1,9 à 2 g.m^{-2}an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)
Péri-Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}	33 µg.m^{-3}	33 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de zinc : 4,29 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Suisse, 1995-2000 Pluie = 1046 mm.an^{-1}	4 - 7 µg.m^{-3}			0,5 m^2	Feuille de zinc: 2,6 à 3,2 g.m^{-2}an^{-1} Anthra zinc : 1,9 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 3,2 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de galva : 2,4 g.m^{-2}an^{-1}	(Faller *et al.*, 2005)
Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}	57 µg.m^{-3}	8 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de zinc : 3,34 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Suède, 1996-1998 Pluie = 530 mm.an^{-1}	3 - 4 µg.m^{-3}			200 cm^2	Feuille de zinc : 3,02 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de zinc : 2,94 g.m^{-2}an^{-1} (15 ans)	(Odnevall Wallinder *et al.*, 1998)
	Suède, 1998-1999 Pluie = 540 mm.an^{-1}	3 µg.m^{-3}	50 µg.m^{-3}	60 µg.m^{-3}		Feuille de zinc : 2,3 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de zinc : 3,5 g.m^{-2}an^{-1} (40 ans) Anthra zinc : 1,3 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 0,8 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de galva : 2,7 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de galva prépeint : 0,07 g.m^{-2}an^{-1}	(Karlen *et al.*, 2001; Odnevall Wallinder *et al.*, 2001a)
	Suède, 1999-2000 Pluie = 500 mm.an^{-1}	3 µg.m^{-3}	50 µg.m^{-3}		300 cm^2	Feuille de zinc : 3 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2002a)
	Suède, 1996-1997 Pluie = 531 mm.an^{-1}	3 - 4 µg.m^{-3}				Feuille de zinc : 3,1 g.m^{-2}an^{-1}	(He *et al.*, 2001a)

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition					Taux de ruissellement mesuré	Référence
	Site	SO_2	NO_2	O_3	Surface		
Urbain	Suède, 1998-2003 Pluie = 470 à 792 mm.an^{-1}	2,5 µg.m^{-3}	50 µg.m^{-3}		300 cm^2	Feuille de zinc : 2,1 g.m^{-2}an^{-1} Anthra zinc : 1,4 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 1,5 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de galva : 2,5 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de galva prépeint : 0,07 g.m^{-2}an^{-1}	(Bertling *et al.*, 2006)
Urbain et Industriel	Belgique, 1996-1998 Pluie = 909 mm.an^{-1}	70 µg.m^{-3}			200 cm^2	Feuille de zinc : 12 à 13 g.m^{-2}an^{-1} Anthra zinc : 11,8 à 12 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 12,5 à 13,5 g.m^{-2}an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)
	Belgique, 1996-1997	73 µg.m^{-3}				Feuille de zinc : 14,1 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de zinc : 14,6 g.m^{-2}an^{-1} (62 ans)	(Odnevall Wallinder *et al.*, 1998)
Industriel	Belgique, 1998-1999 Pluie = 1000 mm.an^{-1}	27 µg.m^{-3}			1,3 à 1,52 m^2	Feuille de zinc : 4,5 à 5,7 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2000)
	Belgique, 1996-1998 Pluie = 824 mm.an^{-1}	35 µg.m^{-3}			200 cm^2	Feuille de zinc : 6,7 à 7 g.m^{-2}an^{-1} Anthra zinc : 3,8 à 4,5 g.m^{-2}an^{-1} Quartz zinc : 3,8 à 4,5 g.m^{-2}an^{-1}	(Verbiest *et al.*, 1999)
	Belgique, 1996-1997	39 µg.m^{-3}				Feuille de zinc : 7,24 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de zinc : 7,1 g.m^{-2}an^{-1} (20 ans) Feuille de zinc : 7,63 g.m^{-2}an^{-1} (25 ans) Feuille de zinc : 7,92 g.m^{-2}an^{-1} (39 ans)	(Odnevall Wallinder *et al.*, 1998)
	France, 1998-1999 Pluie = 1100 mm.an^{-1}	28,4 µg.m^{-3}	27,9 µg.m^{-3}	39,8 µg.m^{-3}	100 cm^2	Feuille de zinc : 8,72 g.m^{-2}an^{-1}	(Jouen *et al.*, 2004a)
Autoroutier	Suisse, 1993-1996	10 µg.m^{-3}	40 µg.m^{-3}	22 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de zinc : 7,08 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)

Annexe 7 : Taux de ruissellement du Cuivre rapportés dans la littérature

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition					Taux de ruissellement mesuré	Référence
	Site	SO_2	NO_2	O_3	Surface		
Rural	Suisse, 1993-1996	3 µg.m^{-3}	18 µg.m^{-3}	44 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de cuivre: 0,58 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Suède, 1995-1997	1,1 µg.m^{-3}	3,1 µg.m^{-3}	64 µg.m^{-3}	300 cm^2	Feuille de cuivre: 0,6 à 1 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b)
Péri-Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}	33 µg.m^{-3}	33 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de cuivre: 1,45 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Suisse, 1995-2000 Pluie = 1046 mm.an^{-1}	4 - 7 µg.m^{-3}			0,5 m^2	Feuille de cuivre: 1,3 g.m^{-2}an^{-1}	(Faller *et al.*, 2005)
Urbain	Suisse, 1993-1996	8 µg.m^{-3}	57 µg.m^{-3}	8 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de cuivre: 0,35 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
	Suède, 1995-1997	4 µg.m^{-3}	60 µg.m^{-3}	65 µg.m^{-3}	300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,1 à 1,7 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2001b)
	Suède, 1996-1999 Pluie = 450 mm.an^{-1}	3 µg.m^{-3}			0,4 m^2	Feuille de cuivre: 1,3 à 1,5 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2000)
	Suède, 1999-2000 Pluie = 500 mm.an^{-1}	3 µg.m^{-3}	50 µg.m^{-3}		300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,5 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2002a)
	Suède, 1998-2001 Pluie = 400 à 500 mm.an^{-1}	3 µg.m^{-3}	50 µg.m^{-3}	60 µg.m^{-3}	300 cm^2	Feuille de cuivre: 1à 1,3 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de cuivre: 1,3 à 1,5 g.m^{-2}an^{-1} (30 ans)	(Karlen *et al.*, 2002)

Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition					Taux de ruissellement mesuré	Référence
	Site	SO_2	NO_2	O_3	Surface		
Urbain	Suède, 1996-1997 Pluie = 531 mm.an^{-1}	3 - 4 µg.m^{-3}			300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,3 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de cuivre: 2,1 g.m^{-2}an^{-1} (40 ans) Feuille de cuivre: 1,9 g.m^{-2}an^{-1} (100 ans)	(He *et al.*, 2001a)
	Suède, 1995-1997				300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,35 g.m^{-2}an^{-1}	(Odnevall Wallinder *et al.*, 1997)
	Suède, 2002-2005 Pluie = 580 mm.an^{-1}	1 - 5 µg.m^{-3}	18 µg.m^{-3}	55 µg.m^{-3}	300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,62 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de cuivre: 1,74 g.m^{-2}an^{-1} (200 ans)	(Sandberg *et al.*, 2006)
Industriel	France, 1998-1999 Pluie = 1100 mm.an^{-1}	28,4 µg.m^{-3}	27,9 µg.m^{-3}	39,8 µg.m^{-3}	100 cm^2	Feuille de cuivre: 3,93 g.m^{-2}an^{-1}	(Jouen *et al.*, 2004a)
Autoroutier	Suisse, 1993-1996	10 µg.m^{-3}	40 µg.m^{-3}	22 µg.m^{-3}	50 cm^2	Feuille de cuivre: 0,11 g.m^{-2}an^{-1}	(Leuenberger-Minger *et al.*, 2002)
Marin	France, 2004-2005 Pluie = 850 mm.an^{-1}	0 - 2 µg.m^{-3}	14 µg.m^{-3}	60 µg.m^{-3}	300 cm^2	Feuille de cuivre: 1,61 g.m^{-2}an^{-1} Feuille de cuivre: 1,36 g.m^{-2}an^{-1} (200 ans)	(Sandberg *et al.*, 2006)

Annexe 8 : Taux de ruissellement du Plomb, de l'Aluminium et de l'Acier inoxydable rapportés dans la littérature

Matériaux	Type d'exposition	Caractéristiques d'exposition				Taux de ruissellement mesuré	Référence
		Site	SO_2	Cl^-	Surface		
Plomb	Evaluation théorique					Feuille de plomb : 1,03 $g.m^{-2}an^{-1}$	(Schultze-Rettmer, 1995)
Plomb	Péri-urbain	Suisse, 1995-2000 Pluie = 1046 $mm.an^{-1}$	4 - 7 $\mu g.m^{-3}$		0,5 m^2	Feuille de plomb: 4 $g.m^{-2}an^{-1}$	(Faller *et al.*, 2005)
Aluminium	Péri-urbain	Suisse, 1995-2000 Pluie = 1046 $mm.an^{-1}$	4 - 7 $\mu g.m^{-3}$		0,5 m^2	Feuille d'aluminium : <0,01 $g.m^{-2}an^{-1}$	(Faller *et al.*, 2005)
Acier inoxydable	Urbain	Suède,1997-1998 Pluie = 500 $mm.an^{-1}$	3 $\mu g.m^{-3}$	50 $\mu g.m^{-3}$	300 cm^2	Feuille d'Inox : 0,8 à 1,2 mg $Cr.m^{-2}an^{-1}$ Feuille d'Inox : 0,2 à 0,4 mg $Ni.m^{-2}an^{-1}$	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2002a)
Acier inoxydable	Urbain	Suède, 1998-1999 Pluie = 500 $mm.an^{-1}$	3 $\mu g.m^{-3}$	50 $\mu g.m^{-3}$	16 et 300 cm^2	Feuille d'Inox 304 : 0,28 mg $Cr.m^{-2}an^{-1}$ Feuille d'Inox 304 : 0,35 mg $Ni.m^{-2}an^{-1}$ Feuille d'Inox 316 : 0,38 mg $Cr.m^{-2}an^{-1}$ Feuille d'Inox 316 : 0,75 mg $Ni.m^{-2}an^{-1}$	(Odnevall Wallinder *et al.*, 2002c)

Annexe 9 : Validation de méthode : tests de minéralisation

Objectif des teste réalisés

L'objectif de ces tests de validation était de considérer la nécessité de minéraliser les échantillons pour la quantification des certains éléments pouvant être répartis entre les phases dissoutes et particulaires.

Ces tests concernent tout particulièrement le plomb, l'aluminium et le fer.

Méthodologie suivie

Sept échantillons d'eaux de ruissellement recueillies sur le panneau en plomb de Créteil ont été utilisés pour ces tests : il s'agit des échantillons des périodes 3, 4, 5, 10, 11, 12 et 13.

Ces échantillons ont été traités selon 2 protocoles différents :

1. Filtration + Analyse (NM-F)
2. Minéralisation + Filtration + Analyse (M-F)

La première procédure correspond à celle qui a été appliquée à l'ensemble de nos échantillons (filtration sur acétate de cellulose à 0,45 µm)

La seconde fait appel à une minéralisation, à laquelle une filtration a été ajoutée, afin que la minéralisation soit bien la seule différence entre les deux procédures mises en oeuvre.

La minéralisation a été effectuée avec un DigiPREP, SCP Science, selon le protocole suivant :

- 50 mL de chaque échantillon acidifié (pH1 environ) sont placés dans les tubes en polypropylènes de l'appareil,
- 1,15 mL d'acide nitrique à 65% (Suprapur) et 0,62 mL d'acide chlorhydrique à 30% (Suprapur) sont ajoutés dans les tubes,
- les tubes sont couverts avec un verre de montre afin d'éviter trop d'évaporation d'une part, et une montée en pression dans les tubes d'autre part,
- les échantillons ainsi préparés sont chauffés au bain-marie dans le DigiPREP, à 95°C pendant 2h30 (une fois la température de 95°C attei nte),
- les échantillons sont ensuite laissés à refroidir et sont complétés à 50 mL avec de l'eau Ultra-pure, puis sont filtrés et anlysés.

Résultats obtenus

Le tableau suivant regroupe les résultats bruts des concentrations obtenues pour ces 3 éléments. Les données présentées sont exprimées en $\mu g.L^{-1}$.

Echantillon	Al	Fe	Pb
1. Plomb Créteil 3. NM-F	138,4	160,2	2606,9
2. Plomb Créteil 3.M-F	186,5	167,4	2593,8
1. Plomb Créteil 4.NM-F	208,0	170,6	2548,0
2. Plomb Créteil 4.M-F	187,3	205,4	2602,6
1. Plomb Créteil 5.NM-F	265,7	326,3	4168,3
2. Plomb Créteil 5.M-F	317,3	375,5	3978,7
1. Plomb Créteil 10.NM-F	214,9	173,2	2372,6
2. Plomb Créteil 10.M-F	159,4	177,8	2301,1
1. Plomb Créteil 11.NM-F	152,3	183,4	1674,7
2.Plomb Créteil 11.M-F	141,5	187,0	1666,8
1. Plomb Créteil 12.NM-F	132,6	107,5	1794,4
2. Plomb Créteil 12.M-F	122,0	142,8	1877,2
1. Plomb Créteil 13.NM-F	126,2	196,8	1970,7
2. Plomb Créteil 13.M-F	194,0	385,3	2033,3

On note que pour l'aluminium et le fer, les concentrations mesurées après minéralisation sont supérieures à celles observées sans cette étape, ce qui confirme l'hypothèse que les apports terrigènes en ces éléments sont principalement sous forme particulaire et qu'une partie de ces apports ne peut être évaluée sans minéralisation.

Pour le plomb, les concentrations mesurées dans les deux cas sont assez proches, ne permettant pas de déterminer avec précision si une partie du plomb a réellement besoin d'une minéralisation pour être évaluée.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus pour les 3 éléments considérés, lors de la comparaison des deux approches. La moyenne des concentrations a été calculée, ainsi que l'écart type et le coefficient de variation entre les concentrations obtenues selon les 2 procédures.

		Al	Fe	Pb
Plomb Créteil 3	Moy	162,5	163,8	2600,4
	Ecart type	34,0	5,1	9,3
	CV (%)	21%	3%	0,4%
Plomb Créteil 4	Moy	197,6	188,0	2575,3
	Ecart type	14,7	24,6	38,6
	CV (%)	7%	13%	1,5%
Plomb Créteil 5	Moy	291,5	350,9	4073,5
	Ecart type	36,5	34,8	134,1
	CV (%)	13%	10%	3,3%
Plomb Créteil 10	Moy	187,1	175,5	2336,8
	Ecart type	39,2	3,3	50,6
	CV (%)	21%	2%	2,2%
Plomb Créteil 11	Moy	146,9	185,2	1670,8
	Ecart type	7,6	2,5	5,6
	CV (%)	5%	1%	0,3%
Plomb Créteil 12	Moy	127,3	125,1	1835,8
	Ecart type	7,5	24,9	58,5
	CV (%)	6%	20%	3,2%
Plomb Créteil 13	Moy	160,1	291,0	2002,0
	Ecart type	47,9	133,3	44,3
	CV (%)	30%	46%	2,2%

Pour le plomb, il apparait que la variabilité des concentrations mesurées par les 2 protocoles est très

faible, comprise entre 0,3% et 3,3%. On peut en conclure qu'une minéralisation n'est pas nécessaire pour l'évaluation des émissions de plomb, les particules entrainées sont visiblement acido-solubles.
Pour l'aluminium et le fer, on constate que la minéralisation permet d'aboutir à une concentration supérieure à celle obtenue dans la seule phase acido-soluble. Cette fraction supplémentaire analysée correspond sans doute à une partie des apports atmosphériques terrigènes dus au réenvol de particules terrestres (évènements sahariens notamment). La variabilité des concentrations mesurées en fonction de la procédure considérée est beaucoup plus importante que dans le cas du plomb : de 5 à 30% pour l'aluminium et de 1 à 46% pour le fer. Cette variabilité est fonction de l'échantillon et donc de la période d'exposition considérée, les valeurs extrêmes correspondant à la même période. On note par ailleurs que les périodes pour lesquelles la variabilité est la plus importante présentent également les niveaux de concentrations les plus élevés.
Ces constats mettent bien en évidence le caractère périodique des mouvements de masses d'air vehiculant les particules terrigènes à l'échelle planétaire.

A la lumière de ces résultats, nous avons décidé de ne pas minéraliser nos échantillons. En effet, la quantification des émissions de plomb est possible et donne des résultats satisfaisant sans cette procédure de minéralisation. D'autre part, nous considérons que la fraction d'aluminium et de fer restant inaccessible à la quantification sans minéraliser est homogène sur nos sites d'exposition. La part quantifiable sur la phase acido-soluble à partir du banc en plexiglas est suffisante pour discriminer les apports atmosphériques des émissions des matériaux.

Annexe 10 : Concentrations moyennes et extrêmes mesurées à Champs dans les eaux de ruissellement

Tableau 1 : Valeurs moyennes et extrêmes des concentrations (en $\mu g.L^{-1}$) mesurées à Champs dans les eaux de ruissellement des matériaux mis en œuvre en tant que rampant, apports atmosphériques (1) déduits. (ns = non significatif après soustraction des apports atmosphériques)

Code	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
	35,1	0,2	0,7	0,4	5,0	41,2	0,1	0,8	2,6	7,3	1,0	102,0
1	10,2	0,2	0,6	0,4	2,3	10,3	0,1	0,8	2,0	1,3	0,4	42,4
	111,6	0,3	1,3	0,7	10,9	154,0	0,3	1,2	6,0	17,3	3,1	237,7
	11,1					16,2			0,5		0,2	5511
2	1,8	ns	ns	ns	ns	2,0	ns	ns	ns	ns	ns	3680
	44,7					68,2			2,8		0,6	7446
	8,1				1,2	13,0		9,4	1,0		0,3	3508
3	3,4	ns	ns	ns	0,1	1,9	ns	4,3	ns	ns	0,2	2453
	15,9				2,9	28,8		15,3	3,5		0,6	5511
	30,0	2,7	0,2	0,1	2,4	30,1	0,2		29,1	3,7	0,9	7034
4	0,5	1,3	ns	ns	0,6	1,0	ns	ns	9,9	ns	ns	3555
	78,2	5,3	1,0	0,4	4,7	83,2	0,7		86,6	19,3	4,2	12402
	2,8				1,9	9,1			3122			51,9
5	0,3	ns	ns	ns	0,3	1,2	ns	ns	1912	ns	ns	4,3
	8,7				6,7	13,3			9911			136,4
	9,6	2,6	0,2		7,5	11,9			6138	5,6	0,2	65,0
6	0,6	0,5	ns	ns	ns	0,5	ns	ns	3293	0,7	ns	3,1
	28,6	8,4	0,7		67,3	29,5			14451	19,5	0,6	343,5
	4,1		0,1			8,9			0,8		0,1	3065
7	1,8	ns	ns	ns	ns	0,3	ns	ns	ns	ns	ns	1670
	8,3		0,4			20,2			3,6		0,4	4028
	7,1				0,9	12,4			10,6		0,2	17,8
8	0,5	ns	ns	ns	0,1	1,5	ns	ns	1,3	ns	ns	2,7
	19,9				2,2	44,6			24,3		0,2	44,8
	7,8				1,6	6,8			0,3	1,3	0,1	916
11	3,6	ns	ns	ns	0,3	0,6	ns	ns	ns	ns	ns	696
	11,6				5,6	21,6			1,1	4,2	0,5	1360
	6,4					7,6		0,9	0,2	1,2	0,1	439
12	0,7	ns	ns	1,4	ns	1,2	ns	ns	ns	ns	ns	221
	26,7					25,8		1,9	1,1	3,6	0,3	670
	11,9	0,1			3,1	24,6	ns		2,8	3,9	0,7	1064
13	0,2	ns	ns	ns	0,6	4,5	ns	ns	ns	0,3	ns	659
	50,6	0,3			6,2	74,1	0,1		6,8	16,6	1,8	1584
	7,0				437	9,6			0,2	1,0	0,2	
14	ns	ns	ns	ns	227	2,8	ns	ns	ns	0,1	ns	ns
	22,3				698	37,6			2,0	1,5	0,9	
	14,8				586	49,3			0,7	1,1	0,3	48,8
15	2,6	ns	ns	ns	398	0,4	ns	ns	ns	0,1	ns	5,4
	28,1				1140	373			2,5	2,8	1,0	81,0
	10,5		0,1		1,14	4,4	0,1		0,3	1,1		79,9
16	1,6	ns	ns	ns	0,5	1,2	ns	ns	ns	0,4	ns	0,9
	19,6		0,4		2,1	10,6	0,4		1,5	1,9		328,6
	11,7				2,3	19,9				2,7		30,8
17	0,7	ns	ns	ns	0,1	0,5	ns	ns	ns	ns	ns	1,4
	30,7				10,4	76,2				7,5		86,4

Code : 1 : retombées atmosphériques ; 2 : zinc neuf ; 3 : anthra-zinc ; 4 : zinc ancien ; 5 : plomb neuf ; 6 : plomb ancien, 7 : acier galvanisé, 8 : acier galvanisé prépeint ; 11 : gouttière en zinc neuf ; 12 : gouttière en anthra-zinc ; 13 : gouttière en zinc ancien ; 14 : gouttière en cuivre neuf ; 15 : gouttière en cuivre ancien ; 16 : aluminium ; 17 : aluminium prépeint.

Annexe 11: Modélisation inter-période des émissions

Valeurs des paramètres d'ajustement du modèle 3

Ce tableau regroupe les valeurs des paramètres ajustés du modèle 3, détaillé dans le Chapitre 2.3.IV.2.

		Kacc	Kdiss	alpha	Mini
Créteil	Zn neuf	11,6	0,165	0,19	596
	Anthra-Zn	6,8	0,173	0,28	158
	Zn ancien	12,1	0,062	0,71	232
	Pb neuf	17	0,011	1,49	1930
	Pb ancien	92	0,010	0,51	16063
	Cu neuf	1,2	0,082	0,52	6
	Cu ancien	1,9	0,074	0,50	32
Champs	Zn neuf	8,7	0,032	0,65	702
	Anthra-Zn	6,0	0,045	0,58	247
	Zn ancien	11,2	0,233	0,24	667
	Pb neuf	30	0,0020	0,51	38022
	Pb ancien	0	0,0014	0,86	28091
	Cu neuf	0,9	0,032	0,65	55,1
	Cu ancien	1,2	0,061	0,46	81,9

On note que pour une même famille de matériau et un même site :

- les valeurs de Kdiss et alpha sont comparables, ce qui est cohérent puisque ces paramètres, liés au phénomène de dissolution ne dépendent que du site d'exposition et de leur réactivité face au phénomène de corrosion
- les valeurs de K_{acc} et M_{ini} varient selon le matériau au sein d'une même famille, en lien avec la sensibilité du matériau à la corrosion, les matériaux anciens présentant toujours des valeurs plus élevées de ces paramètres.

Pour le zinc ancien, les paramètres calculés sont plus atypiques au regard de ceux observés pour les autres matériaux en zinc, ce phénomène est probablement lié à l'historique d'exposition de ce matériau.

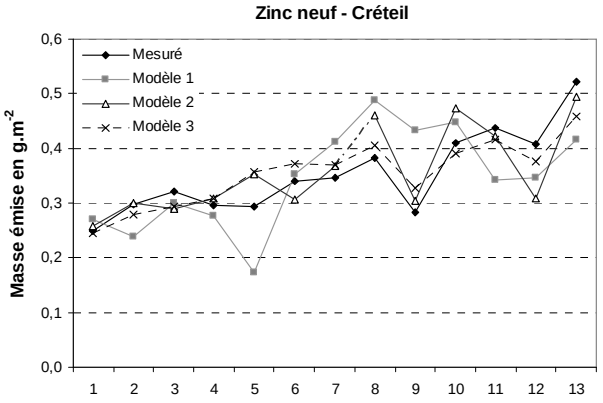
Pour tous les matériaux (à l'exception du plomb neuf), on observe que les matériaux sont plus sensibles à la corrosion à Créteil qu'à Champs (les valeurs de Kacc sont systématiquement supérieures à Créteil), mettant en évidence une influence du site d'exposition, même si les comparaisons des niveaux de pollution atmosphériques ne sont pas probantes et que les analyses de corrélation n'ont pas permis de mettre en évidence le rôle des niveaux de pollutions atmosphériques sur les émissions métalliques.

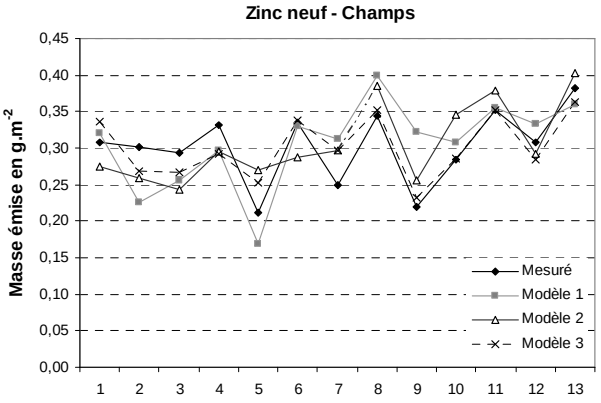
Enfin, les résultats du plomb, ainsi que les performances du modèle pour ce matériau sont très variables, ce qui peut s'expliquer par le fait que les phénomènes de ruissellement sont un peu différents pour ce matériau : en effet, le plomb est davantage entraîné par érosion que par dissolution.

Représentation graphique des résultats des 3 modèles pour la modélisation des variations inter-mensuelles

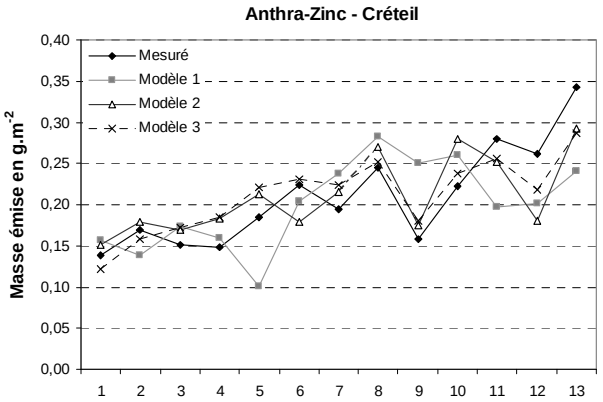
Les représentations graphiques des résultats obtenus pour les différents matériaux et modèles sont rapportées ci-après :

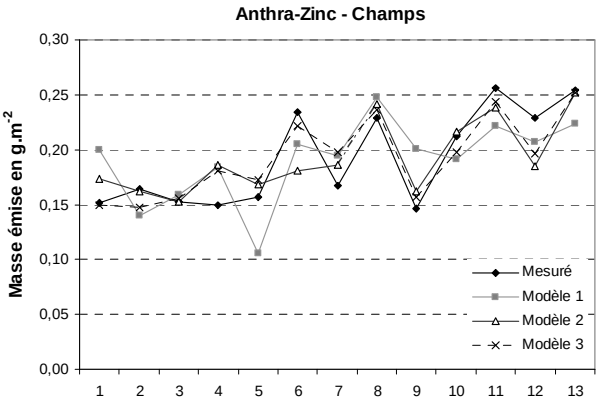
- Zinc neuf : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)



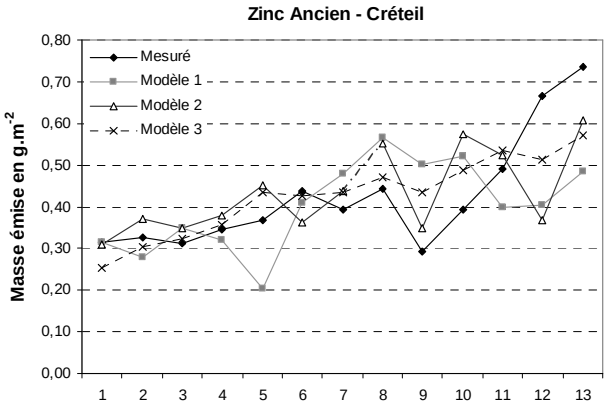


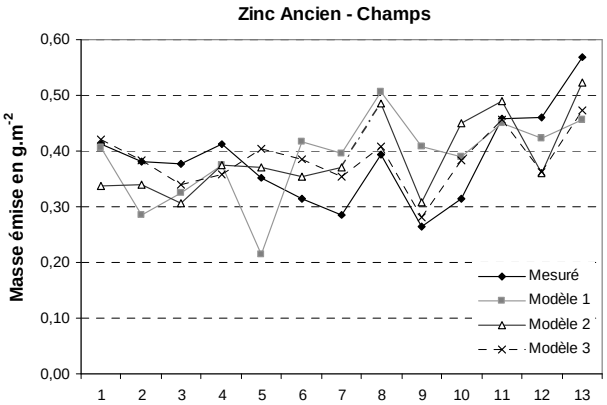
- Anthra-Zinc : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)



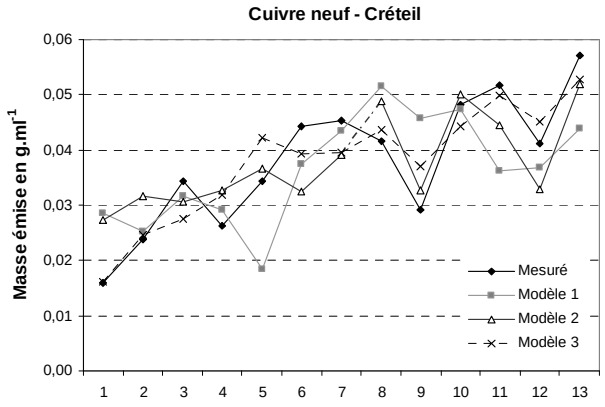


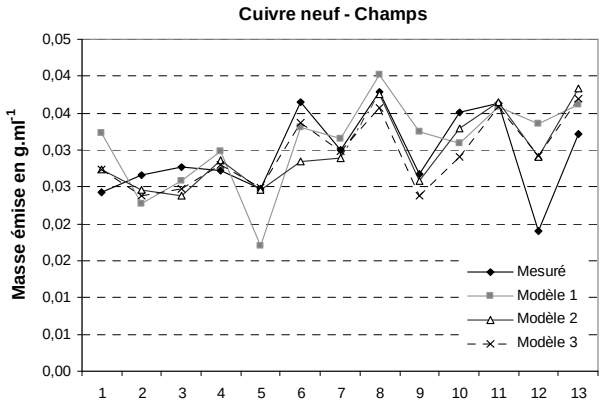
- Zinc ancien : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)



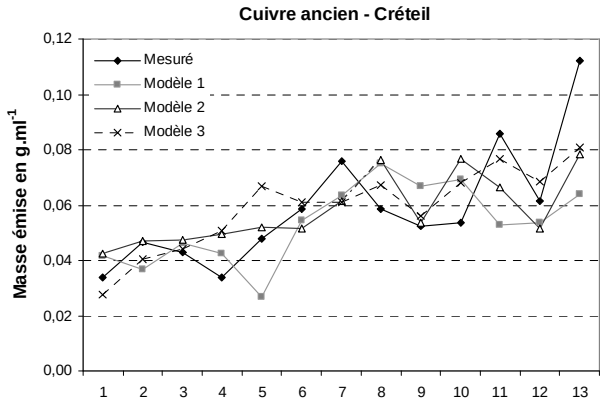


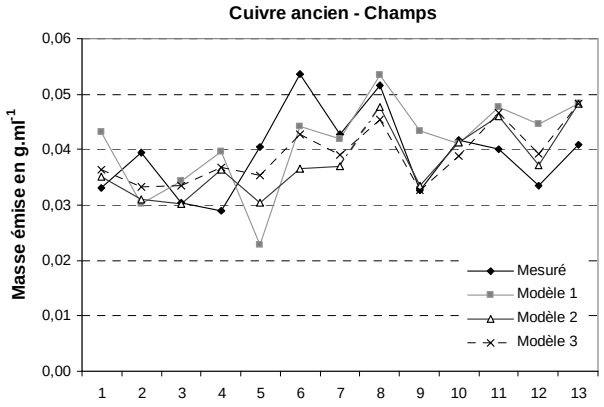
- Cuivre neuf : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)



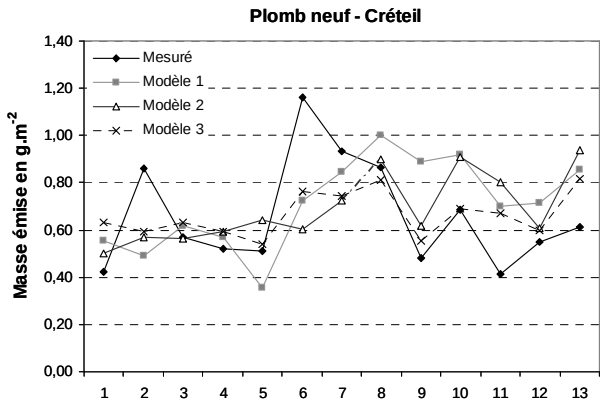


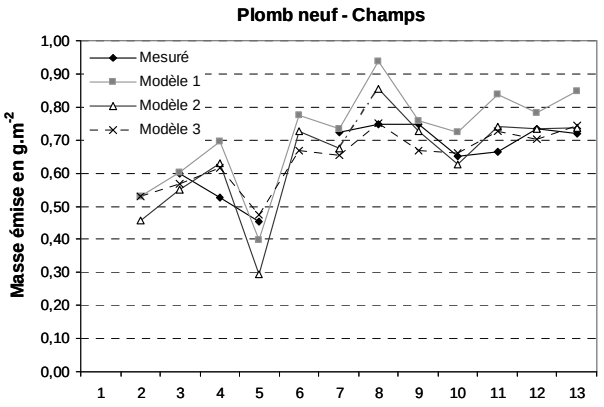
- Cuivre ancien : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)



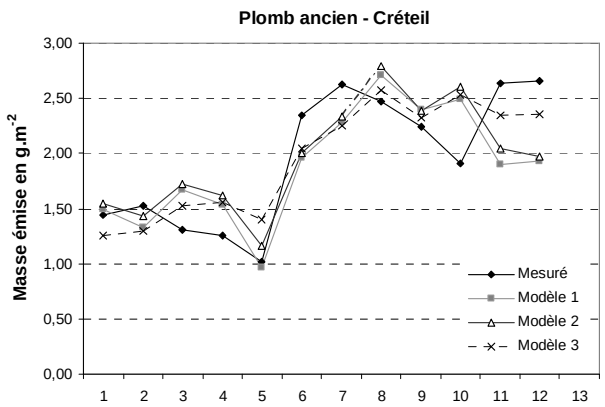


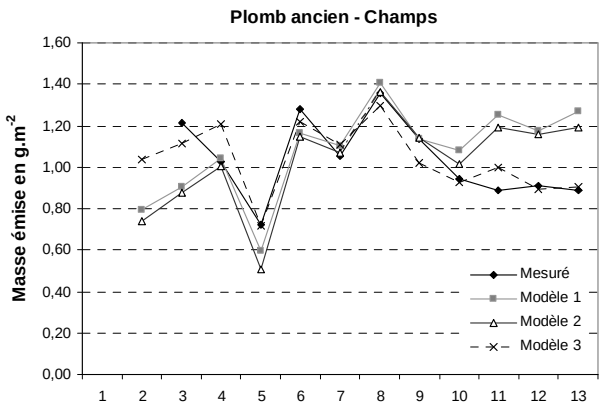
- Plomb neuf : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)





- Plomb ancien : modèles 1, 2 et 3 à Créteil (à gauche), et à Champs (à droite)





Annexe 12 : Communications et articles

Articles ayant faits l'objet de communications orales lors de colloques internationaux

- Typology of roofing materials and evaluation of their pollutant potential
  Pauline Robert, Marie-Christine Gromaire, Bernard De Gouvello, Ghassan Chebbo
  Novatech 2007, Juin 2007, Lyon, France.

- Metallic loads in roof runoff from zinc materials - Test beds scale in Paris
  P. Robert-Sainte, M.-C. Gromaire, B. de Gouvello, G. Chebbo
  DPUD 2007, Belo Horizonte, Brésil.

- Analysis of the parameters relevant for metal runoff estimation from zinc roofing – a test bed approach in Paris conurbation
  P. Robert–Sainte, M. C. Gromaire, B. de Gouvello, M. Saad and G. Chebbo
  ICC 2008, Las Vegas, Etats-Unis.

Article publié dans une revue internationale à comité de lecture

- Annual metallic flows in roof runoff from different materials: test bed scale in Paris Conurbation
  P. Robert–Sainte, M. C. Gromaire, B. de Gouvello, M. Saad and G. Chebbo
  Soumis à Environmental Science and Technology en Janvier 2009

Typologie des matériaux de couverture et évaluation de leur potentiel polluant

Typology of roofing materials and evaluation of their pollutant potential

Pauline Robert [1,2], Marie-Christine Gromaire [1], Bernard De Gouvello [2], Ghassan Chebbo [1,3]

1 : CEREVE (ENPC, ENGREF, UPVM), 6-8 avenue Blaise Pascal. Cité Descartes. Champs sur Marne. 77455 Marne la Vallée Cédex 2. France. robert@cereve.enpc.fr, gromaire@cereve.enpc.fr, chebbo@cereve.enpc.fr

2 : CSTB, 84 avenue Jean Jaurès. Champs sur Marne. 77447 Marne la Vallée Cédex 2. France. degouvello@cstb.fr

3 : Faculté de Génie, Université Libanaise, Route de l'Aéroport. Beyrouth. Liban.

RESUME

A Paris, les eaux de ruissellement de toitures ont été identifiées comme contribuant largement aux fortes concentrations en éléments traces métalliques (ETM) dans les rejets urbains de temps de pluie. L'évaluation des flux d'ETM issus des toitures est donc nécessaire, tant à l'échelle du toit lui-même qu'à l'échelle, plus large, de la zone d'aménagement ou du bassin versant. Nos travaux ont débuté par une typologie des toits de la région Île de France, tant concernant les matériaux que leur mise en œuvre. Il apparaît alors que tous les types de toits sont susceptibles de relarguer des ETM. Une première modélisation des flux métalliques à l'échelle du toit a été testée. Les résultats, bien qu'encourageants, mettent en évidence un manque de données concernant les mécanismes et taux de relargage pour de nombreux matériaux. A l'échelle du bassin versant, un travail s'appuyant sur des banques de données urbaines existantes et des photographies aériennes BD Ortho de l'IGN et utilisant un logiciel de classification d'image nous a donné des résultats prometteurs quant à la classification automatique des types de toits.

ABSTRACT

In Paris, roof runoff waters have been identified for having a role in the high metallic concentration levels in urban waters. An accurate evaluation of metallic flows from roofs is thus needed, first at the roof scale and then at the catchment scale. We have begun this work with a typology of roofing materials in Paris and suburbs: kind of materials and implementation rules. It appears that all types of roofs are likely to present metallic elements. Then, a first attempt for modelling corrosion induced metallic emissions in roof runoff has been realized. The results were promising but they have underlined a lack of data concerning metal-runoff processes and rates for different materials. At the catchment scale, we have worked on Geographic Information Systems tools (especially urban data banks and air photographs from the National Institute of Geography), with an image classification software, and the results on a small catchment area are very promising concerning the automatic classification of roofs.

MOTS CLES / KEYWORDS

Eaux de ruissellement de toiture; Flux métalliques; Métaux ; Outils SIG; Typologie des toits
GIS tools; Heavy Metals; Metallic flows; Roof runoff waters; Roofing typology

1 INTRODUCTION

Roofs are known for having an effect on the high metallic concentration levels in urban runoff waters. In central Paris, experiments revealed that metallic levels are largely higher in roof runoff waters than in streets or yards ones. For this urban context, it was established that this metallic flow was due to the atmospheric corrosion of metallic materials used for roofing and rainwater evacuation (Gromaire-Mertz et al, 1999).

Today, in the context of the European Water Directive (2000/60 CE), whose aim is to obtain a good ecological state of aquatic environments, it seems necessary to reduce the production of pollutants at their sources. Thus, major sources have to be identified and concerning metallic species, a better quantification of the emissions from roofs, in relation with the kind of material used is needed.

Indeed, a new research project called “TOITEAU” was started in 2005 by CEREVE and CSTB, with the financial support of Seine Normandy Water Agency. The objective of this project is to develop a methodology to estimate metallic flows from roofs at two different scales: the roof and the catchment.

In this paper, we will report a review of the work already realized in this way, and describe succinctly what we are presently working on.

2 ROOFING MATERIALS IN PARIS AND SUBURBS

2.1 Market research

Roofing materials are divided in two mains groups: non-metallic ones and metallic ones. The non-metallic roofing materials include slates, terracotta and concrete tiles, concrete corrugated sheets, bituminous surfacing sheets for flat roofs but also lighting sheets in PVC, PE, PC, whereas the metallic roofing materials are large sheets in steels, zinc, aluminium, copper or lead, and some metallic tiles.

In the case of Marais catchment (42 ha), which is quite representative of central historical Paris, the proportion of the different roofing materials have been estimated (Gromaire-Mertz et al. 2002) to 54% of the zinc roofs, 22% of slate roofs, 20% of tiles and about 4% of flat roofs. These proportions of materials differ from one quarter of Paris to another, considering the period of urbanization: we can find from 50 to 75% of zinc roofing in the historical centre of Paris to less than 15% in the outlying districts built in the 1950’s. It is important to notice that in central Paris, the situation is frozen due to architectural rules concerning historical monuments.

To evaluate market shares of materials in the rest of Paris conurbation, a market research of MSI Etude (France 2006), giving the number of m² sold in 2005 for each material, was used. In Table 1, we report data for “Île de France” (surface area of 50 to 80 km around Paris), and for France, in % of million m² sold in 2005, for construction and renovation.

Materials			Market share %		Total % (Île de France)
			France	Île de France	
Non-metallic materials		Terracotta tiles	44.9	42.4	54.3
		Concrete tiles	4.4	11.9	
		Natural slates	9.1	10.7	15.7
		Asbestos cement slates	3.5	5.0	
		Others	15.4	8.4	8.4
Metallic materials	Sheets	Steels	17.7	12.8	21.1
		Zinc	2.7	6.2	
		Aluminium	1.4	1.6	
		Copper	0.4	0.4	
		Lead	0.1	0.1	
		Metallic tiles	0.4	0.5	0.5

Table 1: roofing materials, market data from MSI Etude (France, 2006)

In our geographical context, tiles represent the principal material sold, with 54.3% of market share. Anyway, metallic sheets are largely present, with 21% of market share. The main metallic materials sold are in steels (12.8%), and zinc (6.2%).

The market of roofing materials is quite steady on the five last years. Île de France context appears to be somewhat different of the global situation in France. Indeed, if the main roofing elements sold are always tiles, the quantity of steel materials is about 30% lower in our context than in France, and on the contrary, zinc-based materials are about 2.5 times as represented as in France.

2.2 Typology of roofing techniques and materials

2.2.1 Methodology

On a roof, many elements can be in contact with rainwater: rake surface but also singular points (valleys, ridges,…) and rainwater evacuation elements (gutters, downspouts,…). All these elements and the usual materials used for them have to be identified and quantified in order to evaluate potential metal releases into the runoff waters.

In France, roofing techniques are described in details in reference documents (Documents Techniques Unifiés, DTU), addressed to professional roofers. Indeed, all roofing techniques are indexed, with the material they have to use and the way they have to implement it (DTU 40.1, 40.2, 40.3, 40.4, 40.5 and 43). All constructions are expected to respect these white papers. Thus, we have used these documents in order to evaluate surfaces of different metals used on each type of roof both for rake surface (including fixation elements) and singular elements (in m² per m² of rake surface for roofing material and fixation elements and in m² per linear meter for singular elements).

This analysis proved that all types of roofs, even in slates or in tiles, present many metallic elements, which could have a role in the metallic concentration level of runoff waters.

To give some examples:

- on slate roofs, eaves, valleys and ridges are in zinc; refraction points, ridges on walls and penetration elements (chimneys, roof window…) are in zinc and lead; and gutters and downspouts can be in zinc but also in copper,
- on tile roofs, all the tightness and evacuation elements are generally realized in zinc and lead.

The roof typology and the associated metal surfaces data tables established on the base of these white papers allows a quite good estimation of the metallic surface areas involved on a well-defined roof.

2.2.2 Examples

As an example, we will consider the block plan of a roof (figure 1), and we will imagine it either in tiles, or slates, or zinc, or lead, or aluminium or stainless steel. For each possibility, with the help of white papers, we have calculated the surface areas of Zn and Pb for each singular element of the roof.

On figure 1, the range of metallic surface areas is reported for the slate covered roof. In table 2, we report the length values of each singular element of our example roof.

Element	Ortho–Surface	Eave	Valley	Ridge	Chimney penetration
Length	185 m²	60 m	3.6 m	38 m	3 m

Table 2: length of singular elements of our example roof

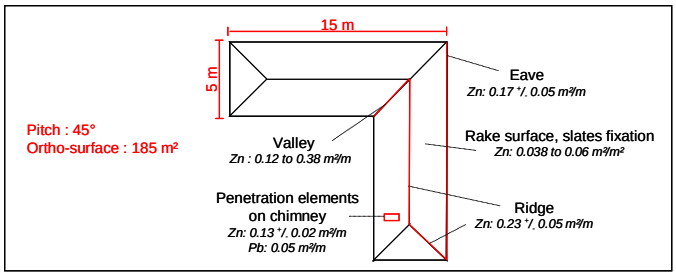


Figure 1: block plan of our example roof and metallic surface areas for the case of slate roofing

Table 3 summarizes the results of our estimations for zinc and lead surfaces, for the different materials we have chosen to study. For each value, we give a range with low, mean and high value.

We can notice that on tile roofs (which is the main material used for roofing in our geographical context), the surface area of zinc is important (about 10% of the surface area involved on the same roof covered with zinc). The surface area in lead is low, but on our example roof, we have only one chimney. It could be much more important in the presence of dormer windows, or others penetration elements.

Main material	**Material of singular points**	**Zinc areas (m²)**			**Lead areas (m²)**		
		low value	*mean value*	*high value*	*low value*	*mean value*	*high value*
Slates	Zinc and lead	21.8	***29.3***	36.8	0.1	***0.2***	0.3
Tiles	**Zinc and lead**	**23.6**	***26.7***	**29.9**	**0.1**	***0.15***	**0.2**
Zinc	Zinc	216.6	***275.3***	334.1	-	**-**	-
Lead	Lead and zinc	2.4	***3***	3.6	206.2	***212.9***	219.7

Table 3: Zn and Pb surface areas for different types of roofing

For aluminium and stainless steel roofs, singular elements are realized in the same material than the rake surface, in order to avoid some pits of corrosion at the interface between two metallic materials. Thus, the metallic areas involved are quite similar to those of the zinc roof but respectively in aluminium and in stainless steel.

3 ROOF SCALE: ATTEMPT FOR MODELLING CORROSION INDUCED METALLIC EMISSIONS IN ROOF RUNOFF

3.1 Idea and methodology

A model for the metallic roof runoff was developed, considering atmospheric conditions and roofs characteristics, based:

- on the typology of roofs and the quantification of metallic surface areas (1.2);
- on the Zn, Cu and Pb annual runoff rates found in the literature for atmospheric and pluviometric conditions similar to Paris (table 4). Cadmium emissions were estimated on the base on zinc ones, considering that cadmium is a zinc impurity (0.005% to 0.1% of Zn mass depending on production period, with an average of 0.05%)

If many studies concerning zinc and copper were found, only one was identified concerning lead and no one for the other materials behaviour (aluminium, steels…). Moreover, the literature reports much data concerning corrosion but few concerning

metal-runoff. These phenomena have to be distinguished: corrosion occurs at the interface between material and atmosphere whereas runoff occurs between patina and atmosphere. The value of runoff rate is a percentage of corrosion rate.

	Zinc			Copper		Lead
	Min.	Med.	Max.	Min.	Max.	1 value
Values (g. m^{-2} yr^{-1})	1.6	3.6	5.6	0.8	2	0.44
Reference	Odnevall Wallinder et al., 2004			Odnevall Wallinder et al., 1998		Schultze-Rettmer (1995)

Table 4: runoff rates given by literature

This model (one for each metal considered) was applied to the 11 roofs previously studied on Marais catchment (Gromaire-Mertz, 2001). These 11 roofs have been described in details, on the base of both on site inspections and cadastral plans.

The singular elements present on each roof and the materials used for it were defined from on site inspections. Based on the ground plan of the building, the map of the roof was designed with Autocad and the rake surface and the length of the different singular elements calculated. Areas of the different metals in contact with rainwater were then calculated using the typology data presented in 1.2 and annual runoff loads estimated.

Over the period 1996-1997, runoff waters from these 11 roofs had been sampled for 6 to 20 rain events and analysed for heavy metals. These experimental concentrations were extrapolated to an annual scale and compared to the results given by our model.

3.2 First results and conclusions

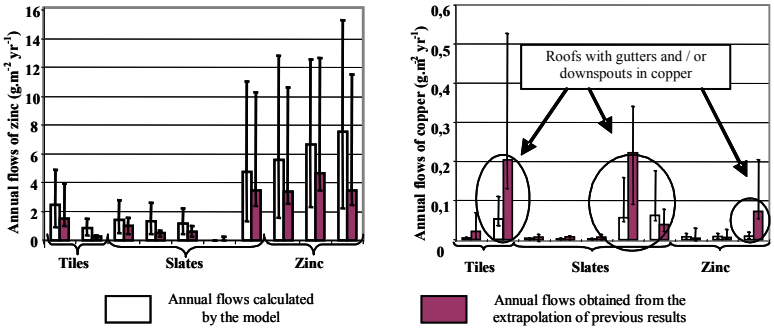


Figure 2: comparison of annual flows of zinc and copper calculated by the model on one hand and obtained by extrapolation of previous experimental results on the other hand.

Concerning zinc, the results of the two approaches were quite similar (figure 2): the model reproduces the variations from a roof to another. Nevertheless, we can notice that the median results obtained with the model are higher than those calculated from the experimental results (with a ratio of about 1.5), which probably means that zinc runoff rates given by the literature (table 4) have to be recalibrated for the case of Paris.

For copper, the results were more heterogeneous. In this case, the results given by the extrapolation of measured concentrations are higher than those given by the corrosion model (figure 2). The important differences observed for some roofs between the results of the two approaches can be explained by the fact that downspouts are in copper, and the corrosion model did not take into account the downspouts.

The results about cadmium were consistent but the ranges of the uncertainty are very high due to the lack of information about the production period of zinc present on our roofs, and consequently concerning the part of cadmium impurity in the materials.

Finally, the work about lead was not conclusive. The data given in literature are not detailed enough concerning lead runoff processes. It is necessary to realize specific experiments concerning lead behaviour in different atmospheric conditions.

This first approach for modelling metallic flows induced by roof runoff waters is promising. Anyway, it is clear that there is a real lack of information, especially concerning runoff rates of some materials, especially lead. Moreover, there are now many kinds of materials which are used as roofing materials (1.1) and the metallic species concerned by roof runoff are increasing every year.

4 CATCHMENT AREA SCALE: IMAGE CLASSIFICATION TOOLS

4.1 Needs and tools

The first need, in order to extrapolate our experimental data (at the test bed or roof scale) to the catchment area scale, is to evaluate ortho-surfaces of the different types of roofs. Thus, we have consulted urban data banks (cadastre), architects of “Bâtiments de France” and the French federation of buildings. These contacts showed that the information concerning the type of the roofing materials or the surfaces of different types of roofing materials on an urban district does not exist currently in urban data banks.

This is why, we have decided to focus our study on the characterization of roofs by using air photographs and classification software. By this way, we will not only determine ortho-surfaces of roofs but also identify roofing materials with their spectral signature.

After reviewing the different kinds of available images, we have decided to work with orthophotography (2004) from the French National Institute of Geography (IGN). These are air photographs, on which all the displacements due to land topography, axis of exposure or lens distortion have been corrected to obtain a photograph corresponding to a photographic map. These photographs have a resolution of 50 cm, and each pixel is defined by 3 channels (Red, Green, Blue or RGB).

An image classification software (Erdas Imagine) was used, which can treat classification, geographic information, land analysis, radar image…

To develop the method, we have chosen to work on the Marais catchment, for which we have many information and a good knowledge of the land use. Moreover, a manual estimation of roofs according to their materials has already been realized on this area in 1997.

4.2 Classification

Classification consists in an image segmentation in different groups, characterized by their spectral signature. In our case, we have defined 5 main groups: roofs in zinc, slates, tiles, flat roofs and others (streets, yards…). We have created standard signatures representative of each group. Signatures are defined by the mean value of pixel for each RGB canal.

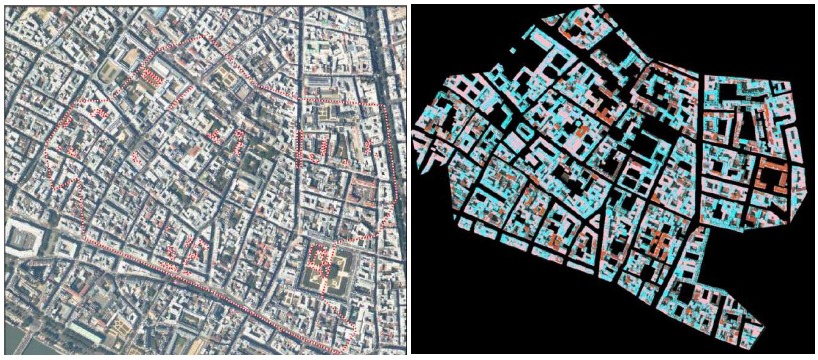
To quantify the results, statistics concerning percentages of points classed in each group in the area of interest are obtained, which allows the percentage of each type of roofing materials in this area to be estimated.

4.3 Image treatment and results

First of all, it is necessary to apply treatments to the raw image: definition of an area of interest (Marais catchment), application of a mask on the “non-roof” surfaces. This mask, which hides on the picture other urban surfaces than building, was constructed with the BD-Topo (IGN) which is a GIS topography database. First tests revealed the necessity to affine spectral signatures of materials. Indeed, the colour of materials depends of the age, the nature (terracotta tiles or concrete tiles), solar orientation…Thus, several

signatures classes were created for each group of roofing materials.

Figures 3 and 4 present the image before and after treatments (definition of the area of interest, mask on “non-roof” areas) and classification (analysis of each pixel, and ordering in the corresponding spectral signature group).



Figures 3 and 4: orthophotography of Marais catchment before and after treatments and classification - blue, red and pink colours represent respectively slates, tiles and zinc roofs.

Results obtained with this automatic classification (figure 4), have been compared to the results obtained by the manual classification of roofing materials (for which the appreciation of the operator was taken in account). Table 5 reports the percentages values of each group, for the two classification methods.

Classification	Erdas (%)	Manual (%)	Error (%)
Zinc	54.17	54.61	-0.82
Slates	18.10	21.96	-17.58
Tiles	23.50	19.74	19.03
Flat roofs	4.24	3.87	9.43

Table 5: classification results and differences between the two methods

The difference between the two methods is lower than 20%, which is a tolerable error for this study. Anyway, a complementary work, both on standard signatures definition, by delisting some neighbours spectral signatures which can occur errors in the repartition in the different groups; and on the application of low-pass filter to the image, has been able to reduce this error to less than 10%.

5 CONCLUSION, ONGOING WORK AND PERSPECTIVES

The TOITEAU project has begun in 2005, with the aim of developing a methodology for the estimation of annual metallic flows from roofs at two different scales.

At the roof scale, a typology of roofing materials and techniques has been realized, in order to estimate metallic surface areas on each type of roof. This typology, coupled with runoff rates data found in literature, was on the base of a metallic runoff model at the roof scale.

It appears that the typology established permits a good evaluation of metallic surface areas for a roof, for which geometrical data the kind of materials used are well-defined. However, if we only know the type of the roof, the evaluation of metal surfaces is more difficult. In the case of a tile roof for instance, different materials can be used for singular elements. Thus, we intend to develop a statistical approach, coupled with the realisation of a regional survey with professional roofers, in order to acquire a good knowledge of usual techniques.

The results of the runoff model were promising but they clearly highlighted a lack of information concerning annual runoff rates of some materials in the atmospheric conditions of Paris conurbation. Thus, an evaluation of runoff rates from different materials exposed during one year in the atmospheric context of Paris is underway, as part of the TOITEAU project. Two experimental test beds have been constructed, permitting the evaluation of runoff rates of five families of materials; 3 types of Zinc, 3 Steels, 2 Copper, 2 Lead and 2 Aluminium products. These materials are tested as roofing panels 1250 x 400 mm (area 0.5 m²) but also as gutters (0.4 m long), fixation and tightness elements. The experimental design takes care of atmospheric parameters (two different sites corresponding to different values of atmospheric contamination in SO_2, in the range of Paris context have been chosen), exposures conditions (the effect of inclination and exposure direction is considered) and aging of material (both new and old material are tested). All the runoff waters are collected about every month (depending on the frequency of rain events) in polyethylene containers, acidified with nitric acid and analysed with ICP-AES technology. Runoff collection started in November 2006 and will last till the end of 2007.

Metal-runoff results from the test beds will be calibrated and validated at the scale of the roof, based on runoff sampling, over the same period of time, on several real roofs. We will thus appreciate the scale effect between test-beds and real roofs: differences in the hydraulic flow conditions on the two scales but also specificity of the flow in the evacuation elements.

For the evaluation of cadmium impurity, major zinc producers have been contacted, in order to define more precisely the evolution of refining techniques of zinc and the consequences on the cadmium impurity; and we have also planned to realize investigations to precise the age distribution of zinc-based roofs in Paris and suburbs.

At the catchment scale, a first test of automatic classification of roofs was realized, giving very promising results. This classification method will be improved, by defining others classes of materials in relation with their colours (old zinc, pre-patinated zinc…), but also by testing others automatic methods. Moreover, an evaluation method of length of singular elements with air-photographs will be developed. Indeed, if these evaluations are quite easy for gutters and ridges, it appears to be more difficult concerning dormer windows, valleys or eaves, which are not taken into account by 3D reconstruction models of urban land use from air and satellite photographs.

Acknowledgements: The authors want to acknowledge the Seine Normandy Water Agency for the financial support, IGN for the technical help concerning classification work, CSTB technicians, Sébastien Morales and Claire-Canelle Martinelli for their work.

BIBLIOGRAPHIE

Gromaire M. C., Chebbo G. and Constant A. (2002). "Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris." Water, Science and Technology **45**(7): 113 - 122.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1999). "Characterisation of urban runoff pollution in Paris." Water, Science and Technology **39**(2): 1 - 8.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Saad M. and Chebbo G. (2001). "Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers." Water Research **35**(2): 521 - 533.

MSI Etude: "Le marché des matériaux de couverture de toits en France", Mars 2006.

Odnevall Wallinder I., Bertling S., and Leygraf C. (2004). "Environmental interaction of copper and zinc released from building materials as a result of atmospheric corrosion." Metall **58**(9): 557 - 560.

Odnevall Wallinder I., Verbiest P., He W. and Leygraf C. (1998). "The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials." Corrosion Science **40**(11): 1977 - 1982.

Schultze-Rettmer R. (1995). Lead roofing and rainwater. Düsseldorf, A scientific study commissioned by Bleiberatung.

Metallic loads in roof runoff from zinc materials - Test beds scale in Paris

P. Robert-Sainte [1, 2], M.-C. Gromaire [1], B. de Gouvello [1, 2], G. Chebbo [1, 3]

1 : CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.
2 : CSTB : 84, avenue Jean Jaurès, Champs sur Marne, 77447 Marne la Vallée Cedex 2, France.
3 : Faculté de Génie - Université Libanaise, Campus Hariri, Choueifat, Lebanon.

Corresponding author: robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
Others authors : gromaire@cereve.enpc.fr, bernard.degouvello@cereve.enpc.fr, chebbo@cereve.enpc.fr

Abstract

In Paris, roof runoff waters have been identified for having a role in the high metallic concentration levels in urban waters.

In order to evaluate runoff rates of different metallic species from different types of roofing materials, we have constructed experimental test beds, located on two sites.

We are here focused on zinc-based materials behaviour.

The aim is the estimation of metallic flows from the different roofing materials tested. This experimental work takes care of some different parameters like atmospheric conditions, age of material or kind of use of material. The exposition has begun in November 2006 and will be in progress up to the end of 2007.

The first results show many differences in the contamination levels of runoff waters both according to the materials and the location site. Runoff waters from the old zinc are significantly more contaminated than the others, probably due to the improvement of refining techniques of zinc ores during last decades; and runoff waters collected on the site presenting the most polluted atmosphere are more contaminated with metallic species than on the other site, maybe due to the importance of atmospheric deposition.

Key words : metallic flows; roof runoff waters; urban area; zinc

INTRODUCTION

Several research programs lead since the 1990's have shown the very high heavy metal contamination of runoff from metallic or partly metallic roofs (Förster 1996; Gromaire-Mertz et al., 1999). In central Paris especially, experiments conducted on a 42 ha catchment (Le Marais) have established that atmospheric corrosion of roofing materials could be a major source of zinc, cadmium, lead and copper during wet weather in Paris. Indeed, the results proved that:

- the heavy metal contamination of roof runoff is much higher than the contamination of street or yard runoff (respectively 4 times and 6 times higher for zinc) (Gromaire-Mertz 1998; Garnaud 1999; Chebbo et al., 2001),
- roof runoff contributes on average for 90% on the total heavy metal loads produced by runoff at the scale of the Marais catchment (Gromaire-Mertz et al., 2001),
- at the city-wide scale, about 40% of the surface of roofs is covered with rolled zinc, and this proportion is not likely to vary significantly in the next years, due to architectural rules (Gromaire et al., 2002).

Nevertheless, these results concern only few roofing materials and metallic elements. Moreover, it is necessary to identify which parts of roofs and which roofing materials are responsible of the metallic runoff. Yet, these knowledge are key-information for the estimation of metallic flows from roofing materials.

The TOITEAU project has begun in 2005, with the aim of developing a methodology for the estimation of annual metallic flows from roofs at two different scales (roof scale and catchment area scale).

Indeed, one objective of this project is the evaluation of annual metallic runoff rates, for the different roofing materials commonly used in Paris and suburbs in order to establish a prioritization of the runoff contamination risk considering the type of roof.

The objective of the work described in this paper is the evaluation of annual metallic runoff rates of different roofing materials commonly used in the urban context of Paris conurbation. In this paper, we will focus our attention on zinc-based materials behaviours.

METHODS

Test beds

In the context of TOITEAU project, two experimental test beds have been constructed, permitting the evaluation of runoff rates of five families of materials; 3 types of Zinc, 3 Steels, 2 Copper, 2 Lead and 2 Aluminium products. We will consider here only zinc materials.

These materials are tested as roofing panels 1250 x 400 mm (area 0.5 m²) but also as gutters (0.4 m long), fixation and tightness elements. The study is performed on panels with an inclination of 5° from horizon (figure 1).

The experimental design takes care of different parameters:

- Atmospheric conditions: two different sites corresponding to different kind of atmospheric contamination, in the range of Paris context have been chosen. The first experimental field is located in Créteil (urban and industrial site with many highways and industries, about 5km south-east of Paris). The second one is located in Champs-sur-Marne (semi-urban site, about 20km east of Paris).
- Exposures conditions: the effect of inclination and exposure direction is considered throw the results measured on two pyramids presenting inclinations of 45° and 75° from horizon.
- Age of material: both new and old materials are tested.

Figure 1: pictures of our experimental test bed (left to right: natural zinc panel, gutter, and pyramids)

Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

Zinc materials tested

Four types of zinc materials have been tested. Table 1 summarizes the characteristics of each material exposed, both concerning the location, the age and the kind of exposure.

Table 1: characteristics of exposed samples

Material type	Age of material (yr)	Previous location	Kind of exposure tested		
			Panel 5°	Gutter	Pyramids
Anthra Zinc	0	-	x	x	
Natural Zinc	0	-	x	x	x
	35	Rue Lecourbe, Paris (15th)	x		
	40	Rue Coquillère, Paris (1st)		x	

Sampling and analyses

Experiments have begun in November 2006 and are expected to produce results until December 2007.

All the runoff waters are collected about every month (according to pluviometric context) in polyethylene containers. The exact volume collected is obtained by weighing and comparison with pluviometry data.

In order to dissolve possible metal complexes formed on the walls of the container, all solution are acidified with nitric acid (HNO_3) before sampling. Two samples (100 mL each) are collected.

These samples are filtrated on 0.45µm porous cellulose acetate membrane, in order to eliminate particles which could cause damages on analyses equipment.

The metal content of each sample collected is determined using ICP-AES technology (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry). The results are obtained in µg/L for each element considered.

Element of interest

ICP-AES technology can analyse many elements simultaneously. In our case, about 20 elements (table 2) have been chosen, due to their detection in runoff waters sampled.

Table 2: elements studied

Analysed elements	Al	B	Ba	**Ca**	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	**K**
	Li	**Mg**	Mn	**Na**	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn	

Element in bore in the table are supposed to be issued of atmospheric deposition; the others may be washed off materials.

Atmospheric pollution

On each site, some passive samplers are used to determine the pollution level of three gases. NO_2, O_3 and SO_2 contamination levels are estimated. In fact, these gases are known for having an effect on material corrosion.

Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The experimental work has begun in November 2006. The results presented here concern only zinc based materials, for a period of 6 months, from December 2006 to May 2007.

General parameters

Pluviometry

Materials have been exposed during 184 days (from November, 28th 2006 to May, 30th 2007). From one site to another, pluviometry was approximately similar. Table 3 summarizes pluviometry data for each period of sampling.

Table 3: pluviometry data (in mm)

Sampling period	**Dec 06**	**Jan 07**	**Feb 07**	**Mar 07**	**Apr 07**	**May 07**	**Total**
Number of days	22	33	25	31	49	23	**184**
Créteil	45.4	40.2	50.5	46.5	29.3	59.5	**271.4**
Champs-sur-Marne	64	41	51	59	33.8	62.2	**311**

We can notice that pluviometry is more important in Champs-sur-Marne than in Créteil, for our exposure period.

Atmospheric pollution

Passive samplers have been used to estimate atmospheric pollution in nitrogen dioxide, sulphur dioxide and ozone on each site.

Table 4 summarizes the results already available. The others are still being analysed.

Table 4: atmospheric pollution (µg/m^3) (udl: under detection limit)

Sampling period	**Dec 06**			**Jan 07**			**Feb 07**			**Mar 07**			**Apr 07 May 07**
Pollutant	NO_2	SO_2	O_3	NO_2	SO_2	O_3	NO_2	SO_2	O_3	NO_2	SO_2	O_3	
Créteil	41.9	3.0	udl	32.7	2.7	27.5	41.2	4.9	28.8	27.7	3.2	50	Results non available yet
Champs-sur-Marne	31.3	2.3	udl	24.2	2.4	34	34.2	3.8	27.7	36.8	1.8	40.6	

It appears that the atmospheric pollution in NO_2, SO_2 and O_3 is quite higher on Créteil site than on Champs-sur-Marne site: about 25% higher for NO_2 and SO_2 (except in March for NO_2). The lows values for SO_2 contamination are coherent with the observations of the institute of air pollution in Paris which have notice an important SO_2 level reduction during the last decade.

This result was expected because Créteil is an urban and quite industrial site, and Champs-sur-Marne is more a rural or semi urban location.

Materials behaviour

All the results are expressed in mean daily flows (µg/m² day), or in global flows for the time of exposure (mg/m² 6 months): working with this expression of data permit a better comparison between sites, panels and configuration, than working with concentration data.

Indeed, surface areas, volume, and number of day for each exposure time are considered.

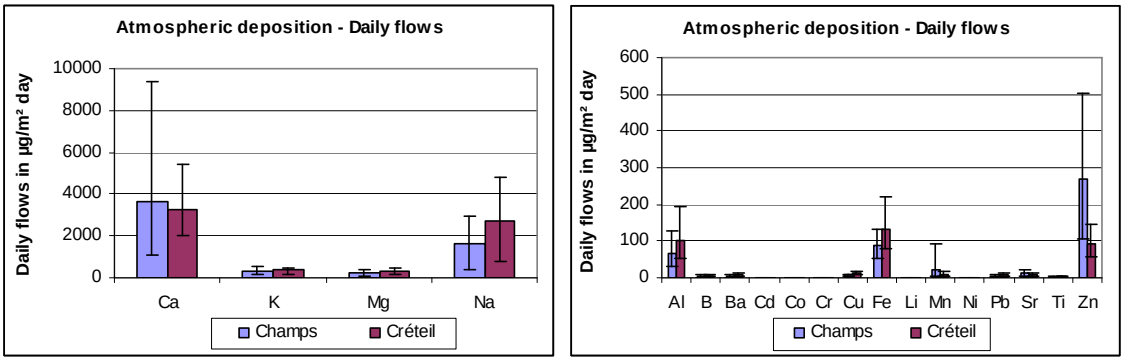
Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

Atmospheric deposition on materials

In order to evaluate the quantity of elements deposed on the panels by the atmosphere (both wet and dry deposition), panels in Plexiglas have been installed on each site.

The dimensions of these panels are the same than for the others. Thus, we will deduct the atmospheric deposition from the results obtained on our zinc panels.

Figures 1 and 2 show the daily atmospheric deposition on our panels (mean value for the exposure time).



Figures 1 and 2: atmospheric deposition flows (µg/m² day) (mean, minimum and maximum values)

We can notice (figure 1) that Ca, K, Mg and Na are deposed in very high quantities compared to the others elements. These quantities are homogeneous on each panel. Thus, these elements are probably stemmed from atmosphere only. They will not be considered anymore. Figure 2 highlights that aluminium, iron and zinc are deposed by atmosphere with quite important values of daily flows. Aluminium and iron are telluric elements, which are present in atmosphere due to erosion of soil. The presence of zinc can be explained by the industrial activities and motor vehicles traffic around our sites.

Daily depositions of elements are quite similar from one site to another, the values concerning Créteil seems to be higher than in Champs-sur-Marne. For zinc, the observation is different: we can explain this important zinc value by the fact that our panels are disposed on a duckboard support in galvanised steel. The combined effect of atmospheric corrosion and wind can have deposed zinc particles on the panels.

Comparison between zinc materials

Metallic flows from zinc materials are quite different from a material to another according to its age. Indeed zinc materials' composition has changed during last decades, especially concerning cadmium impurity. These differences are highlighted by the quantities of metallic species detected in our samples.

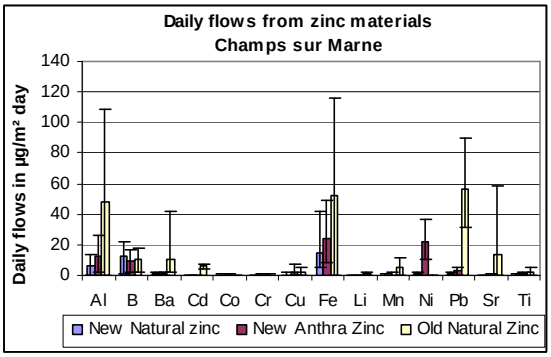
Figures 3 and 4 show mean daily flows of metallic species from our different kinds of zinc, on the two experimental sites. The case of zinc flows is treated apart from the others elements due to the very high level of flows (figure 5).

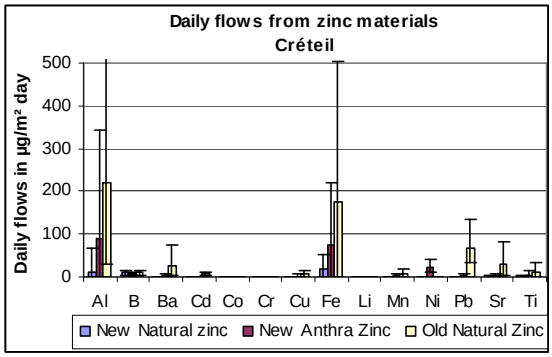
Runoff waters from our old natural zinc appear to contain many metallic species: zinc and cadmium, but also aluminium, chromium, copper, iron, manganese, lead, strontium, titan probably issued from corrosion products formed with the atmospheric deposition during the years of previous exposition.

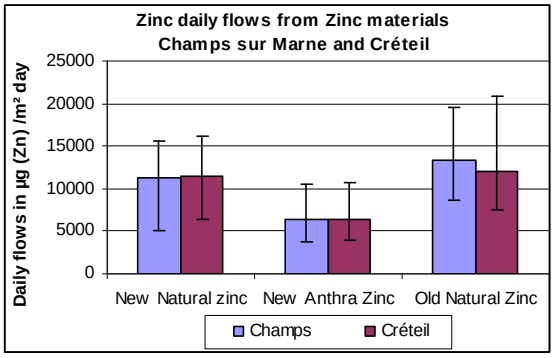
Metallic flows from the new natural zinc are important in zinc of course, but in least measure than flows from old natural zinc (from 12 to 15% lower). The flows of others species are lower (less than 10 µg/m² day).

Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

Concerning waters from anthra-zinc, the mean daily flow of zinc is lower than from the two others materials. Indeed, zinc flows are from 41 to 49 % lower than flows from new natural zinc and from 52 to 56 % lower than in flows from old natural zinc. According to the results of our analyses, it seems that anthra-zinc contains important level of nickel: this element is particularly present in runoff waters from this material. Flows of nickel in the runoff waters of others zinc materials tested are lower.





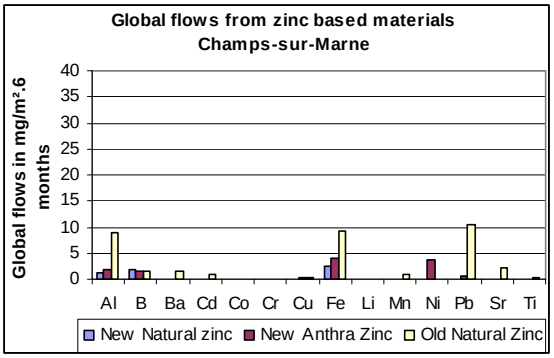


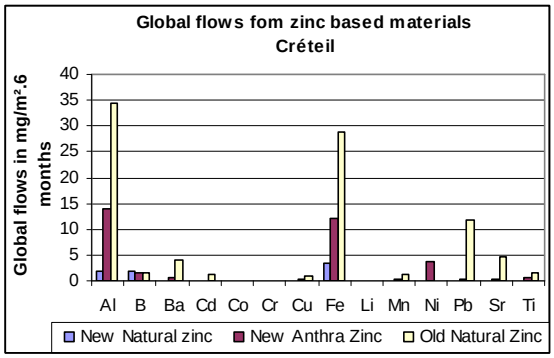
Figures 3, 4 and 5: daily flows from zinc materials (µg/m^2 day) (mean, minimum and maximum values)

Effect of exposition site

All the metallic flows are higher in Créteil than in Champs-sur-Marne, even the time scale considered. For example, flows of aluminium or iron are three times higher in Créteil.

Figures 3 and 4 show that at the day scale and figures 6 and 7 highlight this phenomenon for the 6 months of our experimentation.





Figures 6 and 7: global flows from zinc materials (mg/m^2.6 months)

We can notice that it could be in relation with the differences observed for atmospheric contamination levels.

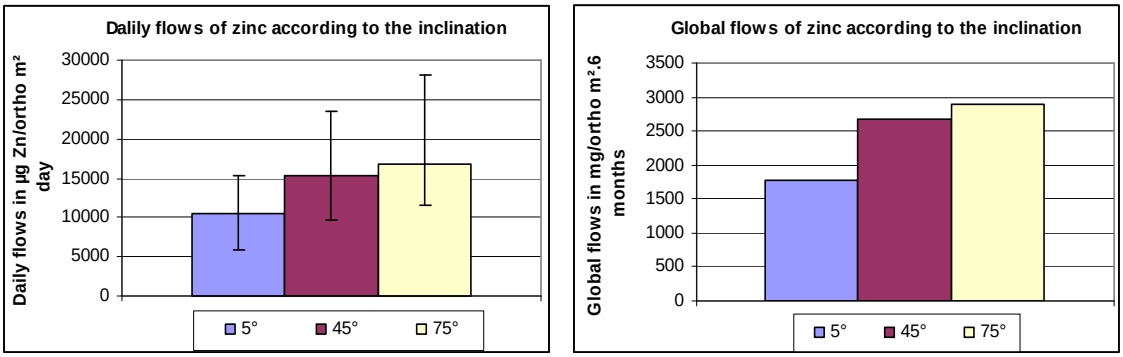
Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

For zinc, this phenomenon is not observed. Daily and global flows of zinc are quite similar for one site to another for the same material. At the scale of 6 months, the global flows are between 1g/m² for New Anthra-Zinc, to near 2.2 g/m² for Old Natural Zinc. The value for New Natural Zinc is around 1.8 g/m².

Effect of inclination

It appears that the flow of zinc is increased with the inclination of the panel, even if we considered the flow in relation with the ortho surface of the panel (which is the same from one test bed to another). Figures 8 and 9 highlight this observation.

It may be due to a contact time higher when the inclination increase. We can imagine also that the quantity of rain caught buy the panel is more important for more inclined test beds.



Figures 8 and 9: daily and global flows of zinc according to the inclination of panels

This aspect of our results will be developed by sampling runoff waters from real roofs.

CONCLUSIONS

The results of the first six months of our experimental work show many differences in the metallic flows measured both according to the materials and the location site.

Metallic flows from our old natural zinc are significantly more contaminated than the others, probably in relation with the improvement of refining techniques of zinc ores during last decades.

The effect of inclination has to be more largely explained through the realisation of sampling on real roofs.

PERSPECTIVES

The experimental work is still in progress up to the end of 2007. In order to complete our knowledge and to appreciate the effect of scale conversion, we will estimate metallic flows from some real roofs.

In parallel, we are working on image classification and GIS tools to estimate metallic flows from roofs at the catchment area scale.

Acknowledgements: the authors want to acknowledge the Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), the Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) and the Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN) for their financial support.

Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

REFERENCES

Chebbo G., Gromaire M. C., Ahyerre M. and Garnaud S. (2001). "Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the Marais experimental catchment in Paris." Urban Water(3): 3 - 15.

Förster J. (1996). Heavy metal and ion pollution patterns in roof runoff. 7th International Conference on Urban Storm Drainage, Hanover, Germany.

Garnaud S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 396 p.

Gromaire M. C., Chebbo G. and Constant A. (2002). "Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris." Water, Science and Technology **45**(7): 113 - 122.

Gromaire-Mertz M. C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines. Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées**:** 506p (+ annexes).

Gromaire-Mertz M. C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1999). "Characterisation of urban runoff pollution in Paris." Water, Science and Technology **39**(2): 1 - 8.

Gromaire-Mertz M. C., Garnaud S., Saad M. and Chebbo G.(2001). "Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers." Water Research **35**(2): 521 - 533.

Corresponding author: P. Robert-Sainte, robert@cereve.enpc.fr, tel: +33 (0) 1 64 15 36 30, fax: +33 (0) 1 64 15 37 64.
CEREVE – ENPC : 6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77455 Marne la Vallée Cedex 2, France.

ANALYSIS OF THE PARAMETERS RELEVANT FOR METAL RUNOFF ESTIMATION FROM ZINC ROOFING
-
A TEST BED APPROACH IN PARIS CONURBATION

P. Robert–Sainte, M. C. Gromaire, M. Saad and G. Chebbo
Université Paris-Est, CEREVE, UMR-MA102 – AgroParisTech.
6, 8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs-sur-Marne
77455 Marne la Vallée Cedex 2, France
robert@cereve.enpc.fr

B. de Gouvello
Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
84 avenue Jean Jaurès, Champs-sur-Marne
77447 Marne la Vallée Cedex 2, France

ABSTRACT

Roofing materials are known to be a significant source of urban runoff metallic contamination. In order to quantify annual runoff rates involved, three types of zinc have been tested during one year in two different atmospheric environments within Paris conurbation.

Fourteen metallic species have been analysed in runoff waters, highlighting different profiles of contamination according to the material. Concerning zinc emissions, annual runoff rates evaluated are 3.8, 4.1 and 2.2 g $Zn.m^{-2}$ yr^{-1}, respectively for new natural zinc, old natural zinc and new Anthra zinc.

Variations of monthly zinc runoff rates from one sampling period to another appeared to be strongly correlated to the rain depth but not to atmospheric parameters. Zinc runoff rates were not observed to decrease over the exposure time.

Three attempts of zinc runoff loads modelling were realized, showing that a model taking in account exposure duration, corresponding rainfall and a parameter considering previous exposure period can give satisfactory results, for different successive exposure periods.

Keywords: runoff rates, roofing materials, atmospheric corrosion, zinc.

INTRODUCTION

Zinc-based materials are largely used in urban areas, especially for infrastructure, such as furniture or siding and roofing for buildings. Exposed to atmospheric conditions (environmental pollutants, relative humidity, rain events…), these materials are progressively corroded. During a rain event, a part of the corrosion products formed at their surface will be retained, and the other part will be released and washed off. Several research programs lead since the 1990's have shown the very high trace metal contamination of runoff from metallic or partly metallic roofs [1, 2]

Experiments conducted on a 42 ha catchment in Paris (France) have established that atmospheric corrosion of roofing materials could be a major source of zinc, cadmium, lead and copper during wet weather [3]. In central Paris, about 40% of the total roof area is covered with rolled zinc. This proportion is not likely to vary significantly in the next years, due to architectural rules concerning the protection of historical monuments and their environment [4]. The potential impact on the receiving environments of urban runoff is high.

Several researches on speciation of metals from roofing materials have been carried out, showing that zinc emissions are mainly in the labile form [5], which is very bioavailable and therefore harmful to aquatic organisms (both animals and plants).

Thus, in the actual context of the European Water Framework Directive (2000/60 CE), whose aim is to obtain a good ecological state of aquatic environments, it seems necessary to reduce the production of pollutants at their sources. This implies to identify sources and to quantify emissions.

Concerning metallic emissions from roofs, many studies have been done concerning building materials behaviour towards corrosion. Only few research programs are specifically concerned with runoff processes. Literature reports some annual runoff rates values, especially for zinc and copper, measured during a field exposure program in Sweden [6], or in Switzerland [7]. Some others aspects of these programs highlight the effect of various parameters such as atmospheric level in SO_2 [8, 9], inclination or orientation towards prevailing wind [10].

Nevertheless, no study has been carried out in Paris context, and the transposition of results obtained in others environmental contexts appeared to be difficult. The same way, no study has considered large spectrum of metallic species issued from materials, and all studies have been carried out on little samples of materials. Thus, TOITEAU project has begun in 2005, with the aim of developing a methodology for the estimation of annual metallic flows from roofs at the catchment area scale. Indeed, the first objective of this program is the evaluation of annual runoff rates for different roofing materials commonly used in Paris conurbation, in order to establish a prioritization of the runoff contamination risk considering the type of roof. The second objective is the transposition of results obtained to larger spatial scales, using roof surface areas data obtained form air photographs and image classification software.

This paper will be focused on zinc materials and aimed to provide quantitative runoff rates from three types of zinc, for a large variety of metallic species, in two different atmospheric contexts characteristics of Paris conurbation. Evolutions between sampling periods, as well as importance of different exposure parameters will also be discussed.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The experimental procedure was based on the exposure of test beds. Whereas traditional approaches follow the exposure conditions imposed by normalized corrosion study, the exposure conditions used in this work are quite unusual for annual runoff rates estimation. Indeed, the aim of the research program is to extrapolate results at higher scales (catchment area). At this scale, effects of orientation and slopes are smoothed (there are roofs of different slopes, facing in all directions). To avoid having to consider the effect of orientation (which appears to be more important than inclination according to literature) and

considering that air photographs used thereafter will provide only projected view of roofs surface areas, test beds were little inclined (5 ° from horizon).

Exposure sites

The field exposure (from December 2006 to January 2008) was performed in two different places, in order to measure runoff rates in different atmospheric contexts, representative of Paris conurbation.
The first test bed was installed on a flat roof on the top of a building of the University of Créteil (urban site with relatively high traffic intensity on surrounding highways, about 5 km south-east of Paris), the second one was located on a building of the CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) site, in Champs-sur-Marne (peri-urban site, about 20 km east of Paris).
Each exposure site is equipped for pluviometry (rain gauge bucket) and atmospheric composition in NO_2, SO_2 and O_3 (passive samplers commercialized by IVL Swedish Environmental Research Institute) monitoring. In addition, in order to estimate the background amount of trace metals from rain and dry deposition, two Plexiglas panels were used as blanks.

Test beds

The experimental approach was based on the exposure of test beds in three different zinc materials: new natural zinc, old natural zinc and new anthra-zinc.

1: New Zinc is a ZnCuTi alloy (Ti: 0.06 to 0.2 wt%; Cu: 0.08 to 1.0 wt%, Al: 0.015 wt%), commercialized by VM Zinc.

2: Old Zinc is about 40 years old and was previously exposed in Paris (15^{th} arrondissement).

3: New Anthra Zinc is a ZnCuTi alloy with a surface treatment with $Zn_3(PO_4)_2$, thickness 4.7 ± 0.3 µm, commercialized by VM Zinc.

The panels exposed were rectangular, and presented a projected area of 0.5 m² (1250 x 400 mm). They were performed on frames inclined from 5° from horizon and facing south-east (both of exposure site have the same orientation).

FIGURE 1 - New natural zinc. Créteil.

FIGURE 2 - Old zinc. Champs-sur-Marne.

FIGURE 3 - New anthra zinc. Créteil.

Runoff waters collection and runoff rates evaluation

All runoff waters were collected in containers which were changed approximately once a month (in relation with the amount of precipitation during each period). The field exposure was performed over more than 14 months, divided in 13 sampling periods (figure 4).

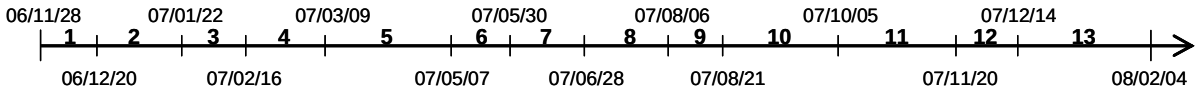


FIGURE 4 – Exposure period: 13 sampling periods, during 14 months

Because of the speciation of metallic species issued from roofs (mainly in labile form [5]), the mineralization of samples not appears to be necessary and the only acid-soluble fraction was evaluated.

Thus, the content of containers were acidified to pH 1 with HNO_3 to dissolve metal complexes possibly formed on the walls and in the container and two samples (100 mL each) were collected for each test bed after a homogenization step.

Samples were filtrated on 0.45 µm membrane in cellulose acetate in order to remove particles.

Metallic concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Varian Vista MPX), 14 metallic species were considered.

Concentrations measured on Plexiglas panels are deducted from other test benches, in order to consider concentrations due to metallic materials only, without atmospheric inputs.

Finally, runoff rates for each sampling period were calculated from concentration values by considering precipitation amount and time of exposure. Annual runoff rates were evaluated by compiling data of each period.

RESULTS AND DISCUSSION

Annual runoff rates from exposed materials

To homogenize and compare the results of this work with others data given in literature, all runoff rates are given at the time scale of the year.

Environmental parameters. Mean annual rainfall quantities and other mean annual environmental data measured (gaseous NO_2, SO_2 and O_3) are reported in table 1 for the two exposure sites. Values concerning central Paris are reported for comparison.

TABLE 1
ANNUAL ENVIRONMENTAL PARAMETERS DATA

	Rainfall (mm)	**NO_2** ($\mu g.m^{-3}$)	**SO_2** ($\mu g.m^{-3}$)	**O_3** $\mu g.m^{-3}$)
Créteil	638	34,8	3,0	36,1
Champs	656	25,1	2,0	39,7
Paris	*688*[*]	*38*[**]	*4*[**]	*33*[**]

[*]: Paris – Montsouris weather station data.
[**]: Mean values from respectively 5, 4 and 3 urban monitoring stations – AirParif (Paris air quality Institute) data.

The amount of rain in Paris in 2007 is 6% higher than the annual mean value of the thirty last years (650 mm). Level of SO_2 is low, especially in Champs (2 $\mu g.\ m^{-3}$). The two sites not appear to be as different from one another in terms of air contamination as it was anticipated a priori. This is due to constant efforts made to improve air quality. Especially, the level of SO_2 has been in constant decrease for about 15 years: in 1994, this level was 14 $\mu g.m^{-3}$ in Paris (AirParif data), whereas it is about 4 $\mu g.\ m^{-3}$ in 2007.

Metal emissions from zinc materials. Differences between emission profiles depending on the material are quite important, both for the number of metallic species detected and the level of runoff rates measured. Table 2 presents complete quantitative results, with annual runoff rates values measured on the two exposure sites. For each zinc material (lines 1, 2 and 3), metallic species which appear in the

initial alloy composition are highlighted in bold.

Levels of emissions from materials are higher in Créteil, highlighting more favourable conditions to atmospheric corrosion on this site, in link with local environment: quite important atmospheric inputs, rain acidity (pH from 4.8 to 5.9 according to the exposure period).

TABLE 2
ANNUAL RUNOFF RATES MEASURED ON PANELS IN *mg. m^{-2} yr^{-1}* (1ST LINE: CRETEIL, 2ND LINE: CHAMPS), ATMOSPHERIC INPUTS (1) DEDUCTED

Panel code*	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
1	**4.6**	0.4	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	**0.2**	**3868**
	4.6	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	**0.1**	**3299**
2	**35.5**	3.7	**2.0**	-	-	**1.6**	0.1	1.3	-	19.1	3.9	**1.6**	**4517**
	12.0	1.3	**1.5**	-	-	**0.9**	0.1	0.6	-	15.8	1.8	**0.5**	**4145**
3	**15.0**	0.7	-	-	-	-	-	-	6.0	0.7	-	**0.6**	**2295**
	4.3	0.1	-	-	-	-	-	-	5.5	0.6	-	**0.2**	**2105**

**: Panel code. 1 = new zinc, 2 = old zinc, 3 = anthra zinc*

Old zinc released more metallic species, in larger quantity. To explain this phenomenon, both initial composition of alloy and previous exposure conditions have to be considered.
Thus, the initial purity of old zinc (40 years old) was worse than for the new material tested: for example, it is known that before the 80's, zinc alloys contained a high cadmium impurity. This can explain that old material runoff contains some cadmium.
Wider profiles of emissions compared to new materials are probably due to the accumulation of metallic elements in the patina during the 40 years of previous exposure. These elements can have been brought with atmospheric or local inputs and fixed in corrosion products, and then released gradually. For example, the high level of lead measured can result from the fixation of atmospheric lead, present in large quantity during last decades due to leaded gasoline use.

Comparing new zinc and anthra zinc, it appears that prepatinated material tends to release quite larger quantity of Pb and Ti (refer to table 2 to compare values of runoff rates), but the main difference to notice is the emission of nickel by anthra zinc. It seems that this element is used in the process of coating. The presence of this element in significant amount (6.0 mg.m^{-2} yr^{-1}) is harmful because nickel appears in the list of priority pollutants of the European framework directive on water.

Considering emissions of Zinc, annual runoff rates vary between 2.1 and 4.5 g.m^{-2} yr^{-1} according to the exposure site and the material (table 2). Considering new materials (new standard zinc and anthra zinc), it appears that surface treatment using $Zn_3(PO_4)_2$ on anthra zinc permit a reduction of about 40% on zinc runoff rates in comparison with new zinc non-coated material. An effect of the age of the material is also sensitive, with zinc runoff rates reduced for 15 to 20% between old and new zinc, respectively in Créteil and Champs.

Zinc runoff rates: comparison with literature. In order to confront results obtained in this study to results describe in other contexts, some comparative data have been collected in literature for similar atmospheric conditions (especially concerning SO_2, NO_2 and O_3 levels) and reported in table 3.

Considering the first part of the table, in which runoff results are expressed per square meter of material used (noted *Runoff rate $S_{mat.}$*), it appears that values measured in this study are similar than those obtained in Switzerland, but clearly higher than values reported in Stockholm. Anyway, it is important to underline that conditions of inclinations and orientations are different ($\theta = 45°$ for literature value, $\theta = 5°$ in this study) and this could have an impact on runoff rates evaluated.

To assess this impact and because the final aim of this study is an extrapolation of metal runoff at higher spatial scales, based on air photographs which provides only a projected view of roof surface areas: all the runoff rates values have been calculated considering projected area (table 3, second part). This last

runoff rate is noted *Runoff rate $S_{proj.}$*.

TABLE 3
COMPARISON WITH LITERATURE DATA: ZINC ANNUAL RUNOFF RATES IN *g. m^{-2} yr^{-1}*

Site and reference	Créteil	Champs	Stockholm	Lägern	Payerne	Créteil	Champs	Stockholm	Lägern	Payerne
	France This study		Sweden [11]	Switzerland [7]		France This study		Sweden [11]	Switzerland [7]	
	Runoff rate $S_{mat.}$					*Runoff rate $S_{proj.}$*				
New Zinc	3.9	3.3	2.3	3.5	3.9	3.9	3.3	3.3	5.0	5.5
Old Zinc	4.5	4.1	3.1	-	-	4.5	4.2	4.9	-	-
Ant. Zinc	2.3	2.1	1.3	-	-	2.3	2.1	1.8	-	-

This calculation was made considering that, for an inclination of θ from the horizon:

$$Runoff\ Rate\ S_{proj.}(\theta) = \frac{Runoff\ Rate\ S_{mat.}(\theta)}{\cos(\theta)} \quad (1)$$

In literature [10], different values of θ have been tested and (2) was established:

$$Runoff\ Rate\ S_{mat.}(\theta) = Runoff\ Rate\ S_{mat.}(45) \times \frac{\cos(\theta)}{\cos(45)} \quad (2)$$

If combined with (1), (2) becomes (3), which would means that *Runoff rate $S_{proj.}$* does not depend on the inclination of the panel but only on the surface of its projected area.

$$Runoff\ Rate\ S_{proj.}(\theta) = Runoff\ Rate\ S_{proj.}(45) \quad (3)$$

Runoff rate $S_{proj.}$ values are comparable for this study and results obtained in Stockholm (for the three types of materials), but values obtained in Switzerland appear to be higher than those of this work. There are probably others important parameters which can have an effect on runoff rates.

Zinc runoff rates: influence of atmospheric composition. Atmospheric composition is known to be important for corrosion and runoff rates evaluation. In this study, levels of SO_2, NO_2 and O_3 have been evaluated, in order to evaluate this effect (table 1).

Concerning the effect of SO_2 level, literature reports a strong correlation between this parameter and zinc runoff rates from new zinc and anthra zinc [9, 12].

To evaluate the transposition of these relations to this study, theoretical runoff rates were evaluated using relations established in literature [12] and compared with the experimental runoff rates (table 4). Estimated annual runoff rates are lower than experimental values (for about 50%).

TABLE 4
COMPARISON OF EXPERIMENTAL ANNUAL RUNOFF RATES WITH RESULTS ESTIMATED ACCORDING TO SO_2 LEVEL.

		Créteil	Champs
SO_2 level (µg.m^{-3})		3.0	2.0
Experimental annual runoff rates (g.m^{-2} yr^{-1})	New zinc	3.9	3.3
	Anthra zinc	2.3	2.1
Estimated annual runoff rates (g.m^{-2} yr^{-1})	New zinc	1.8	1.7
	Anthra zinc	1.3	1.2

To understand this observation, runoff rates obtained in this study (for new zinc) have been represented

(Runoff rate vs SO_2 level) with all data (obtained in Sweden and Belgium) at the origin of the correlation [9]. Data obtained in Switzerland [7] were also represented. To be coherent with previous discussion, all runoff rates represented are *Runoff rate* $S_{proj.}$ values (figure 5).

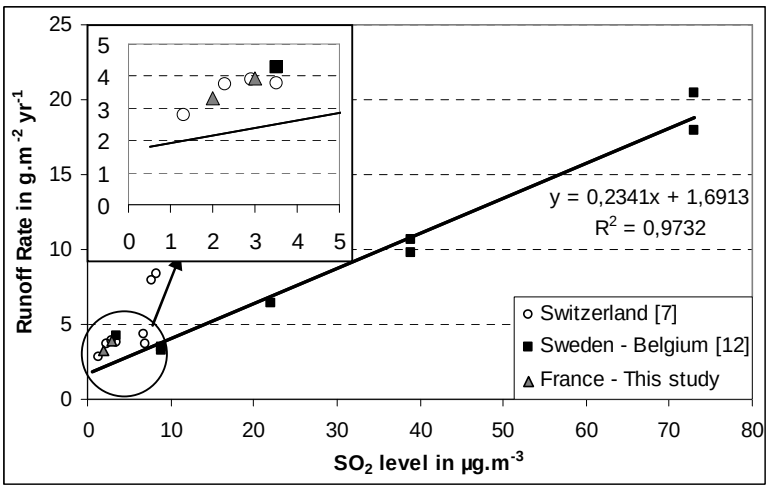


FIGURE 5 – Runoff rates versus SO_2 levels

It clearly appears that for low values of SO_2, the correlation minimizes runoff rates for a factor of about two: the phenomenon is noticed for all values. This can explain the differences highlighted in table 5. SO_2 seems not to be the main relevant factor when it reaches too low values.

In this study, the importance of contamination levels of other air pollutants has been studied but no tangible correlation between runoff rates and levels of NO_2 and O_3 has been established.

Evolutions of zinc runoff rates between sampling periods.

To lighten this part, only the results obtained in Créteil will be presented.
Moreover, this part will concern only new materials: for old zinc, many parameters associated with the previous exhibition must have a significant importance.

Identification of relevant parameters. The accumulated amount of zinc runoff (in $g.m^{-2}$) increases linearly with exposure time (figure 6, left); slopes are different, in conjunction with the sensitivity of material to corrosion and the amount of corrosion products available. The same way, the accumulated amount of zinc runoff is strongly correlated to accumulated rainfall quantity (figure 6, right).

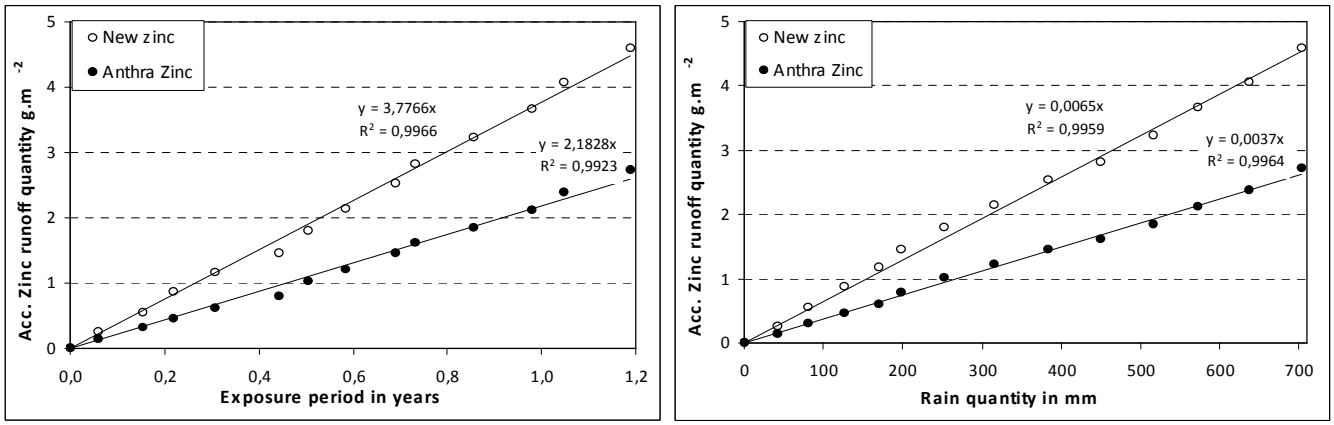


FIGURE 6 - Accumulated amount of zinc runoff for the three materials according to exposure period (left) and to accumulated rainfall (right). Créteil.

Figure 7 – showing the variation of zinc runoff rates from different materials and corresponding rain

quantity for each of the 13 sampling periods – clearly displays that runoff rates vary significantly from one period to another (from 2.1 to 6.9 $g.m^{-2}$ yr^{-1} for New Zinc). Thus, zinc runoff rate appears to be relatively inconstant in time during the first year of exposure, despite what is reported in literature, where it is shown that zinc runoff rate is initially high and decreases during the first 15 weeks of exposure to become relatively constant thereafter.

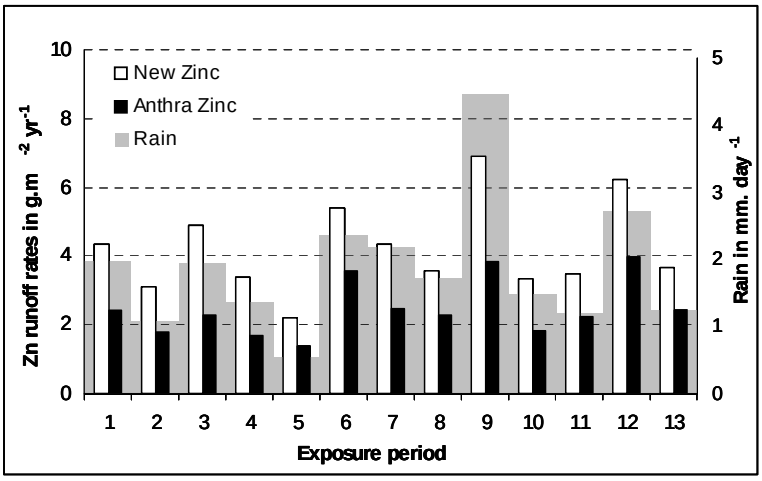


FIGURE 7 – Zinc runoff rates from materials tested and rain quantities for all sampling periods during the 14 months of exposure. Créteil.

It appears that the 2 materials exhibit similar variations according to sampling period considered, and that rain quantity also shows the same profile of evolution. To verify the correlation between runoff rates and rainfall, figure 8 reports, for each sampling period, runoff rates versus rainfall rates for both materials.

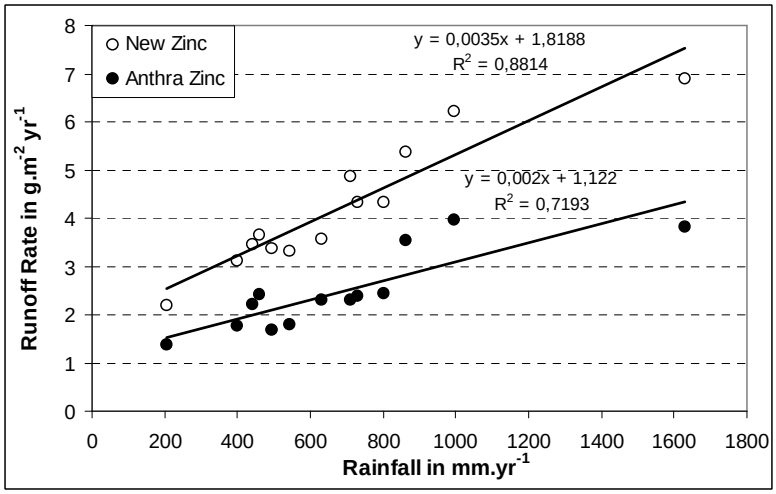


FIGURE 8 – Zinc runoff rates from materials versus Rainfall rates for each sampling period. Créteil.

The correlation between zinc runoff rates for each period and corresponding rainfall rate is globally good, excepted for some points which are scattered around the regression lines.

These variations are probably due to different parameters such as dry-weather duration before events (first-flush phenomenon), rain intensity, etc. Others correlations between runoff rates and these possibly relevant parameters were searched (rain intensity, wet-weather time, dry-weather time and atmospheric pollutants), but none has given significant results.

In fact, relation between runoff rates and rainfall rates depends of the quantity of available products at the surface of materials: this quantity is function of both exposure duration and previous events, it is low after

a rain event, and high after a dry period. This is highlighted by the experimental points around 6 $g.m^{-2}$ yr^{-1} for new zinc and around 4 $g.m^{-2}$ yr^{-1} for Anthra Zinc, which correspond respectively to period 6 and 9, following quite dry periods (an important quantity of products is available and washed off).

Modelling. Considering previous results, it seems possible to extrapolate runoff laods evaluated to others exposure periods with rainfall quantity values and/or exposure times.

Three attempts of modelling were done. Runoff loads (M_{runoff}) are evaluated in g. m^{-2}, for each of the 13 sampling periods.

Model 1 (4) is based on the regression between accumulated zinc runoff quantity and accumulated rain quantity established in figure 6 (right).

$$M_{runoff}\left(g.m^{-2}\right) = K_1 \times H_{rain}\ (mm) \qquad (4)$$

with K_1 = 0.0065 for New Zinc
K_1 = 0.0037 for Anthra Zinc

Model 2 (5) considers that mass of zinc released is function of exposure time and rainfall. It is based on the regression established in figure 8 between runoff rate and rainfall rate per year of exposure.

$$M_{runoff}\left(g.m^{-2}\right) = \left(K_2 \times H_{rain}\ (mm)\right) + \left(K_3 \times Exp.Time\ (yr)\right) \qquad (5)$$

with K_2 = 0.0035 and K_3 = 1.82 for New Zinc
K_2 = 0.002 and K_3 = 1.12 for Anthra Zinc

Figure 9 displays results obtained for these two simples modelling.

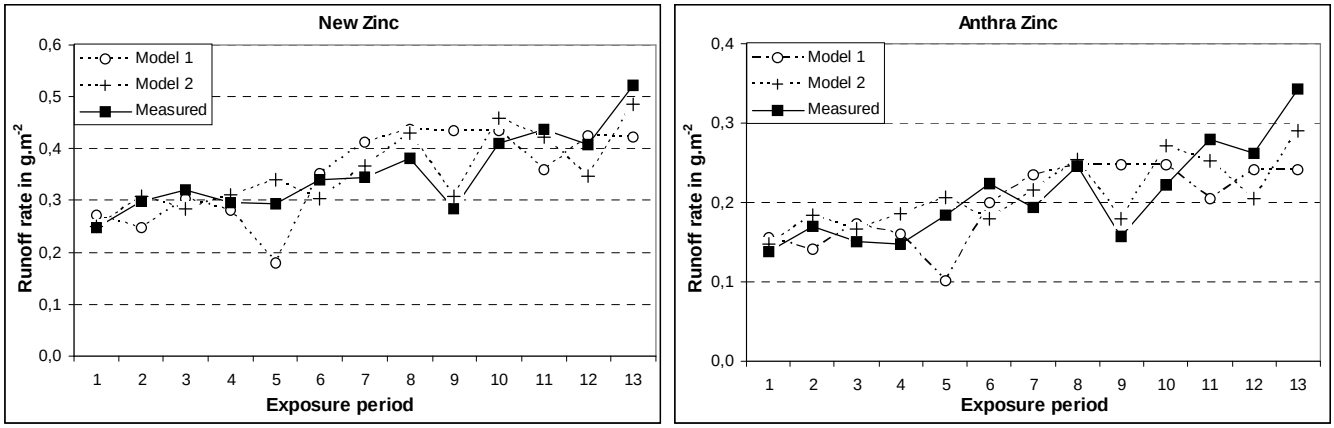


FIGURE 9 – Runoff rates results obtained by model 1 (crosses) and model 2 (circles) compared to measured values (filled squares), for New Zinc (left) and Anthra Zinc (right). Créteil.

Model 1 can not reproduce faithfully runoff loads measured at a monthly time scale: wide differences are observed, especially for atypical periods of exposure: long exposure time and little rain (period 5) or short exposure but with important rainfall (period 9). Anyway, this model could provide satisfactory results at a larger time scale: these atypical periods are smoothed over long periods (several years). Nevertheless, it is important in this study to predict zinc loads at little time scales to understand phenomenon involved, and because calibration data for the final model of evaluation of metal loads developed in TOITEAU project (at the roof scale or at the catchment scale) are acquired for small exposure duration and only few rain events.

Model 2 is clearly better, it globally permits to reproduce general trend from one period to another.

Results of these two models highlight the fact that the important parameter to consider is the quantity of corrosion products available at the beginning of the rain. Indeed, this parameter depends of previous events: it is low after a wet period and high after a dry one.

Thus, *model 3* (7) includes a calculation of this available mass ($M_{av.}$) of corrosion products.

The equation chosen for zinc runoff loads modelling is based on an assumption of accumulation / dissolution, according to a model initially developed for urban runoff (especially on streets) [13].

Equation 6 develops the calculation of $M_{av.}$: $M_{acc.}$ is the mass of available products accumulated during exposure time considered (this mass is directly correlated with exposure time by an accumulation constant $K_{acc.}$), $M_{ini.}$ is the initial available mass, resulting from previous period.

This modelling equation (7) includes $M_{av.}$ and some others parameters - a coefficient of dissolution ($K_{diss.}$), and α which permit to calibrate dissolution speed. All parameters ($M_{ini.}$, $K_{acc.}$, $K_{diss.}$ and α) are adjusted using the least square method.

$$M_{av.} = M_{acc.} + M_{ini.} = \left(K_{acc.} \times Exp.Time\right) + M_{ini.} \quad (6)$$

$$M_{runoff} = M_{av.} \times \left(1 - \exp^{\left(-K_{diss}.H^{\alpha}\right)}\right) \quad (7)$$

Figure 10 shows results of modelling for New Zinc (squares), and Anthra Zinc (circles): filled symbols represent measured values and unfilled symbols correspond to evaluated values. Evaluated values clearly followed the general trend from one exposure period to another even if a slight shift is always noticed around the experimental points. Table 6 displays values of adjusted parameters of the equation, for both New Zinc and Anthra Zinc.

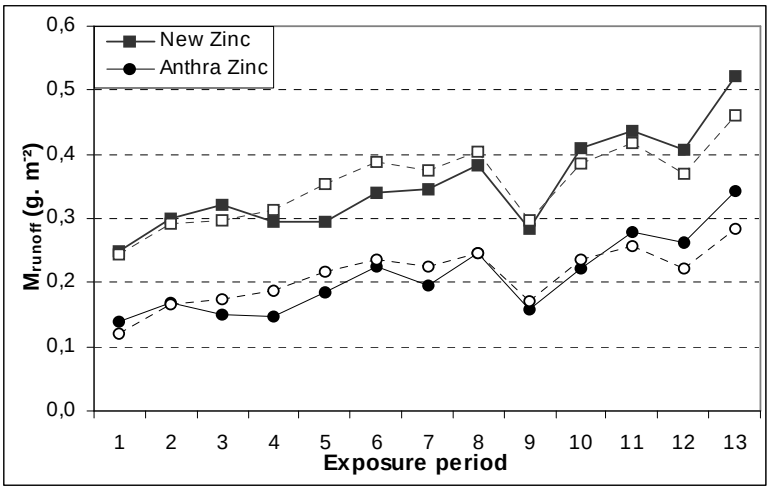


FIGURE 10 – Results of model 3: mass of zinc released from New Zinc (squares) and from Anthra Zinc (circles): measured values (filled), and evaluated values (unfilled). Créteil.

TABLE 6
CALCULATED PARAMETERS OF MODELLING (MODEL 3) FOR NEW MATERIALS. CRETEIL

	K_{acc} (mg. day^{-1})	K_{diss} (mg. mm^{-1})	M_{ini} (mg. m^{-2})	α
New Zinc	11	0.12	394	0.38
Anthra Zinc	6.7	0.12	136	0.42

Calculated parameters are consistent with previous observations: $K_{acc.}$ is higher for New Zinc than for

Anthra Zinc, highlighting the more important sensitivity to corrosion of New Zinc (table 3). The same way, $M_{ini.}$ is lower for Anthra Zinc. For both materials, $K_{diss.}$ and α present similar values: this is consistent considering that these parameters are link to the dissolution process which is the same in both cases.

Model 3 presents more precise results than models 1 and 2. Anyway, even this last model has some limits:

1) It implies that the formation of available products on material surfaces is constant throughout the period of exposure when it depends on the alternation between dry and wet periods.
2) It does not consider the time between rain events during different exposure periods: everything is modelled as if accumulation occurs at the beginning and dissolution only occurs at the end of each exposure period.

CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

Metallic emissions of three zinc materials were studied at the year scale.

Concerning annual emissions of materials, it appeared that old material released more metallic species than new ones, in larger quantity, probably in link with its previous exposure. Considering new materials, surface coating on anthra zinc seems to reduce zinc emission for about 40% compared to standard new zinc. Anyway, it is important to notice that anthra zinc release quite important levels of nickel (6 mg. m^{-2} yr^{-1}): this is worrying because this element is referenced in the list of priority pollutants of the European water framework directive (2000/60 CE).

Atmospheric levels of pollution were estimated and confronted to runoff rates measured, but no tangible correlation has been established, including for SO_2 despite results reported in literature for this parameter: SO_2 levels in this study are too low to represent the only relevant parameter.

Concerning evolutions of runoff loads between different sampling periods, it has been established that relevant parameters are principally exposure duration and rain depth. Three attempts of runoff rates modelling were realized, showing that a model taking in account exposure duration, corresponding rainfall and a parameter considering previous exposure period can give satisfactory results, for different successive exposure periods.

Considering these results, it seems possible to assess zinc runoff loads to others scales of time, considering rainfall depths and exposure duration. Anyway, the aim of TOITEAU is to extrapolate results to higher spatial scales, using projected area data (obtained from analysis of air-photographs). An experimental work is still underway to verify runoff rates behaviour for higher length of flow and for different inclinations. This experimental work is done using other test beds, but also by sampling on real roofs.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to acknowledge the Seine Normandy Water Agency and the Ecole Nationale des Ponts et Chaussées for their financial support, and the Centre Scientifique et Technique du Bâtiment for technical and financial support.

REFERENCES

1. Förster, J. *Heavy metal and ion pollution patterns in roof runoff.* in *7th International Conference on Urban Storm Drainage*. 1996. Hannover, Germany.
2. Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., and Chebbo, G., *Characterisation of urban runoff pollution in Paris.* Water, Science and Technology, 1999. 39(2): p. 1 - 8.
3. Chebbo, G., Gromaire, M.C., Ahyerre, M., and Garnaud, S., *Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the Marais experimental catchment in Paris.* Urban Water,

2001(3): p. 3 - 15.

4. Gromaire, M.C., Chebbo, G., and Constant, A., *Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads. The case of Paris.* Water, Science and Technology, 2002. 45(7): p. 113 - 122.
5. Heijerick, D.G., Janssen, J.R., Karlen, C., Odnevall Wallinder, I., and Leygraf, C., *Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials.* Chemosphere, 2002. 47: p. 1073 - 1080.
6. He, W., Odnevall Wallinder, I., and Leygraf, C., *A comparison between corrosion rates and runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material.* Water, Air and Soil Pollution: Focus 1, 2001a: p. 67 - 82.
7. Leuenberger-Minger, A.U., Faller, M., and Richner, P., *Runoff of copper and zinc caused by atmospheric corrosion.* Materials and Corrosion, 2002. 53: p. 157 - 164.
8. Oesch, S. and Faller, M., *Environmental effects on materials: the effect of air pollutants SO2, NO2, NO and O3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures.* Corrosion Science, 1997. 39(9): p. 1505 - 1530.
9. Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W., and Leygraf, C., *The influence of patina age and pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials.* Corrosion Science, 1998. 40(11): p. 1977 - 1982.
10. Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W., and Leygraf, C., *Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs.* Corrosion Science, 2000. 42: p. 1471 - 1487.
11. Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., Karlen, C., Heijerick, D., and Janssen, C.R., *Atmospheric corrosion of zinc-based materials : runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects.* Corrosion Science, 2001a. 43: p. 809 - 816.
12. Verbiest, P., Janssen, C.R., Odnevall Wallinder, I., and Leygraf, C. *Environmental effects of zinc runoff from phosphated zinc sheets used for building applications*. in *14th International Corrosion Congress*. 1999. Cape Town, South Africa.
13. Kanso, A., *Evaluation des modèles de calcul des flux polluants des rejets urbains par temps de pluie*, in *Thèse de Doctorat - Sciences et techniques de l'Environnement*. 2004, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. p. 245.

Annual metallic flows in roof runoff from different materials: Test-bed scale in Paris Conurbation

P. Robert-Sainte[1,2*], M. C. Gromaire[1], B. de Gouvello[1,2], M. Saad[1] and G. Chebbo[1,3]

Université Paris-Est, Laboratoire Eau, Environnement, Système Urbain, UMR-MA102 – AgroParisTech: 6-8 avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, Champs-sur-Marne, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France

Abstract

A substantial database of annual metal runoff loads, derived from a 14-month field exposure campaign on 12 different metal roofing materials at two sites within the Paris metropolitan area, is presented herein. 13 metallic species have been considered.

A comparison between the various roofing materials yields a ranking of their runoff pollution potential, which highlights that aluminium, coated products and stainless steel display the lower emission levels, before zinc and copper materials. Lead materials appear to release more metallic species, and tend to do so in quite large quantities.

Regardless of the family considered, older materials apparently release more metallic species and in larger quantities. In considering zinc emissions from zinc-based materials, it is clear that surface coatings significantly reduce zinc emissions (40% less for the $Zn_3(PO_4)_2$ surface-treated Anthra zinc, compared to natural zinc; and 99% less for prepainted galvanised steel compared to standard galvanised steel). In the case of Anthra zinc however, surface treatment induces the release of Ni into the runoff, and Ni constitutes a priority pollutant in the European Water Framework Directive (2000/60 CE). A high level of consistency with literature data has been found for Zn runoff when considering runoff rates reported at the same inclination.

Corresponding author: Phone: +33(0)164153630, Fax: +33(0)164153764, email: robert@cereve.enpc.fr

1) Université Paris-Est, LEESU, UMR-MA102 - AgroParisTech
2) Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB Building Industry Technical Centre)
3) Faculté de Génie, Lebanese University

Introduction

Metal materials are widely used in urban areas, especially for infrastructure such as buildings or street furniture. Exposed to atmospheric conditions, which include environmental pollutants and relative humidity, these materials gradually corrode. During a rainfall event, a portion of the corrosion products is retained on the surface, while the other is released into runoff and washed away.

Several research programmes, conducted since the 1990's, have revealed high trace metal concentration levels in runoff from metal roofs [1-4].

Experiments performed on a 42-ha catchment in Paris have established that the atmospheric corrosion of roofing materials could provide a major source of zinc, cadmium, lead and copper in wet weather flow [5]. In central Paris, roughly 40% of all roofing surfaces are covered with rolled zinc. Architectural rules concerning the protection of historical monuments and their environment prevent any changes for a number of years [6]. In addition, lead is introduced to ensure the watertight integrity of the roof; also, copper and zinc are conventionally used for gutters and downspouts on non-metallic roofs (e.g. tiles).

The potential impact on urban runoff-receiving environments is important: several studies on the speciation of metals from roofing materials have been carried out for zinc and cooper showing that emissions located directly at the bottom of the downspout are mainly in their labile form [7,8]. Moreover, should these forms exhibit high bioavailability and thus be harmful to aquatic organisms, speciation is likely to vary significantly during the journey to receiving environments.

In the context of the European Water Framework Directive (2000/60 CE) [9], whose aim is to attain a healthy ecological state of aquatic environments, it would appear necessary to reduce pollutant production. These sources must be identified, and concerning metallic species in particular, a better quantification of roof emissions, with respect to the type of material used, is needed.

While many studies have focused on the atmospheric corrosion of building materials, only a few have been specifically concerned with metal runoff processes. Literature reports some values of

annual runoff rates, especially for zinc and copper, as measured during field exposure campaigns in Sweden [10] and Switzerland [11], yet data are lacking for other materials, e.g. lead. All studies were performed on small samples of materials and considered only the main metallic species (e.g. Zn for zinc-based materials).

No study has been conducted within a strictly Paris-based context, and a transposition of results obtained from other contexts, even if different types of atmospheric conditions had been tested [12,13], seems difficult to undertake.

The TOITEAU project has been launched in 2005 with the aim of developing a methodology for estimating annual metallic flows from roofs at the catchment area scale. The initial objective of this programme is to evaluate annual runoff rates for various roofing materials, in order to establish a prioritisation of the runoff contamination risk relative to the type of roof. The second objective focuses on transposing results recorded to larger spatial scales, through the use of roof surface area data obtained from aerial photographs.

This paper aims to provide annual runoff rates for various roofing materials and a wide array of metallic species, within the Paris context. These data will be used to classify materials tested by taking into account their metal emissions in runoff.

Materials and Methods

Exposure sites

This experimental work has been based on exposing test beds to actual atmospheric and pluviometric conditions (from December 2006 to January 2008) on two exposure sites, which differ from the standpoint of local activities and land uses. The first test bed was installed on a flat roof on top of a building at the University of Créteil (the city of Créteil offers an urban site with many highways and industries, located approx. 8 km south-east of Paris), while the second bed was placed on a building at the CSTB facility (Building Industry Technical Centre), in the town of Champs-sur-Marne (a suburban residential site located some 20 km east of Paris). Each of these two sites

was equipped for both pluviometric readings and atmospheric composition in NO_2, SO_2 and O_3 monitoring (passive samplers distributed by the IVL Swedish Environmental Research Institute). The background amounts of trace metal from rainwater and dry deposition were evaluated using Plexiglas panels as blanks.

Exposed material samples

While previous runoff studies [11,13] had replicated exposure conditions imposed by the standardised corrosion test (45°, south-facing), the exposure conditions applied in this work have been guided by the final objective of the TOITEAU project. As noted by Odnevall Wallinder *et al.* [14], orientation proves to be an important parameter at the test-bed scale. At the catchment scale however, this effect becomes smoothed as all types of roof orientations are combined. Panel slope was shown to be determinant for the runoff rate per m² of exposed material yet does not significantly influence the runoff rate per m² of projected area [14]. To avoid the effect of orientation on test-bed results and in consideration of the fact that the aerial photographs used thereafter will only provide a projected view of roof surface areas, the test beds were slightly inclined.

The 0.5m² rectangular panels (Fig. 1) were exposed on frames inclined by 5° off the horizon facing south-east, in alignment with the exposed buildings. All runoff water was collected in 30-litre polyethylene containers. The device design allowed for testing materials according to different uses: metal roofing panels (1,250x400mm), metal gutters (400mm long) collecting water from a Plexiglas panel (1,250x400mm), and metallic tightness elements stacked onto a Plexiglas panel (the distribution between the two sites is given in Table 1).

Five families of materials (zinc, copper, lead, aluminium and steel) were chosen from a market research analysis focused on roofing materials used in the Paris context.

Table 1: Exposed material samples

Material		Exposure site		Panels	Gutters
Family	**Type**	***Créteil***	***Champs***		
Zinc	New	X	x	x	x
	Old*[1]	X	x	x	x
	Anthra*[2]	X	x	x	x
Steel	Stainless*[3]	X		x	
	Galvanised*[4]	X	x	x	
	Prepainted, galvanised*[5]	X	x	x	
Lead	New	X	x		
	Old*[6]	X	x		
Copper	New	X	x		x
	Old*[7]	X	x		x
Aluminium	Standard	X	x	x	x
	Prepainted*[8]		x		x

*[1]: approx. 40 years old, previously exposed in Paris (15th arrondissement for panels and 1st arrondissement for gutters)
*[2]: surface treatment with $Zn_3(PO_4)_2$, thickness = 4.7 ± 0.3 µm
*[3]: stainless steel 304
*[4]: metal coating: 70 - 100 µm Zn
*[5]: metal coating: 20 µm Zn + surface treatment (5-µm primer and 20-µm topcoat, both polyester-based)
*[6]: approx. 50 years old, previously used as tightness element on a historical monument in the Paris area
*[7]: approx. 25 years old, previously exposed in Paris
*[8]: an approx. 80-µm topcoat

Figure 1: Photograph of the zinc experimental device used in *Créteil*

Runoff water collection and runoff rate evaluation

All runoff water was collected in containers, which were changed about once a month. Field exposure was performed for a period extending beyond 14 months, divided into 13 exposure intervals.

Due to the speciation of metals stemming from roofs, mainly in labile form [7], complete sample mineralisation proved unnecessary and the acid-soluble fraction was evaluated. Container contents were acidified to pH 1 with HNO_3 in order to dissolve metal complexes possibly formed on the container walls. These contents were then stirred and a waiting time of 30 minutes observed prior to sampling. Two (100-mL) samples were collected for each test-bed. Samples were filtrated on 0.45µm cellulose acetate membranes to remove particles and metal concentrations determined using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Varian Vista MPX); in all, some 15 metallic species were considered.

Atmospheric inputs, evaluated on Plexiglas panels, were directly deduced from concentration levels before the actual calculation of metal flows. The runoff rates for each sampling period were calculated from concentration values by considering both precipitation amount and exposure time.

For a period denoted *i*, the runoff rates of each element $F_{bed,i}$ (i.e. the element) were evaluated as indicated in the following equation, in which V_i (in L) stands for the collected volume of runoff water during exposure period T_i (in years), $S_{mat,bed}$ (in m²) the test-bed surface area, and $[element]_{bed,i}$ and $[element]_{ref,i}$ the measured concentrations (in $g.L^{-1}$) of runoff water for the considered test bed and Plexiglas reference panel, respectively. $F_{bed,i}(element)$ is expressed in $g.m^{-2}yr^{-1}$.

$$F_{bed,i}(element) = \frac{V_i}{S_{mat,bed} \cdot T_i} \left([element]_{bed,i} - [element]_{ref,i} \right) \qquad \text{(Eq. 1)}$$

All results are given at the annual time scale, obtained by compiling data from the 13 time intervals. $F_{bed,annual}(element)$ is also expressed in $g.m^{-2}yr^{-1}$.

$$F_{bed,annual}(element) = \sum_{i=1}^{j=13} \left(F_{bed,i}(element) \times T_i \right) \Big/ \sum_{i=1}^{j=13} T_i \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Uncertainties on both concentrations and annual runoff rates

The uncertainties on concentrations are due to both sampling and analysis steps.

To evaluate an overall uncertainty on concentrations for each metallic species and each concentration range, repeatability tests were conducted (n=10) on 4 different samples.

146 The uncertainties on annual runoff rates were evaluated using the Monte Carlo method, which
147 consists of both drawing random errors (from 500 runs) on concentrations using standard deviations
148 obtained and calculating annual flows by incorporating these errors. Uncertainties on flows are then
149 determined by analysing the variability of calculated values.
150 The concentration levels of metallic species in our samples have varied according to the specific
151 species under consideration. For each element, one or two concentration level ranges have been
152 investigated, depending on the various levels found in our samples (Table S1, Supporting
153 Information).
154 Relative uncertainties on concentrations lie above 20% for low ranges of Cd and Cu, and these
155 become lower for other elements: between 10% and 20% for Al, Co, Cr, Ti and low ranges of Fe,
156 Ni, Pb and Zn; less than 10% for Ba, Li, Mn, Sr and high ranges of Fe and Ni; and, lastly, less than
157 1% for high ranges of Cu, Pb and Zn. The main source of this error stems from the sampling and
158 filtration stages.
159 When calculating the annual flux emitted by metal panels, the errors committed in concentrations
160 tend to offset one another, with coefficients of variation being generally less than those found
161 during the concentration uncertainty evaluation. For metallic species present in very low quantities
162 (e.g. chromium, less than 1.5µg.L^{-1}), uncertainty specific to the annual runoff rate is relatively high,
163 i.e. with a coefficient of variation exceeding 20%. The results presented for those metallic species
164 present in trace amounts within our samples (Cr, Co, Ti and Cu for low-level concentrations) must
165 be treated with care.

166 ## Results and discussion

167 ### Environmental parameters

168 Annual rainfall values (as calculated from values measured between November 2006 and January
169 2008) equal 638mm and 656mm at the *Créteil* and *Champs* sites, respectively. The SO_2 levels
170 remain low, respectively 3µg.m^{-3} and 2µg.m^{-3} in *Créteil* and *Champs*. This pollutant has been

constantly decreasing in the Paris metropolitan area for the last 15 years. In 1994, the SO_2 level was recorded at 14µg.m^{-3}, but by 2007 it had dropped to just 4µg.m^{-3} [15].

Moreover, the other atmospheric pollutant levels are posted at: 34.8 and 25.1µg.m^{-3} for NO_2 and 36.1 and 39.7µg.m^{-3} for O_3, as reported for *Créteil* and *Champs*, respectively. These levels are fairly consistent with values measured in central Paris, i.e.: 38µg.m^{-3} for NO_2 and 33µg.m^{-3} for O_3.

As expected, the amounts of atmospheric metal deposition (Table 2) are on the whole higher in *Créteil* than in *Champs*, by a factor of between 1.1 and 1.7. Atmospheric zinc deposits however are 1.7 times higher in *Champs* than in *Créteil*, a result possibly explained by the fact that the experimental device support in *Champs* is a duckboard made of galvanised steel, which leads to local atmospheric zinc contamination. In all cases, the quantity of atmospheric deposits proves considerably lower than metal emissions from materials, even though levels involved can be categorised in the same order of magnitude for certain elements. This point will be discussed further below.

Metal emission profiles of the tested materials

The exposure of various roofing materials over more than one year has enabled both constituting a substantial database of runoff rates for many metallic species used under different conditions (panels and gutters) and comparing the range of materials, whether belonging to the same family or not. This step serves to highlight differences in emission profiles from one material to the next and from one exposure site to the other.

- *Comparison between materials*

Tables 2 and 3 provide the complete quantitative results (according to material use) of annual runoff rate values measured at both exposure sites, with atmospheric inputs being subtracted. Metallic species appearing in alloys composition have been listed in bold characters.

Table 2: Annual runoff rates measured on panels (in $mg.m^{-2}.yr^{-1}$) -

(1st row: *Créteil*; 2nd row: *Champs*), with atmospheric inputs (first row) being subtracted

Panel code	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
Atm.	26.0	2.6	0.1	0.3	0.2	4.4	34.7	0.1	2.9	0.4	2.1	3.1	0.8	34.2
	19.4	1.7	0.05	0.4	0.2	2.9	21.7	0.1	2.6	0.3	1.3	4.1	0.6	57.0
New Zinc	**4.6**	0.4	-	-	-	-	**13.4**	-	0.2	-	0.5	-	**0.2**	**3868**
	4.6	0.1	-	-	-	-	**8.9**	-	-	-	0.3	-	**0.1**	**3299**
Old Zinc	**35.5**	3.7	**2.0**	-	0.06	**1.6**	**35.4**	0.1	1.3	-	19.1	3.9	**1.6**	**4517**
	12.0	1.3	**1.5**	**0.1**	0.04	**0.9**	**14.0**	0.1	0.6	-	15.8	1.8	**0.5**	**4145**
Anthra-Zinc	**15.0**	0.7	-	-	0.03	-	**19.0**	-	0.4	**6.0**	0.7	-	**0.6**	**2295**
	4.3	0.1	-	-	-	-	**7.3**	-	-	**5.5**	0.6	-	**0.2**	**2105**
Galv. Steel	16.9	0.8	-	-	**0.07**	-	**21.3**	-	0.5	-	0.3	-	0.6	**1966**
	4.7	0.1	-	0.1	-	-	**3.8**	-	0.1	-	0.4	-	0.1	**1867**
Prepainted galv. Steel	9.0	**0.8**	-	-	-	2.0	**11.9**	-	0.5	-	**0.4**	0.2	0.3	**24.6**
	3.6	**0.2**	-	-	-	0.4	**4.3**	-	0.1	-	**4.7**	-	0.1	**7.4**
Stainless Steel	5.6	0.5	-	-	**0.07**	0.6	**7.4**	-	-	**0.1**	-	-	**0.2**	-
Aluminium	**67.7**	0.3	-	-	0.02	**0.4**	**11.9**	-	0.2	-	**2.1**	-	**0.2**	**33.7**
New Lead	**35.4**	2.3	-	-	-	**6.9**	**63.4**	-	3.4	-	**7233**	**2.5**	**1.4**	**52.4**
	3.7	-	-	-	-	**4.0**	**12.3**	-	-	-	**9924**	-	-	**76.9**
Old Lead	**99.7**	**7.4**	**6.0**	**1.0**	-	**11.9**	**152**	0.1	15.9	1.1	**24517**	42.4	3.7	145.2
	15.6	**7.8**	**6.2**	**0.5**	-	**14.5**	**26.6**	0.1	12.0	-	**14593**	13.4	0.3	87.4

Table 3: Annual runoff rates measured on gutters (in $mg.lm^{-1}.yr^{-1}$)

(1st row: *Créteil*; 2nd row: *Champs*), with atmospheric inputs (first row) being subtracted

(lm = linear meter)

Gutter code	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Zn
New Zinc	**43.9**	2.2	-	-	-	2.3	**44.9**	-	2.5	-	0.9	1.7	**1.5**	**871**
	2.6	0.1	-	-	-	0.6	**3.6**	-	0.3	-	0.2	0.5	**0.1**	**685**
Old Zinc	**28.4**	2.1	**0.1**	-	-	**3.3**	**42.3**	0.1	2.4	-	2.4	1.3	**1.1**	**805**
	8.7	1.1	**0.1**	-	-	**2.3**	**17.8**	0.1	1.4	-	1.9	2.4	**0.5**	**798**
Anthra-Zinc	**18.9**	1.1	-	-	-	1.4	**23.9**	-	1.1	**0.9**	0.3	0.6	**0.6**	**499**
	1.1	0.1	-	-	-	-	**2.0**	-	0.3	**0.6**	0.1	0.4	**0.1**	**330**
New Copper	16.9	1.2	-	-	0.03	**416**	28.6	-	1.0	-	1.4	0.4	0.6	20.2
	3.1	0.2	-	-	-	**323**	6.2	-	0.4	-	0.2	0.4	0.1	-
Old Copper	26.5	1.8	-	-	0.08	**631**	43.7	-	1.8	-	0.9	0.8	0.8	21.4
	8.6	0.4	-	-	-	**429**	33.1	-	0.8	-	0.4	0.6	0.2	20.6
Aluminium	**6.9**	0.2	-	0.1	-	0.4	1.7	-	-	-	0.2	0.4	-	35.7
Prepainted Aluminium	**5.3**	0.2	-	-	-	1.6	8.8	-	0.9	-	-	1.6	-	11.2

The metal emission profiles differ depending on the material considered; this variation concerns both number of metallic species emitted and quantities emitted.

Aluminium and stainless steel roofing materials

Metal flows from aluminium and stainless steel panels (Table 2) and gutters (Table 3) are very low, reflecting the good corrosion resistance characteristics of these materials. Nonetheless, Al runoff rates from aluminium panels are still higher here than some results published in the literature: Faller *et al.* [4] reported values of less than 10 $mg.m^{-2}yr^{-1}$. On the other hand, Odnevall Wallinder *et al.* [16] recorded emission levels of Cr and Ni from stainless steel to be roughly three times higher than those measured in this study.

Lead roofing materials

Two lead materials were tested as tightness elements. Their emission spectra (Table 2 and Fig. S1-Supporting Information) are wide, especially for the older material: 9 species were found in runoff water from the new lead (Pb>>Zn>Fe, Al>Cu>Mn, Sr, Ba, Ti), and 13 species in the runoff from the old lead (Pb>>Zn >Fe, Al>Sr, Cu, Mn>Ba, Cd>Ti, Ni, Co>Li).

This finding may be due to the fact that lead used in roofing mainly originates from recycled material and that purification steps are not sufficient to eliminate all species present in initial alloys. Old lead runoff rates are higher than the new lead rates for all metallic species, an outcome most likely correlated with the higher quantity of corrosion products available on the old lead sheet, along with the accumulation of atmospheric deposits in patina during previous exposure and the initial alloy quality. Differences in runoff rates are significant with Pb (14-24 $g.m^{-2}.yr^{-1}$ for the old material vs. 7-10 $g.m^{-2}yr^{-1}$ for the new), as well as with Cd (6 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the old material, no Cd emissions for the new) and Cu (12-14 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the old material vs. 4-7 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the new). In literature, data on lead runoff rates are scarce and fragmented: Schultze-Rettmer [17] reported annual Pb runoff rates lying between 1 and 4 $g.m^{-2}yr^{-1}$, as calculated from a theoretical corrosion rate. The runoff rates evaluated in this study are higher, demonstrating therefore that a predictive approach is insufficient to evaluate lead emissions.

Copper materials

Both new and old copper materials have been tested on gutters; the runoff rates derived are expressed in grams per linear meter of gutter per year (i.e. $g.lm^{-1}yr^{-1}$).

232 The emission spectra of the two materials considered are very similar (Table 3), yielding the
233 emission profile: Cu>>Fe, Zn, Al>Pb, Ba, Mn>Sr, Ti>Cr.
234 Copper emissions are higher for the older material (34% in *Créteil* and 25% in *Champs*). This
235 observation is probably due to the presence of more soluble corrosion products on the surface of
236 material, which is correlated with the corrosion layer formed during previous exposure.
237 The emission levels observed for copper lie between 0.32 and 0.63 $g.lm^{-1}yr^{-1}$.
238 Data reported in the literature focus on materials used as panels, with the runoff rates evaluated for
239 an urban or industrial environment equalling between 0.3 and 3.9 $g.m^{-2}yr^{-1}$ [10,11,14,18,19]. In
240 introducing the exposed gutter surface area, the runoff rates are calculated to be: 2.2 and 1.7 $g.m^{-2}yr^{-1}$
241 for the newer material and 3.3 and 2.3 $g.m^{-2}yr^{-1}$ for the older at the *Créteil* and *Champs* sites,
242 respectively. The results obtained in this study are indeed consistent with literature.
243 *Zinc roofing materials*
244 Five zinc-based materials have been tested: new zinc, old zinc, new Anthra zinc, galvanised steel,
245 and prepainted galvanised steel. The differences in emission profiles among these materials are
246 quite significant (Tables 2 and 3, and Fig. S2-Supporting Information).
247 Metal emissions from the prepainted galvanised steel are very low, as a result of surface coating. Zn
248 emissions from this material lie between 0.7×10^{-2} and 2.4×10^{-2} $g.m^{-2}yr^{-1}$, as compared to 1.8 to 4.5
249 $g.m^{-2}yr^{-1}$ for other zinc-based materials.
250 In comparing the standard emission profiles for both new zinc (Zn>>Fe >Al>Pb, Ba, Ti, Mn) and
251 Anthra zinc (Zn>>Fe, Al≥Ni>Pb, Ba, Ti, Mn>Cr), it appears that prepainted materials tend to
252 release more species. The $Zn_3(PO_4)_2$ surface treatment on Anthra zinc reduces zinc runoff rates by
253 40% compared to standard zinc panels. The levels of aluminium and iron however are higher for the
254 Anthra zinc, which likely relates to the difference in surface affinity between the material and these
255 elements (atmospheric depositions might be more readily attached to the Anthra zinc panel, thus
256 leading to an overestimation of emissions). The main difference noted is the significant amount of

257 nickel emissions (6.0 $mg.m^{-2}yr^{-1}$) from Anthra zinc. This element, included on the list of priority
258 pollutants in the European Water Framework Directive, gets introduced during the coating process.
259 The emission profile of galvanised steel (Table 2) is similar to that of new zinc; the main difference
260 concerns the level of Zn emissions: these are 45% lower on galvanised steel panels than on zinc
261 panels. Aluminium and iron levels tend however to be higher for the galvanised material (iron is
262 present in steel alloys; the higher level of aluminium can be explained in the same way as for
263 Anthra zinc runoff).
264 Old zinc releases more species (Zn>>Fe, Al≥Pb>Sr, Ba, Cd>Cu, Ti, Mn>Li, Co>Cr) than new zinc
265 material. Zn runoff rates amount to between 14% and 20% higher for the older material. Given the
266 significant age difference between the two materials (40 years) in addition to the cumulative
267 previous exposure of the older material, difference observed in terms of zinc quantity released
268 remains quite moderate, albeit noticeable for Pb (15.8-19.1 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the old zinc vs. 0.3-0.5
269 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the new), Cu (0.9-1.6 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the old zinc, no Cu emissions for the new) and
270 Cd (1.5-2 $mg.m^{-2}yr^{-1}$ for the old zinc, no Cd emissions for the new). This finding can be explained
271 by both initial quality of materials and presence of elements fixed in the patina during previous
272 exposure. Cadmium released by older zinc is clearly due to the poorer initial alloy quality. Lead
273 detected in older zinc runoff may result from the fixation of atmospheric lead, which has been
274 present in large quantities over the past decades due to leaded gasoline use.
275 Research conducted in Stockholm [20,21] has produced zinc runoff rate data for similar materials.
276 The atmospheric conditions of exposure were quite comparable with those of this study (Table 3):
277 the SO_2, NO_2 and O_3 levels measured were respectively 3, 50 and 60 $\mu g.m^{-3}$, with 540mm of
278 rainfall quantity reported. In Stockholm, samples were inclined of 45° from the horizon, compared
279 with just 5° in this work. To avoid the bias with respect to this inclination difference, all runoff rates
280 initially evaluated by considering material surface area (Runoff rate S_{mat}) were expressed per
281 projected surface area (Runoff rate S_{proj}), with the calculation being performed using the inclination

θ. Data from literature were transformed by means of the following relation and then reported in Table 4:

$$Runoff\ Rate\ S_{proj.} = \frac{Runoff\ Rate\ S_{mat.}}{\cos(\theta)} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

The runoff rates per projected area appear to be comparable for all sites and materials, except results specific to galvanised steels: levels described in literature are higher than those recorded during this study.

Table 4: Comparison of zinc runoff rates with data from the literature (values are expressed in considering the projected area)

Corrected runoff rates ($g.m^{-2}.yr^{-1}$)	*Créteil*	*Champs*	Stockholm
New zinc	3.9	3.3	3.3
Old zinc	4.5	4.2	4.9
Anthra zinc	2.3	2.1	1.8
Galvanised steel	1.9	1.9	3.8
Prepainted galvanised steel	0.02	0.01	0.1

•*Comparison between the two test sites*

Emissions from materials measured at *Créteil* are higher than those at *Champs*, especially for higher emission levels (e.g. Zn for zinc materials). This difference equals roughly 8% to 15% for zinc materials, 22% to 32% for copper, and 40% for older lead material. Even though levels of atmospheric contaminants (NO_2, SO_2 and O_3) are quite similar at the two sites (Table 3), this variability in results may still be explained by the difference in atmospheric corrosiveness, especially in terms of acidity and atmospheric deposits. Atmospheric corrosion would seem to be faster at *Créteil*, as highlighted by the higher runoff rates measured on this site.

Both aluminium and iron emissions are also higher at *Créteil*, and this is so for all materials (Table 2). The phenomenon involved may give rise to a different explanation. A flat roof is covered with gravel and responsible for trapping large quantities of dusts, which in turn are probably rich in iron and aluminium and may be placed back into suspension by air turbulence and deposited on test-bed

304 panels or trapped in tested gutters. The interactions between material surfaces and atmospheric
305 dusts may differ from one material to another, with some materials retaining much more dust in
306 patina layer than that measured on the reference Plexiglas panel. This condition impedes a proper
307 evaluation of atmospheric inputs and, consequently, material emissions as well, not only for
308 terrigenous species like Al and Fe but also for species present only in trace amounts (e.g. Sr, Ti).
309 • *Material hierarchy based on emission levels*
310 Materials are placed in hierarchical order according to the emissions of five metallic species, three
311 of which (Cd, Ni and Pb) fall within the European Water Framework Directive [9], while the other
312 two (Zn and Cu) have been considered due to their high concentration levels in runoff waters of
313 certain materials.
314 Five kinds of reference values have been chosen: 1) threshold values in drinking water (French
315 Decree No. 2001-1220, adopted on December 20, 2001); 2) values (green level) from the *SEQ-Eau*
316 (March 21, 2003), established in France by the River Basin Agencies [22] in order to evaluate river
317 water quality; 3) values of environmental quality standards or EQS (adopted on June 17, 2008) [23]
318 for priority metal pollutants cited in the Framework Directive (values for Cu and Zn presented by
319 Crane *et al.* (2007) [24] have been added); 4) and 5) the maximum permissible concentrations
320 allowed for freshwater by both Dutch regulation [25] and USEPA [26].
321 The threshold values corresponding to each of these standards are listed in Table 5, which also
322 reports annual average concentrations of cadmium, lead, nickel, copper and zinc stemming from the
323 various materials tested. These concentrations have been calculated from annual flows of each
324 metallic species, by taking into account annual rainfall amounts as well. These values correspond to
325 the immediate release situation.
326
327

Table 5: Threshold values considered for the classification of materials and annual average concentrations (in µg.L^{-1}) of cadmium, lead, nickel, copper and zinc stemming from the various materials exposed at the *Créteil* site

	Ref / Material	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn
	Drinking Water	**5**	**50**	**50**	**1000**	**5000**
	SEQ-Eau	**0.04**	**5.2**	**6.2**	**1**	**4.3**
	EQS values	**0.09**	**7.2**	**20**	**8.2**	**7.8**
	Dutch MPC	**0.42**	**11**	**5.1**	**1.5**	**9.4**
	US-EPA	**0.25**	**2.5**	**52**	**9**	**120**
Panels	**New Zinc**		0.5			6064
	Old Zinc	3.2	30.2		2.2	7080
	Anthra-Zinc		1.1	9.6	0.1	3597
	Galvanised Steel		0.3			3081
	Prepainted galv. Steel		0.5		2.9	31
	Stainless Steel		0.4	0.3	0.6	39
	Aluminium		3.5		0.2	37
	Old Lead		11353		37	278
	New Lead	9.9	38439	4.4	39	375
Gutters	**New Zinc**		0.6		0.5	1044
	Old Zinc	0.2	3.3		3.4	1217
	Anthra-Zinc		0.4	1.3	1.4	503
	New Copper		0.4		493	
	Old Copper		0.9		653	19
	Aluminium		0.4			32.8
	Prepainted Aluminium				2.4	2.5

Materials classification step has been performed separately for both panels and gutters. The classification method consists of calculating a "Metal Contamination Index" (MCI), which provides an indication of the emission level of each material. This MCI is calculated, with respect to the chosen threshold values (i.e. drinking water, SEQ-Eau, EQS, Dutch MPC, US-EPA), as the linear sum for all five considered metals of the ratios of annual average measured concentration to the reference value.

$$MCI = \frac{[Cd]}{[Cd]_{ref}} + \frac{[Pb]}{[Pb]_{ref}} + \frac{[Ni]}{[Ni]_{ref}} + \frac{[Cu]}{[Cu]_{ref}} + \frac{[Zn]}{[Zn]_{ref}} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

The lowest MCI values correspond to those materials displaying the lowest metal emission levels. This method allows incorporating the type of metallic species emitted, their relative toxicity and the corresponding level of emissions, via threshold values determined according to various

environmental regulations. Values obtained are influenced by high concentration levels of certain elements (e.g. Zn for zinc materials).

MCI values calculated using the different reference patterns lead, on the whole, to the same material classification when considering materials used for both panels and gutters. These classifications are given in Table 6, along with corresponding MCI values calculated with the reference patterns SEQ-Eau, [22].

Table 6: Hierarchy of materials tested with respect to their runoff emissions

Panels	Rank	MCI*	Gutters	Rank	MCI*
8: Aluminium	**1**	**9**	17: Prepainted Aluminium	**1**	**3**
7: Stainless Steel	**2**	**10**	16: Aluminium	**2**	**8**
6: Prepainted Galvanised Steel	**3**	**10**	13: Anthra-Zinc	**3**	**119**
5: Galvanised Steel	**4**	**717**	11: New Zinc	**4**	**243**
4: Anthra-Zinc	**5**	**838**	12: Old Zinc	**5**	**292**
2: New Zinc	**6**	**1410**	14: New Copper	**6**	**493**
3: Old Zinc	**7**	**1735**	15: Old Copper	**7**	**658**
9: New Lead	**8**	**2285**			
10: Old Lead	**9**	**7717**			

*: MCI calculated with reference to SEQ-Eau thresholds

For panels, materials can be divided into four groups, distinguished by increasing emission levels. The first group contains aluminium, coated galvanised steel and stainless steel, which constitute the most neutral materials as regards metal emissions. The second group is composed of Anthra zinc and galvanised steel, and the third contains new zinc, old zinc and new lead. Their MCI values increase across the groups, in correlation with both level of Zn emissions for zinc-based materials and level of Pb emissions for new lead. The fourth and last group only contains old lead material.

For gutters, just three groups have been formed: the first encompasses aluminium products, which are all highly ranked, while the second group contains zinc materials and the last group copper.

To draw conclusions on the environmental impact of metal materials, other parameters would need to be taken into consideration, including not only the dilution factor between roof runoff and receiving waters, but also the speciation of metallic species once in the receiving body, which

363 depends on metal emissions as well as receiving body characteristics. An analysis of the impact on
364 both the environment and aquatic species has not been undertaken as part of this work programme.
365 All data generated during the field exposure described in this paper will be used as input data into a
366 predictive model, which is currently under development and will run image classification software
367 for assessing flows of roofing metals from an aerial photograph. The calibration step will be
368 performed using data measured at the actual roof scale, which is an intermediate scale between the
369 test bed and the catchment area.
370

371 ## Acknowledgments

372 The authors gratefully acknowledge the Seine-Normandy Water Agency and the *Ecole Nationale des*
373 *Ponts et Chaussées* Engineering School for their financial support; thanks are also addressed to the
374 CSTB Building Industry Technical Centre for financial as well as technical assistance.
375

376 ## Support information available

377 Details on the uncertainty values for concentrations and annual runoff rates, plus the annual
378 emission profiles for lead and zinc materials, are available free of charge from the Website:
379 http://pubs.acs.org.
380

381 ## References

382 [1] Förster, J. (1996). Heavy metal and ion pollution patterns in roof runoff. 7th International Conference on
383 Urban Storm Drainage, Hannover, Germany.
384 [2] Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A. and Chebbo, G. (1999). "Characterisation of urban
385 runoff pollution in Paris." Water, Science and Technology **39**(2):1-8.
386 [3] Chang, M., McBroom, M. W. and Beasley, R. S. (2004). "Roofing as a source of nonpoint water
387 pollution." Journal of Environmental Management **73**:307-315.
388 [4] Faller, M. and Reiss, D. (2005). "Runoff behaviour of metallic materials used for roofs and facades-a 5-
389 year field exposure study in Switzerland." Materials and Corrosion **56**(4):244-249.

390 [5] Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Saad, M. and Chebbo, G. (2001). "Contribution of different sources
391 to the pollution of wet weather flows in combined sewers." Water Research **35**(2):521-533.
392 [6] Gromaire, M.C., Chebbo, G. and Constant, A. (2002). "Incidence of zinc roofing on urban runoff
393 pollutant loads. The case of Paris." Water, Science and Technology **45**(7):113-122.
394 [7] Heijerick, D.G., Janssen, J.R., Karlen, C., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002). "Bioavailability
395 of zinc in runoff water from roofing materials." Chemosphere **47**:1073-1080.
396 [8] Karlen, C., Odnevall Wallinder, I., Heijerick, D. and Leygraf, C. (2002). "Runoff rates, chemical
397 speciation and bioavailability of copper released from naturally patinated copper." Environmental Pollution
398 **120**:691-700.
399 [9] Parlement Européen (2000). Directive Cadre 2000/60/CE sur l'Eau, Journal Officiel n°L327 du
400 22/12/2000**:**0001-0073.
401 [10] He, W., Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2001). "A comparison between corrosion rates and
402 runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material." Water, Air and Soil Pollution: Focus
403 1:67-82.
404 [11] Leuenberger-Minger, A.U., Faller, M. and Richner, P. (2002). "Runoff of copper and zinc caused by
405 atmospheric corrosion." Materials and Corrosion **53**:157-164.
406 [12] Oesch, S. and Faller, M. (1997). "Environmental effects on materials: the effect of air pollutants SO_2,
407 NO_2, NO and O_3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of
408 laboratory exposures." Corrosion Science **39**(9):1505-1530.
409 [13] Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W. and Leygraf, C. (1998). "The influence of patina age and
410 pollutant levels on the runoff rate of zinc from roofing materials." Corrosion Science **40**(11):1977-1982.
411 [14] Odnevall Wallinder, I., Verbiest, P., He, W. and Leygraf, C. (2000). "Effects of exposure direction and
412 inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs." Corrosion Science **42**:1471-1487.
413 [15] Airparif. (2008). "Bilan de la qualité de l'air en Ile-de-France en 2007." from
414 http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/bilan_2007.pdf.
415 [16] Odnevall Wallinder, I. and Leygraf, C. (2002). "Environmental effects of metal induced by atmospheric
416 corrosion."Outdoor and indoor atmospheric corrosion", ASTM STP 1421, West Conshohocken, 2002.
417 [17] Schultze-Rettmer, R. (1995). Lead roofing and rainwater. Düsseldorf, A scientific study commissioned
418 by Bleiberatung.

[18] Jouen, S., Hannoyer, B., Barbier, A., Kasperek, J. and Jean, M. (2004). "A comparison of runoff rates between Cu, Ni, Sn and Zn in the first steps of exposition in a french industrial atmosphere." Materials, Chemistry and Physics **85**:73-80.

[19] Zhang, X., He, W., Odnevall Wallinder, I., Pan, J. and Leygraf, C. (2002). "Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events." Corrosion Science **44**:2131-2151.

[20] Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C., Karlen, C., Heijerick, D. and Janssen, C.R. (2001). "Atmospheric corrosion of zinc-based materials: runoff rates, chemical speciation and ecotoxicity effects." Corrosion Science **43**:809-816.

[21] Bertling, S., Odnevall Wallinder, I., Leygraf, C. and Berggren Kleja, D. (2006). "Occurrence and fate of corrosion-induced zinc in runoff water from external structures." Science of the Total Environment 367:908-923.

[22] SEQ-Eau. Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'Eau. Version 2 (2003). Agences de l'Eau. Ministère de l'Environnement et du Développement Durable. Paris**:** 106 p.

[23] Parlement Européen. (2008). from www.europarl.europa.eu/RegData/seance_pleniere/textes_consolides/2006/0129/EP-PE_TC2-COD(2006)0129_FR.doc.

[24] Crane, M., Kwok, K.W., Wells, C., Whitehouse, P. and Lui, C.S. (2007). "Use of field data to support European Water Directive Quality Standards for dissolved metals" Environmental, Science and Technology. 41(14),5014-5021.

[25] National Institute of Public Health and the Environment (1997). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account. Bilthoven, The Netherlands**:**260p.

[26] United States. Environmental Protection Agency (2006). National recommended Water Quality Criteria, Office of Water**:**25p.

Brief:

446 In Paris conurbation context, annual metallic flows in roof runoff from different materials are
447 evaluated and compared, leading to a classification of these materials considering their emissions.