

Méthodologie d'évaluation du relargage du cuivre piégé dans des sédiments de l'assainissement urbain

Innovative method for the assessment of copper leaching in urban stormwater sediments

Clémentine Drapeau¹, Laurent Lassabatère¹, Denise Blanc²,
Cécile Delolme¹

¹Université de Lyon 1, UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, ENTPE, CNRS, 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France, mél : clementine.drapeau@entpe.fr

²Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) - Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

RÉSUMÉ

Cet article porte sur la mesure, la modélisation et la caractérisation géochimique fine du relargage du cuivre, issu d'une matrice sédimentaire urbaine (sédiment de bassin d'infiltration en zone industrielle), par contact avec une source ou une pompe à protons (variation du pH). Pour cela, une méthodologie associant expérimentations en laboratoire (dosage de capacité de neutralisation acido-basique) et modélisation géochimique (logiciel PhreeqC) est présentée. Le modèle permet l'analyse fine et la compréhension du rôle des différentes phases minérales (constitutives et porteuses) et de la matière organique sur le relargage d'un élément trace métallique important : le cuivre.

ABSTRACT

This paper deals with the geochemical characterization and modeling of the release of copper from an urban sedimentary matrix (collected in an infiltration pond located in an industrial catchment) in contact with a proton source or sink (pH variations). The methodology proposed combines laboratory experiments (Acid Neutralization Capacity titration - ANC) with geochemical modeling (PhreeqC software). Geochemical modeling allows the precise description of the role of the minerals and organic solid phases on trace metal leaching: copper.

MOTS CLÉS

Capacité de neutralisation acido-basique, Cuivre, Mobilité, Modélisation géochimique, Sédiments urbains

1 INTRODUCTION

Pour faire face à la problématique majeure de la gestion des eaux pluviales, les ouvrages de décantation et d'infiltration de ces eaux ont été développés, dans le but de recharger les nappes phréatiques et de limiter les rejets directs associés aux dysfonctionnements des réseaux de collectes. Ces ouvrages concentrent les apports d'eaux pluviales de bassins versants, sur des surfaces de quelques hectares, où les matières en suspension forment une couche sédimentaire très organique et parfois très contaminée. De nombreuses études sur la composition et la caractérisation de ces produits de l'assainissement pluvial constituent une base de données importante sur les caractéristiques physico-chimiques et les niveaux de pollution (Badin, 2009; El-Mufleh et al., 2014). Certains éléments traces métalliques (ETM) sont très concentrés dans les sédiments et sont connus pour leur toxicité environnementale. Les études effectuées sur leur origine et leur devenir dans l'assainissement pluvial, mettent en évidence l'origine anthropique des ETM présents sous différentes formes (alliage à base de nickel, chrome, cuivre, zinc, plomb...) (Lee et al., 1997; Clozel et al., 2006).

Ces eaux pluviales contribuent à l'apport d'éléments majeurs et traces, mais elles sont également vecteur potentiel de mobilité des éléments ayant déjà sédimentés dans le sol et vers les nappes. La compréhension des interactions physico-chimiques sont alors fondamentales et doivent être connues pour décrire cette mobilisation des ETM en phase liquide. Les équilibres chimiques sont décrits par les constantes d'équilibre des différentes réactions aux interfaces liquide/solide (dissolution/précipitation, adsorption, échange d'ions...) et permettent de représenter la mobilisation en phase liquide des éléments majeurs et traces. L'eau pluviale en contact avec les phases solides peut être de nature très variable : riche ou pauvre en oxygène, en carbone, en protons, en éléments sous différentes formes.... C'est pourquoi, les sédiments subissent des processus d'altération par dissolution qui sont inhibés ou catalysés par les conditions du milieu, donc de la composition physico-chimique de l'eau de ruissellement. C'est particulièrement le pH qui est le facteur principal de dissolution des minéraux et à l'origine des mécanismes de relargage des éléments (Chuan et al., 1995). Mais il existe actuellement encore très peu de connaissances scientifiques sur l'altération des phases solides des sédiments de l'assainissement urbain au contact de l'eau pluviale et de ses sources/puits de protons. Ainsi, il convient aujourd'hui de caractériser ces mécanismes et de les modéliser dans le but de i) mieux gérer l'ouvrage d'infiltration, ii) connaître le risque de contamination chimique de la nappe réceptrice, iii) décider de leur devenir en cas de curage (choix du traitement, filière de valorisation après traitement).

Il faut pour cela, caractériser finement la composition géochimique des sédiments et comprendre les principaux mécanismes de remobilisation des éléments majeurs et traces métalliques dans ces ouvrages. Cette méthodologie associant expérimentations et modélisation est encore peu développée, particulièrement sur des matrices complexes (Van der Sloot and Kosson, 2012). Après avoir travaillé sur la modélisation de la mobilité potentielle des éléments majeurs présents dans des sédiments pluviaux (Drapeau et al., 2015), cet article porte sur la caractérisation géochimique et la compréhension du relargage d'un élément trace métallique important, le cuivre, issu d'une matrice sédimentaire urbaine (sédiment du bassin d'infiltration de Django Reinhardt, Chassieu, est lyonnais) par contact avec une source ou une pompe à protons (variation du pH). Pour cela une méthodologie d'association entre un dosage expérimental (ANC– Acid Neutralization Capacity) et sa modélisation associée (logiciel PhreeqC) est présentée.

2 MATERIEL ET METHODE

2.1 Echantillonnage

Le site d'étude est un bassin d'infiltration d'eau pluviales de 2 hectares (30 000 m³ d'eau) : Django Reinhardt, Chassieu, banlieue Est de Lyon, drainant une zone industrielle de près de 185 hectares. L'échantillonnage a été réalisé le 20 avril 2015 sur une zone régulièrement immergée. Les sédiments s'y accumulent sur une épaisseur d'environ 20 centimètres. 5 prélèvements de sédiments ont été réalisés pour obtenir 5 kg de sédiment (éléments grossiers enlevés manuellement). Les échantillons ont été homogénéisés au laboratoire avant d'avoir été lyophilisés et conservés à 4°C.

Une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) couplée à une analyse élémentaire du contenu total des éléments ont permis de décrire semi quantitativement les principaux éléments cibles majeurs et traces présents dans ces sédiments. Afin de proposer une compréhension des mécanismes de relargage des éléments majeurs et traces métalliques, ces données ont été complétées par un dosage de capacité de neutralisation acido-basique (ANC), associé à une approche de modélisation géochimique.

2.2 Dosage de capacité de neutralisation acido-basique

Le dosage ANC permet la caractérisation de la stabilité physico-chimique vis-à-vis notamment des agressions acido-basiques de l'échantillon (Glass and Buenfeld, 1999). Cela s'effectue par l'évaluation du pouvoir tampon et l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Les expérimentations sont réalisées d'après la norme 14429 (AFNOR, 2015) développée par le comité européen de normalisation (CEN). 5g de matière sèche et 50mL d'eau contenant des quantités différentes de HNO_3 et NaOH sont agités mécaniquement pendant 48h dans des batchs de 250mL. Le lixiviat est filtré à 0.45 μm avant détermination des concentrations en éléments majeurs et traces (ICP-AES), et mesures physico-chimiques (pH, conductivité et potentiel d'oxydoréduction).

Les variations du pH en fonction des équivalents H^+ apportés sont transformées par dérivation du pH/H^+ ajoutés, en fonction du pH (Glass and Buenfeld, 1999; Peyronnard et al., 2009b). La courbe transformée permet ainsi la détermination des zones tampons et les phases de dissolution des phases minérales associées, permettant ainsi une meilleure compréhension de l'évolution des concentrations des différents éléments solubilisés en fonction du pH.

2.3 Modélisation géochimique associée

La modélisation géochimique (PHREEQC, version *Interactive alpha* 3.1.2.8538) permet de représenter de manière conceptuelle le milieu solide et son évolution. Le logiciel PHREEQC, basé sur une approche déterministe, propose une approche réactionnelle où toutes les réactions chimiques sont combinées par des outils de résolution numérique (Appelo and Postma, année?). La base de données utilisée ici est *hlln_db* (Peyronnard et al., 2009b).

L'association entre l'approche expérimentale et la modélisation du relargage du cuivre est réalisée suivant 3 étapes : i) Création d'une banque de données relatives aux phases porteuses du cuivre à l'aide d'une étude bibliographique et d'une modélisation inverse de la solubilité du cuivre dans le sédiment étudié avec de l'eau distillée (cf. paragraphe suivant), ii) Identification et quantification des phases ajoutées une par une dans l'assemblage complexe modélisé antérieurement pour l'étude du relargage des éléments majeurs (Tableau 1, en bleu), par comparaison avec les résultats expérimentaux du relargage du cuivre (Tableau 1, en rouge), iii) simulation complète de l'assemblage, mise en évidence et analyse de la spéciation du cuivre en fonction du pH (Figures 2a et 2b).

Pour le modèle géochimique, le protocole expérimental est représenté fidèlement en termes de quantité de solide, de liquide et de phase gazeuse, de dosage d'ANC est modélisé au plus proche de l'expérimental : ajouts de l'acide (HNO_3) et de la base (NaOH) dans les mêmes quantités maximales mais avec une précision de 200 mesures chacun. Le modèle prend en compte la dissolution/précipitation des phases minérales mais également la complexation de surface (sur la matière organique ou d'autres phases), les échanges d'ions et la phase gazeuse, non négligeable, présente dans le batch (volume constant et pression partielle initiale atmosphérique). La trame d'assemblage des éléments majeurs (calcium, silicium, fer, aluminium, soufre et phosphate) est présentée en bleu dans le Tableau 1 (Drapeau et al., 2015).

D'après l'étude bibliographique et la modélisation inverse, le cuivre présent dans des sédiments urbains se trouve principalement : (Fulda et al., 2013; Zuo et al., 2012) :

- i) en phase minérale, principalement sous les formes de ténorite (CuO) et/ou cuprite (Cu_2O) (Fulda et al., 2013), et en fraction résiduelle,
- ii) en lien avec des carbonates, qu'il est possible d'introduire sous forme de solution solide (permettant une fixation sur la phase de sorte à avoir la même constante d'équilibre et d'avoir une composition variable des minéraux) (Appelo and Postma; Rimstidt et al., 1998; Zuo et al., 2012),
- iii) en lien avec la matière organique, qu'il est possible d'introduire dans le modèle par des mécanismes d'adsorption de surface (Matynia et al., 2010; Milne et al., 2003),
- iv) en lien avec les oxydes de Mn(III,IV), de Fe(III) oxydes et hydroxydes (Fulda et al., 2013; Zuo et al., 2012), qu'il est possible d'introduire par des mécanismes d'adsorption de surface (Dzombak and Morel, 1990; Khaodhiar et al., 2000),
- v) en lien avec argiles minérales, qu'il est possible d'introduire en solution solide (Parkman et al., 1999; Strawn et al., 2004).

Tableau 1 : Réactions, constantes d'équilibre et quantités des phases de l'assemblage minéral représentant l'échantillon (assemblage des majeurs / * relatifs au cuivre)

	Phases	Réactions	Lok_K	Quantités dans le modèle	Sources	
Phases en équilibre	Al(OH) ₃ (am)	Al(OH) ₃ + OH ⁻ ↔ Al(OH) ₄ ⁻	0.24	6	MI, B	
	Albite	NaAlSi ₃ O ₈ + 4 H ⁺ ↔ Al ³⁺ + Na ⁺ + 2 H ₂ O + 3 SiO ₂	2.7645	0.05 DO	CM	
	Apatite	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ + 4 H ⁺ ↔ H ₂ O + 3 HPO ₄ ²⁻ + 5 Ca ²⁺	-3.0746	0.1 DO	QE, ES, MI	
	* Delafossite	CuFeO ₂ + 4 H ⁺ ↔ Cu ⁺ + Fe ³⁺ + 2 H ₂ O	-6.4172	0.065 DO	MI, B	
	Epidote	Ca ₂ FeAl ₂ Si ₃ O ₁₂ OH + 13 H ⁺ ↔ Fe ³⁺ + 2 Al ³⁺ + 3 Ca ²⁺ + 3 SiO ₂ + 7 H ₂ O	32.9296	1.5 DO	MI, B	
	Fe(OH) ₃ (am)	Fe(OH) ₃ + 3 H ⁺ ↔ Fe ³⁺ + 3 H ₂ O	5.0	7	QE, ES, MI	
	* Ferrite_Cu	CuFe ₂ O ₄ + 8 H ⁺ ↔ Cu ²⁺ + 2 Fe ³⁺ + 4 H ₂ O	10.3160	0.12 DO	MI, B	
	Orthose	KAlSi ₃ O ₈ + 4 H ⁺ ↔ Al ³⁺ + K ⁺ + 2 H ₂ O + 3 SiO ₂	-0.2753	0.3 DO	CM	
	Pyrite	FeS ₂ + H ₂ O ↔ 0.25 H ⁺ + 0.25 SO ₄ ²⁻ + Fe ²⁺ + 1.75 HS ⁻	-24.6534	0.1	CM, QE, ES	
	Quartz	SiO ₂ + 2 H ₂ O ↔ SiO ₂ (OH) ₂ ²⁻ + 2 H ⁺	-26.959	1.7 DO	CM	
	Strengite	FePO ₄ ·2H ₂ O + H ⁺ ↔ Fe ³⁺ + HPO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O	-11.3429	0.5 DO	QE, ES, MI	
	Rutile	TiO ₂ + 2 H ₂ O ↔ Ti(OH) ₄	-9.6452	5.008	CM	
Solution solide	Calcite	CaCO ₃ : * 3/10000 : CuCO ₃	1.8487	9	CM, B	
	Illite (argile)	K _{0.6} Mg _{0.25} A _{1.8} Al _{0.5} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂ * 5/100 Cu _{0.6} Mg _{0.25} A _{1.8} Al _{0.5} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂	9.0260	0.8	CM, B	
Adsorption	Matière organique	Oa_sOH ↔ Oa_sO ⁻ + H ⁺	-2.64	13 (S ₀)	CM, B	
		Ob_sOH ↔ Ob_sO ⁻ + H ⁺	-8.3	6.5 (S ₀)	CM, B	
		Oa_sOH + Ca ²⁺ ↔ Oa_sOCa ⁺ + H ⁺	1.75	19.5 (S ₁)	B, CS	
		Ob_sOH + Ca ²⁺ ↔ Ob_sOCa ⁺ + H ⁺	1.75		B, CS	
		Oa_sOH + Fe ²⁺ ↔ Oa_sOFe ⁺ + H ⁺	0.55	0.001 (S ₁)	B, CS, ES	
		Ob_sOH + Fe ²⁺ ↔ Ob_sOFe ⁺ + H ⁺	0.55		B, CS, ES	
		Oa_sOH + Fe ³⁺ ↔ Oa_sOFe ²⁺ + H ⁺	-4.75		B, CS, ES	
		Ob_sOH + Fe ³⁺ ↔ Ob_sOFe ²⁺ + H ⁺	-26.75		B, CS, ES	
		Oa_sOH + Al ³⁺ ↔ Oa_sOAl ²⁺ + H ⁺	-2.58	0.000002	B, CS	
		Ob_sOH + Al ³⁺ ↔ Ob_sOAl ²⁺ + H ⁺	-10.53	(S ₁)	B, CS	
		* Oa_sOH + Cu ²⁺ ↔ Oa_sOCu ⁺ + H ⁺	-1.245	2.87E-09 (S ₁)	B, CS	
		* Ob_sOH + Cu ²⁺ ↔ Ob_sOCu ⁺ + H ⁺	-7.555		B, CS	
		Oxydes de fer	* Cu ²⁺ + Fe_sOH ↔ Fe_sOCu ⁺ + H ⁺	2.89	0.09 (S ₁)	B, CS

DO : Dissolve Only, S₀ : Surface initiale, S₁ : Surface après le chargement. La quantité des phases minérales est en mmol/100g de sédiment, soit en mmol/kg d'eau. La quantité de la matière organique initiale et son chargement en éléments est en mmol/kg d'eau. QE : Quantification des éléments, CM : Caractérisation Minéralogique, ES : Extractions Séquentielles, B : Bibliographie, CS : Chargement de la Surface, MI : Modélisation Inverse.

3 RESULTATS

3.1 Etude du pH et du relargage des majeurs

L'échantillon étudié est constitué de 22,2% de matière organique, 20% de silicium, 5% de calcium et 2% d'aluminium. Les phases minérales majeures sont des silicates (quartz, albite, chamosite, orthose, labradorite), de la calcite, de l'illite, de la pyrite, du rutile et de la magnétite. La description précise de l'assemblage modélisé est présentée dans le Tableau 1. Les résultats de modélisation (Figure 1a) sont en adéquation avec les résultats expérimentaux et montrent le pouvoir tampon important du sédiment testé. Les deux zones caractéristiques sont bien modélisées : la zone tampon à pH=6 et la pente entre pH=6 et pH=1, autant qualitativement (valeurs des pH) que quantitativement (quantités d'acide introduites/pentes).

La figure 1(b) illustre les courbes transformées par dérivation. La modélisation géochimique permet de faire correspondre chacun des pics à une dissolution/précipitation de phases minérales. Cela permet d'identifier dans le signal, les phases responsables des évolutions marquées (zone tampon ou

relargage d'éléments). Ainsi, la zone tampon à pH = 6 est due principalement à la dissolution de la calcite, de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de l'épidote. La pente adoucie entre les pH=6 et pH=1 est due à une succession de dissolution de phase ayant un pouvoir tampon : épidote, $\text{Al}(\text{OH})_3$, delafossite, illite, orthose, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ferrite-Cu et la matière organique.

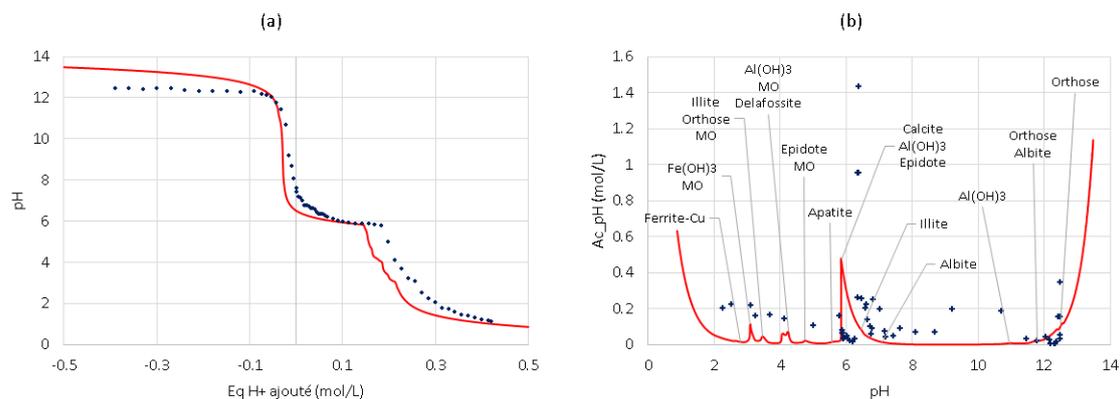


Figure 1 : pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés (a) ; dérivée des équivalents H^+ ajoutés sur la dérivée du pH en fonction du pH, et zones de dissolution des phases minérales (b). Expérimental : croix, modélisation : ligne

Cette modélisation de l'ANC reproduit fidèlement le relargage des majeurs Ca, Al, Si et Fe, selon la méthodologie appliqué sur les résultats moins complet d'une ANC en 2013 (Drapeau et al., 2015). Pour le **calcium**, le relargage est important pour des pH ≤ 6.5 jusqu'à un plateau stable autour de pH=6. Cela s'explique principalement par la dissolution de la calcite (pH = 5.9), et plus légèrement, par la dissolution de l'apatite (pH=5.4) et de l'épidote (pH = 4.7). Le relargage modéré du calcium, lorsque le pH est supérieur à 9.5 et inférieur à 2, s'explique principalement par l'adsorption du calcium sur la matière organique.

Le **silicium** quant à lui, suit un premier relargage à pH inférieur à 5.7 par la dissolution de l'épidote (pH=4.7) et un second à partir de pH=3.7 dû à la dissolution de l'orthose. En zone basique, le premier relargage à pH supérieur à 10.6 est dû à la dissolution du quartz, la seconde, plus significatif est réalisé par la dissolution de l'orthose et de l'albite.

En ce qui concerne l'**aluminium**, le premier saut de relargage en pH acide s'explique par la dissolution de l'épidote (pH=4.7), le second par la dissolution de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH = 4.2), et le dernier par la dissolution de l'orthose (pH = 3.3). En zone basique, le premier saut de relargage correspond à la dissolution d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (pH = 11.1), le second par la dissolution de l'albite (pH = 12) et le dernier par celle de l'orthose (pH = 12.7).

Enfin, le **fer** est relargué en zone acide en trois phases : (i) une première phase à pH inférieur à 5.8 dû à la dissolution de l'épidote (pH=4.7) et de la delafossite (pH=4.4) (ii) une seconde phase à pH inférieur à 3.5 dû à la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH=3), et (iii) une dernière phase à pH inférieur à 2.8 dû à la dissolution de la strengite (pH=2.1) de la ferrite-Cu (pH=2.8). En zone basique, le relargage du fer est beaucoup moins significatif, on retrouve deux zones de relargage à pH supérieur à 7.5 dû à la dissolution de la strengite (pH=10), et une zone à pH=13.3, dû à la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH=13.5).

Le **phosphore** est principalement relargué par la dissolution de l'apatite et la strengite, mais les relargages en zones extrêmes ne sont pas cohérent avec les résultats expérimentaux. Il en est de même pour le relargage en zone basique du **soufre**. L'identification des mécanismes impliqués dans la dynamique du phosphore et du soufre ne sont pas encore totalement identifiés.

3.2 Relargage du cuivre

L'échantillon étudié contient en moyenne 284.7 mg/kg (+/-24.5) de cuivre. Cette concentration est représentative de ce type de sédiment urbain puisqu'on trouve en moyenne 247.8 mg/kg de cuivre sur d'autres bassins (Clozel et al., 2006). Lors de l'ANC, le relargage maximum se situe en zone très acide avec 260 mg/kg de cuivre relargué, soit 91.3% du contenu total.

Selon la méthodologie explicitée précédemment, les phases porteuses de cuivre ont été introduites dans le modèle à partir des phases décrites dans le Tableau 1. Les quantités initiales de chacune des phases ont été définies grâce à la teneur totale en cuivre du sédiment, aux proportions pour chaque compartiment définies dans la bibliographie et par ajustement des données expérimentales.

Le modèle représente correctement la solubilisation de Cu en fonction du pH (Figure 2a). Le relargage en zone acide et basique suit les bonnes tendances, autant sur les pentes de relargage que sur les proportions de cuivre relargué. On observe un relargage plus marqué et brutal en zone acide alors qu'il est plus progressif en zone basique. La mobilité du cuivre est minimale entre pH=5 et pH=7, tout en étant significative dans ces zones de pH « naturels », usuels des eaux de pluie (Larmet, 2008).

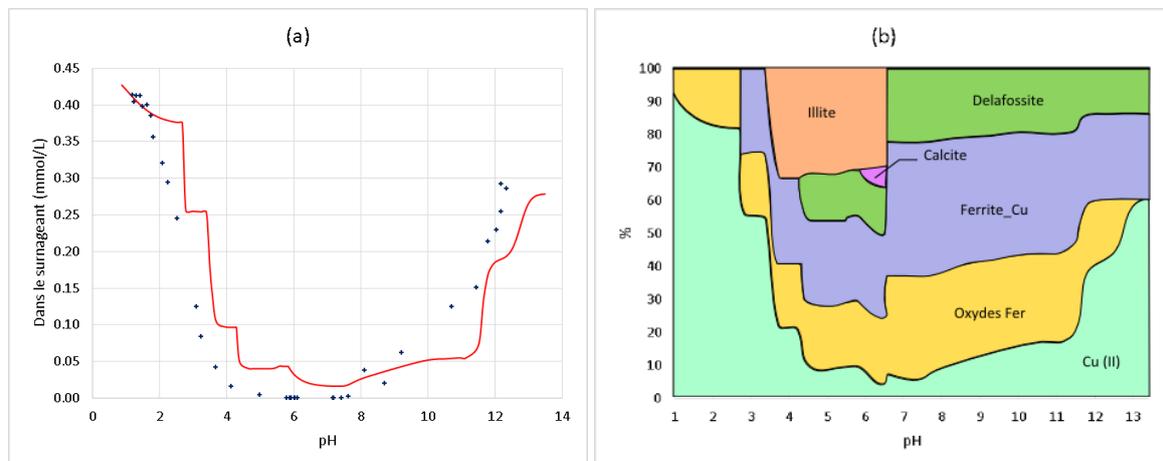


Figure 2 : Relargage du cuivre en fonction du pH (a), spéciation du cuivre en fonction du pH (b), Expérimental : croix, modélisation : ligne

Le modèle permet également une analyse fine de l'évolution de la spéciation du cuivre (soluble et en phase solide) en fonction du pH. La figure 2b décrit les proportions relatives de différentes formes de cuivre en fonction du pH. Le cuivre relargué en solution aqueuse est principalement sous la forme de Cu(II). Les phases minérales pures jouent un rôle non négligeable sur le relargage du cuivre : la ferrite et la delafossite principalement. Les phases porteuses jouent également un rôle dans les premières zones de relargage du cuivre, et particulièrement l'illite. L'adsorption du cuivre sur la matière organique n'est pas importante, alors que l'adsorption sur les oxydes de fer, explique la rétention de 20% du cuivre entre les pH 2.3 et 12.

Ces résultats concordent avec d'autres études sur le relargage et la spéciation des éléments traces métalliques. En effet, sur des sédiments carbonatés, contenant des oxydes et des silicates, on retrouve l'adsorption par liaison covalente (adsorption spécifique), ici entre l'adsorption sur le fer et l'intégration sur l'illite et la calcite, mais également sur les oxydes, ici les oxydes de fer. En revanche, malgré la très forte teneur en matière organique dans les sédiments, les mécanismes de sorption/désorption sur cette phase ne sont pas prépondérants.

4 CONCLUSION

La méthodologie d'association d'un dosage ANC suivit d'une modélisation adaptée est donc une expérimentation simple, peu coûteuse, qui évite de réaliser d'autres expérimentations plus complexes (comme l'extraction séquentielle). Cette association entre caractérisation minéralogique, dosage ANC, recherche bibliographique et modèle géochimique permet une caractérisation très fine de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques sur toute la gamme de pH. D'un point de vue opérationnel, cela pourrait être une aide majeure quant à la gestion de ces sédiments pollués et principalement autour des problématiques de stabilisation et d'extraction de ces polluants.

Cette démarche permet également de tester la sensibilité du modèle à la présence/absence de certaines phases ainsi que la prise en compte de certains mécanismes. Il est aussi possible d'introduire des changements de paramètres physico-chimiques comme l'ouverture à l'atmosphère et à terme, l'introduction des paramètres d'écoulement physique. Cependant, elle n'est pas totalement représentative de toute la complexité géochimique du système. Par exemple, la dissolution de la matière organique n'est pas encore prise en compte. Il faut encore progresser dans ce sens et rajouter les autres processus de relargage des éléments dans le modèle.

Afin de pouvoir appliquer cette méthodologie sur d'autres éléments traces métalliques mais également sur d'autres types de matrices polluées, il serait intéressant de réaliser une méthodologie générale, prenant en compte tous les processus de relargage d'éléments. A terme, il serait également intéressant de mener des expérimentations de validation des données fournies par le modèle sur différentes phases solides complexes.

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*.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., n.d. *Geochemistry, groundwater and pollution*, A.A. Balkema Publishers. ed.
- Bäckström, M., 2001. *Particle trapping in grassed swales*. *Nouv. Technol. Assainissement Pluvial* 1, 391–398.
- Badin, A.-L., Bedell, J.-P., Delolme, C., 2009. *Effect of water content on aggregation and contaminant leaching: the study of an urban Technosol*. *J. Soils Sediments*. 9(6):653-663
- Chuan, M.C., Shu, G.Y., Liu, J.C., 1995. *Solubility of heavy metal in a contaminated soil: effects of redox potential and pH*. *Water. Air. Soil Pollut.* 90, 13.
- 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, 18.
- Drapeau, C., Lassabatere, L., Blanc, D., Delolme, C., 2015. *Caractérisation et modélisation géochimique de la solubilisation des éléments minéraux majeurs dans les sédiments de l'assainissement urbain*, in: *Poster scientifique*. Presented at the Journées scientifiques du GFHN, Marne-la-Vallée.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M., 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, 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.* 18.
- Fulda, B., Voegelin, A., Ehlert, K., Kretzschmar, R., 2013. *Redox transformation, solid phase speciation and solution dynamics of copper during soil reduction and reoxidation as affected by sulfate availability*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 123, 385 – 402. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.017
- Glass, G.K., Buenfeld, N.R., 1999. *Differential acid neutralisation analysis*. *Cem. Concr. Res.* 29, 1681–1684.
- Khaothiar, S., Azizian, M.F., Osathaphan, K., Nelson, P.O., 2000. *Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system*. *Water. Air. Soil Pollut.* 119, 105–120.
- Larmet, H., 2008. *Mobilisation et transfert de Zn, Cd, Cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : Influence des conditions hydrodynamiques*. Thèse de doctorat, Terre, univers, environnement. Grenoble : Université Joseph Fourier, 2007, 327 p..
- Lee, P.K., Touray, J.C., Baillif, P., Ildefonse, J.P., 1997. *Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along A-71 motorway in Sologne, France*. *Sci. Total Environ.* 201, 1–15.
- Matynia, A., Lenoir, T., Causse, B., Spadini, L., Jacquet, T., Manceau, A., 2010. *Semi-empirical proton binding constants for natural organic matter*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 15.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. *Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion binding by Humic Substances*. *Environ. Sci. Technol.* 37, 13.
- 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*.
- Parkman, R., Charnock, J., Bryan, N., Livens, F., Vaughan, D., 1999. *Reactions of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite*. *Am. Mineral.* 84, 407–419.
- Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M., Moszkowicz, P., 2009b. *Study of mineralogy and leaching behavior of stabilised/solidified sludge using differential acid neutralization analysis Part II : Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification*. *Cem. Concr. Res.* 39, 9.
- Rimstidt, J.D., Balog, A., Webb, J., 1998. *Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1851 – 1863. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00125-2
- Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E., Kukkadapu, R.K., 2004. *Copper sorption mechanisms on smectites*. *Clays Clay Miner.* 52, 321–333.
- Van der Sloot, H., Kosson, D., 2012. *Use of characterisation leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes*. *J. Hazard. Mater.* 207, 36–43.
- Zuo, X., Fu, D., Li, H., 2012. *Speciation distribution and mass balance of copper and zinc in urban rain, sediments, and road runoff*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 4042–4048. doi:10.1007/s11356-012-0907-z