

## Modélisation géochimique du relargage de micropolluants métalliques depuis le sédiment d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales

### Geochemical modelling of trace metals release from stormwater infiltration basin sediments

Clélia Doyon<sup>1</sup>, Denise Blanc<sup>2</sup>, Mathieu Gautier<sup>2</sup>, Béatrice Béchet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Gustave Eiffel, GERS-LEE

<sup>2</sup>INSA Lyon, DEEP, UR7429

[clelia.doyon@univ-eiffel.fr](mailto:clelia.doyon@univ-eiffel.fr) ; [denise.blanc-biscarat@insa-lyon.fr](mailto:denise.blanc-biscarat@insa-lyon.fr) ;

[mathieu.gautier@insa-lyon.fr](mailto:mathieu.gautier@insa-lyon.fr) ; [beatrice.bechet@univ-eiffel.fr](mailto:beatrice.bechet@univ-eiffel.fr)

#### RÉSUMÉ

Afin d'étudier le transport réactif de micropolluants métalliques au sein d'ouvrages d'infiltration des eaux pluviales, un modèle géochimique décrivant le relargage de cinq éléments traces métalliques en fonction du pH depuis le sédiment d'un bassin d'infiltration, a été construit. La méthodologie de modélisation présentée couple données expérimentales d'essais de lixiviation en fonction du pH, et modélisation géochimique via le logiciel PHREEQC. Pour cela, des résultats expérimentaux préexistants, sur un échantillon prélevé environ 10 ans après la mise en service de l'ouvrage (1991) sont utilisés, et complétés par des essais de lixiviation selon la norme NF EN 14429 sur un échantillon issu du même bassin, prélevé en 2020. La calibration du modèle est réalisée par une comparaison itérative des concentrations mesurées et modélisées en éléments majeurs et traces relargués, suivie d'un ajustement en conséquence de ses différents paramètres. Le modèle construit à partir des données anciennes permet de reproduire les tendances de relargage de 3 des 5 éléments traces métalliques étudiés, et de donner une première indication sur le rôle des différentes phases minérales et de la matière organique dans les mécanismes de relargage. Les essais de lixiviation normés permettent d'étendre la gamme de pH étudiée, et d'affiner la description de la matière organique ainsi que de l'assemblage minéral proposé. La construction d'un modèle géochimique du sédiment robuste en conditions statiques constitue une étape essentielle pour la description du transport des contaminants au sein d'un ouvrage d'infiltration des eaux pluviales.

#### ABSTRACT

In order to study the reactive transport of metallic micropollutants within stormwater infiltration infrastructures, a geochemical model describing the release of five trace elements from stormwater infiltration basin sediments, as a function of pH, was constructed. The modelling methodology presented combines experimental data from pH-dependent leaching tests with geochemical modelling using PHREEQC software. This work is carried out based on pre-existing experimental results on a sample dating from approximately 10 years after the structure was built (1991), and completed by leaching tests in accordance with standard NF EN 14429 on a sample from the same basin, taken in 2020. The model is calibrated by iteratively comparing measured and modelled concentrations of released major and trace elements followed by a corresponding adjustment of the model parameters. The model constructed from historical data is able to reproduce global trends for the release of 3 of the 5 trace metals studied in the dissolved fraction and to provide a first indication on the role of the different mineral phases and organic matter in the release mechanisms. Additional pH-dependent leaching tests allow to extend the pH range studied, as well as to improve the description of the organic matter and of the proposed mineral assemblage. Establishing a robust geochemical model under static conditions is an essential step prior to integrating a model describing contaminant transport in a stormwater infiltration basin.

#### MOTS CLÉS

Bassin d'infiltration, Capacité de neutralisation acido-basique, Éléments traces métalliques, Modélisation géochimique, Relargage

---

## 1 INTRODUCTION

En milieu urbain, l'imperméabilisation des surfaces et les activités humaines accentuent le risque d'inondation et de pollution des eaux pluviales. Les ouvrages de gestion intégrée, développés pour faire face à ces enjeux, réduisent les volumes de ruissellement par stockage d'eau et infiltration, et préservent la qualité des eaux par décantation et piégeage des contaminants. On y observe ainsi la formation d'une couche de sédiments de nature minérale et organique et contaminés, notamment en éléments traces métalliques (ETM) d'origine anthropique (Clozel et al., 2006). Les eaux pluviales infiltrées sont vectrices potentielles d'ETM vers le sol et les nappes, via leur transport en phase dissoute, ou leur relargage depuis le sédiment. L'évaluation des performances hydrauliques et épuratoires de ces ouvrages est alors essentielle.

La modélisation des phénomènes physiques, géochimiques et biologiques dans lesquels ces polluants sont impliqués constitue un outil puissant pour l'évaluation des risques de contamination (Goldberg et al., 2007). Si la modélisation des performances hydrauliques a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, la compréhension des processus de transfert et la description de la spéciation chimique, à l'aide de modèles hydrogéochimiques reste peu développée (Tedoldi et al., 2016), malgré l'abondance de données sur la qualité des eaux et sédiments dans la littérature (El-Mufleh et al., 2014). L'état de l'art des études récentes de modélisation du devenir de polluants au sein d'ouvrages d'infiltration a montré que les démarches incluant le transport des contaminants intègrent en plus un modèle hydrodynamique, et décrivent la réactivité des contaminants avec le sol grâce à des relations empiriques, peu robustes en dehors des conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été établies. Les modèles réactifs mécanistes, se basant sur la formulation mathématique des équilibres chimiques (Parkhurst and Appelo, 2013), sont capables de prédire le devenir des ETM pour une large gamme de conditions environnementales et pourraient ainsi contribuer à l'évaluation de la performance épuratoire des ouvrages.

Cette étude porte ainsi sur la caractérisation et la modélisation géochimique d'un sédiment contaminé, issu d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales en région nantaise. Cette étape est indispensable avant le couplage avec un modèle de transport des contaminants. Le modèle simule la spéciation de 5 ETM (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) et leur relargage depuis le sédiment, et intègre les processus identifiés comme prépondérants (complexation sur la matière organique et les oxydes métalliques, dissolution et précipitation de phases minérales). La méthodologie de modélisation, peu appliquée à des matrices sédimentaires d'ouvrages infiltrants (Banc, 2021; Dai et al., 2023; Drapeau, 2018), s'appuie sur les travaux de Banc (2021) et de Dai et al. (2023) en couplant données expérimentales d'essais de lixiviation en fonction du pH, et modélisation géochimique via le logiciel PHREEQC. Le modèle est développé en deux temps, tout d'abord en valorisant des données expérimentales existantes, puis en le complétant par des essais plus poussés selon la norme NF EN 14429 (AFNOR, 2015). L'assemblage minéral adéquat est identifié en comparant les concentrations calculées et mesurées expérimentalement.

## 2 MATERIELS ET METHODES

### 2.1 Site d'étude

Le site d'étude est un bassin d'infiltration mis en service en 1991, situé dans la région de Nantes, recevant les eaux de ruissellement de la chaussée sud du pont de Chevire, pour une surface de drainage d'environ 2,2 ha (Dang, 2023). Le trafic moyen journalier annuel du pont de Chevire s'élevait à 100 000 véhicules en 2019, contre environ 40 000 au moment de son ouverture, également en 1991.

### 2.2 Echantillonnage

Deux échantillons issus de la couche de sédiment formée dans le bassin sont étudiés : i) un échantillon (1) issu des travaux de Delmas-Gadras (2000), collecté lorsque le bassin était à sec ; ii) un échantillon (2) issu des travaux de Dang (2023) pour les essais de lixiviation selon la norme NF EN 14429, prélevé avant le premier curage total du bassin en 2020. Les deux échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X pour l'identification des principales phases minérales cristallines présentes. La teneur en carbone organique total a été estimée par oxydation sulfochromique (NF ISO 14235) pour l'échantillon (1), et la teneur en matière organique de l'échantillon (2) a été estimée par la détermination de la matière volatile après son passage au four à 550°C (NF EN 15935). Les teneurs en éléments majeurs et traces ont été déterminées après minéralisation de l'échantillon (NF X31-147 et NF ISO 14869-1 respectivement pour les échantillons (1) et (2)).

## 2.3 Essais de lixiviation en fonction du pH

Delmas-Gadras (2000) a étudié l'influence du pH, sur la gamme 2-8, sur le relargage de 5 ETM (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn). Les essais ont consisté en le maintien à pH constant de suspensions de sédiment, par ajout de HNO<sub>3</sub> ou de NaOH pendant 10h, avant dosage des ETM relargués par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Cette étude, limitée notamment par l'absence de données sur la matière organique et les éléments majeurs relargués, est complétée par le dosage de la capacité de neutralisation acido-basique du sédiment (ANC/BNC) selon la norme NF EN 14429 (AFNOR, 2015). Les essais ont un temps de contact de 48h et un ratio liquide/solide de 10, et permettent de doser le carbone organique dissous (COD) et les concentrations en éléments majeurs et traces relargués, sur une gamme de pH plus large. Ces données permettent une meilleure construction et calibration du modèle. Les variations de pH en fonction des quantités d'acide ou de base ajoutées permettent également une meilleure compréhension des phases minérales présentes, en identifiant des zones tampons associées à leur dissolution (Drapeau, 2018).

## 2.4 Description du modèle

Le modèle géochimique est construit avec le logiciel PHREEQC, et la base de données thermodynamiques LLNL. L'approche mécaniste de PHREEQC se base sur la résolution numérique d'équations décrivant les réactions chimiques (Parkhurst and Appelo, 2013). Le modèle estime la composition du système à l'équilibre, c'est-à-dire la spéciation chimique de chaque élément introduit. La définition du modèle est itérative, en intégrant des mécanismes supposés prépondérants pour représenter le protocole expérimental, puis en comparant les résultats du modèle avec les données expérimentales, avant modification du modèle en conséquence. Les principaux mécanismes représentés par le modèle sont i) la précipitation/dissolution de phases minérales ; ii) la complexation de surface des cations sur la matière organique selon la méthode de Banc (2021) et simplifiée par Dai et al. (2023) ; iii) la complexation de surface sur les (hydr)oxydes de Fe et Al (HFO et HAO), intégrée d'après Dzombak et Morel (1990). Les principales données d'entrée du modèle sont i) la nature des phases contrôlant la solubilité des éléments majeurs identifiées par DRX et complétées par une étude bibliographique des différents travaux de caractérisation des sédiments du bassin de Chevire (Clozel et al., 2006; Dang, 2023; El-Mufleh et al., 2014) ; ii) les contenus totaux en éléments traces métalliques mesurés dans le sédiment, et la nature de leurs phases porteuses potentielles, identifiées par étude bibliographique (Banc, 2021; Dai et al., 2023; Drapeau, 2018) ; iii) les concentrations en COD relargué aux différentes valeurs de pH. Pour les expérimentations de Delmas-Gadras (2000), étant donné des teneurs similaires en matière organique entre le sédiment de Chevire et celui utilisé pour les travaux de Banc (2021), des ratios COD / COT ont été calculés pour approcher cette donnée.

## 3 PREMIERS RESULTATS

Le modèle est calibré par comparaison entre les concentrations en phase dissoute mesurées et calculées. Si le modèle est capable de reproduire la concentration des éléments relargués en solution, les processus estimés comme prépondérants sont considérés adéquats. La Figure 1 présente les données expérimentales de Delmas-Gadras (2000) et la simulation des concentrations dissoutes des métaux en fonction du pH. Les tendances générales de variation de concentration sont reproduites pour tous les métaux, excepté le cadmium, avec un relargage maximal en conditions acides et un minimum local autour de pH=7 ou 8 pour le zinc. Les concentrations en zinc, en cuivre et en chrome sont estimées de manière adéquate, et ces éléments sont majoritairement liés à la matière organique solide d'après le modèle. Autour de pH=7, les concentrations en plomb sont sous-estimées, avec un lien possible avec le relargage d'HFO colloïdaux (Banc, 2021). L'étude supplémentaire du relargage des éléments majeurs et du carbone organique dissous sur une gamme de pH plus étendue permettra d'affiner ce premier modèle.

## 4 CONCLUSION

Cette étude vise à développer un modèle géochimique décrivant le comportement de 5 éléments traces métalliques au sein d'un sédiment issu d'un ouvrage d'infiltration des eaux pluviales, en vue de son intégration à un modèle de transport réactif. Les premiers résultats, obtenus à partir d'essais anciens et complétés par des essais normés, montrent la capacité du modèle à reproduire les principales tendances de relargage en fonction du pH pour 3 des 5 éléments traces métalliques étudiés. Ils illustrent également l'intérêt de réaliser des essais plus poussés, d'une part afin de mieux caractériser les phases minérales et la matière organique présentes, et d'autre part afin d'étendre la gamme de pH étudiée. Réaliser la comparaison sur l'ensemble de la gamme de pH permet de s'assurer de la robustesse du modèle géochimique, même si les valeurs extrêmes de pH sont très peu

rencontrées dans des conditions naturelles pour ce type d'ouvrage. Construire un modèle qui sera valable dans des conditions physico-chimiques variées constitue une étape essentielle avant le développement d'un modèle de transport réactif des ETM dans le sédiment.

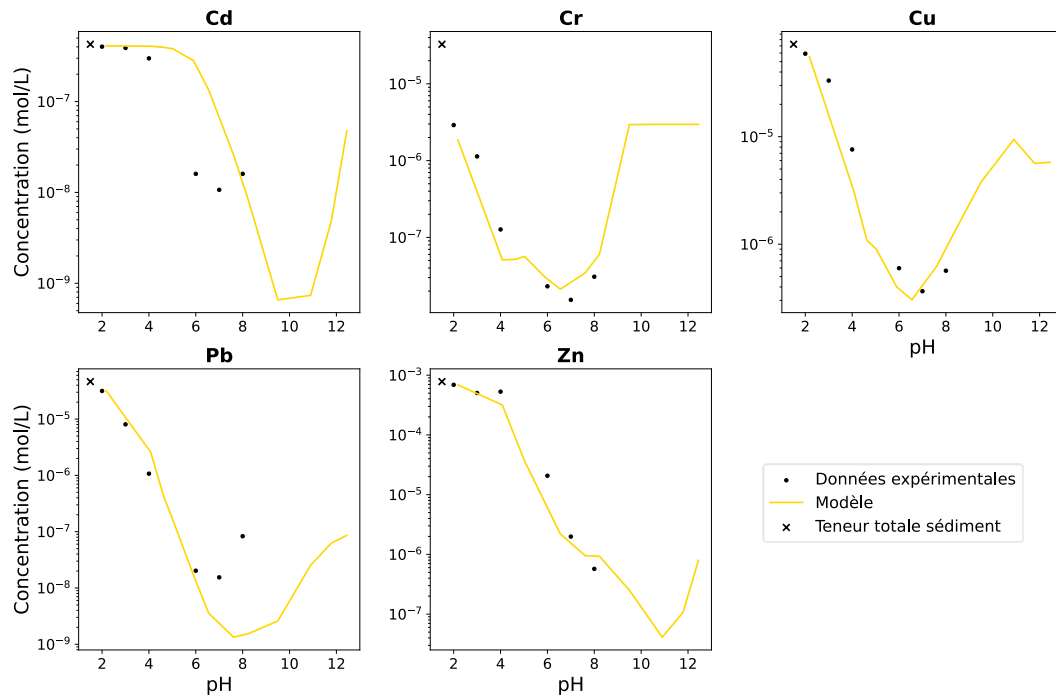


Figure 1 : Concentrations totales (Cd, Cr, Cu, Cr, Pb, Zn) mesurées (points) lors des essais de lixiviation de Delmas-Gadras (2000) et concentrations calculées (lignes) en fonction du pH.

## BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR, 2015. NF EN 14429 - *Caractérisation des déchets — Essais de comportement à la lixiviation — Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.*
- Banc, C., 2021. *Interactions matière organique contaminants inorganiques dans des dépôts de solutions de traitement des eaux fondées sur la nature. Approche combinée ultrafiltration-modélisation.*
- Clozel, B., Ruban, V., Durand, C., Conil, P., 2006. *Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds.* Appl. Geochem. 21, 1781–1798.
- Dai, W., Gautier, M., Lupsea, M., Blanc, D., Gourdon, R., 2023. *A simplified approach for geochemical modelling of complex anthropogenic deposits,* European Association of Geochemistry, Lyon, France.
- Dang, D.P.T., 2023. *Dynamique des contaminants métalliques en gestion des eaux pluviales : apports de la spéciation physique et chimique.*
- Delmas-Gadras, C., 2000. *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier.*
- Drapeau, C., 2018. *Mesure et modélisation de la mobilité et de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques au sein de matrices complexes polluées en fonction du pH: application aux sédiments urbains et déchets miniers.*
- Dzombak, D.A., Morel, F., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide.* John Wiley & Sons.
- El-Mufleh, A., Béchet, B., Ruban, V., Legret, M., Clozel, B., Barraud, S., Gonzalez-Merchan, C., Bedell, J.-P., Delolme, C., 2014. *Review on physical and chemical characterizations of contaminated sediments from urban stormwater infiltration basins within the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS).* Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 5329–5346.
- Goldberg, S., Criscenti, L.J., Turner, D.R., Davis, J.A., Cantrell, K.J., 2007. *Adsorption–Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling.* Vadose Zone J. 6, 407–435.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations.*
- Solpuker, U., Sheets, J., Kim, Y., Schwartz, F.W., 2014. *Leaching potential of pervious concrete and immobilization of Cu, Pb and Zn using pervious concrete.* J. Contam. Hydrol. 161, 35–48.
- Tedoldi, D., Chebbo, G., Pierlot, D., Kovacs, Y., Gromaire, M.-C., 2016. *Impact of runoff infiltration on contaminant accumulation and transport in the soil/filter media of Sustainable Urban Drainage Systems: A literature review.* Sci. Total Environ. 569–570, 904–926.