



COLMATAGE ET EFFET FILTRE DES BERGES  
LORS DE L'ALIMENTATION  
DES NAPPES ALLUVIALES PAR LES COURS D'EAU  
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

86 SGN 371 EAU

Août 1986

par

D. DARMENDRAIL

## T A B L E   D E S   M A T I E R E S

1 - <u>INTRODUCTION</u>	5
2 - <u>ALIMENTATION INDUITE A TRAVERS UNE BERGE</u>	7
2.1 - <u>Généralités</u>	7
2.2 - <u>Modélisation de l'alimentation induite</u>	10
2.2.1 - <u>Variations naturelles de la rivière</u>	10
2.2.2 - <u>Ecoulement induit par des pompages à proximité de la berge</u>	11
3 - <u>MECANISME DU COLMATAGE ET DE LA FILTRATION GEOCHIMIQUE</u>	16
3.1 - <u>Généralités</u>	16
3.2 - <u>Fonctionnement hydraulique de l'aquifère</u>	17
3.2.1 - <u>Transport des solides</u>	17
3.2.2 - <u>Transport des solutés sans interaction avec la matrice</u>	25
3.3 - <u>Processus géochimique impliqué dans l'effet filtre</u>	32
3.3.1 - <u>Sorption (échange, adsorption/désorption)</u>	33
3.3.2 - <u>Précipitation/dissolution</u>	49
3.3.3 - <u>Floculation/coagulation</u>	54
3.3.4 - <u>Potentiels de remobilisation</u>	58
3.3.5 - <u>Formation de complexes dissous</u>	65
3.4 - <u>Conclusions</u>	68

4 - <u>ETUDE DU PHENOMENE EN COURS</u>	69
4.1 - <u>France</u>	69
4.1.1 - Deule	69
4.1.2 - Rhône	70
4.1.3 - Thur	71
4.2 - <u>R.F.A.</u>	71
4.2.1 - Rhin : boucle de Weiss	71
4.2.2 - Rhin : Langel-Worringen	72
4.2.3 - Rhin : Flehe	73
4.2.4 - Neckar	73
4.3 - <u>Suisse</u>	74
4.3.1 - Limmat	74
4.3.2 - Aar	74
5 - <u>CONCLUSIONS</u>	75

T A B L E D E S F I G U R E S

Fig. 1 - Principaux types de complexes alluviaux	8
Fig. 2 - Schématisation de la membrane colmatante	7
Fig. 3 - Cas des contrecanaux du Rhône	9
Fig. 4 - Représentation schématique d'un puits à proximité d'un cours d'eau	13
Fig. 5 - Implantation des piézomètres pour un pompage d'essai à proximité d'un cours d'eau à berges colmatées	15
Fig. 6 - Première phase de l'accumulation de particules solides dans un milieu poreux	17
Fig. 7 - Rapport limite $D_p/d$	17
Fig. 8 - Différents types de dépôts solides	18
Fig. 9 - Probabilité de rétention en fonction de la taille des particules	19
Fig. 10 - Répartition des vitesses apparentes de l'écoulement vers le puits par unité de longueur de berge	20
Fig. 11 - Influence de la vitesse d'écoulement sur la résistance hydraulique	22
Fig. 12 - Approche de la détermination de l'extension de la plage d'infiltration	24
Fig. 13 - Action de la convection sur le transport d'un traceur	25
Fig. 14 - Action de la convection et de la dispersion	26
Fig. 15 - Distribution des vitesses à l'intérieur des pores	27
Fig. 16 - Action de la taille des pores sur la dispersion des particules	27

Fig. 17 - Influence du parcours du solvant sur la dispersion des particules	28
Fig. 18 - Dispersion longitudinale en milieu totalement saturé	29
Fig. 19 - Variantes de la figure n° 18	29
Fig. 20 - Sorption du cadmium sur diverses calcites	34
Fig. 21 - Relations linéaires entre la taille et la teneur en métaux des sédiments	35
Fig. 22 - Isotherme de FREUNDLICH	36
Fig. 23 - Isotherme de LANGMUIR	37
Fig. 24 - Relation *Bs-*Bh	38
Fig. 25 - Influence du flux sur la cinétique des réactions	39
Fig. 26 - Influence de la nature de l'ion sur la cinétique des réactions	40
Fig. 28 - Influence du pH sur la rétention de certains métaux lourds	41
Fig. 29 - Influence d'un cation compétiteur sur la fixation du cadmium	42
Fig. 30 - Influence de la taille des solides et du taux en matières organiques	43
Fig. 31 - Influence de la concentration en M.E.S. sur la rétention des métaux lourds	43
Fig. 32 - Isotherme d'adsorption de composés organiques hydrophobes	44
Fig. 33 - Relation entre Kow et Kp pour des benzènes	44
Fig. 34 - Relation entre Kp et foc pour des composés organiques hydrophobes	46
Fig. 35 - Dépendance de D vis à vis de la force ionique	47
Fig. 36 - Diagramme de solubilité du zinc	49
Fig. 37 - Dépendance de la solubilité du zinc vis à vis du pH	50
Fig. 38 - Dépendance de la solubilité du zinc vis à vis du pH	50
Fig. 39 - Diagramme de solubilité du plomb	51
Fig. 40 - Diagramme de solubilité du cadmium	51
Fig. 41 - Saturation vis à vis de l'otavite	52
Fig. 42 - Solubilité de Cd vis à vis de deux sols	53
Fig. 43 - Activité maximum de certains métaux lourds en équilibre avec leurs hydroxydes	54
Fig. 44 - Concentration relatives en espèces du plomb et du cuivre dans les eaux douces	56
Fig. 45 - Influence de divers électrolytes sur l'adsorption de Cd sur de la montmorillonite	57
Fig. 46 - Spéciation de Zn, Cd, Hg, dans un modèle estuarien	57
Fig. 47 - Dispersion d'argiles par certains anions	60
Fig. 48 - Mobilités électrophorétiques de sols traités avec divers anions	61
Fig. 49 - Dépendance de la mobilité électrophorétique de certains sols vis à vis du pH	62
Fig. 50 - Concentrations critiques de coagulation	63
Fig. 51 - Chutes de perméabilité due à des dispersions d'argiles	64

Fig. 52 - Spéciation de divers métaux lourds dans 18 sédiments de rivières	66
Fig. 53 - Spéciation de certains métaux lourds dans la Deule (Nord, France)	67

### T A B L E A U X

N° 1 - Principaux symboles utilisés dans le calcul de M.S. HANTUSH	12
N° 2 - Classification des divers types de filtration	19
N° 3 - Capacité d'échange cationique de diverses surfaces solides	35
N° 4 - Estimation du Koc des composés organiques	45
N° 5 - Valeurs des coefficients de retard de certains composés organiques hydrophobes détectés dans la rivière Glatt	48
N° 6 - Distribution des complexes chlorurés du cadmium pour trois forces ioniques	55
N° 7 - Complexation du cadmium dans des eaux de rivières	55
N° 8 - Principales espèces inorganiques dissoutes dans les eaux naturelles, dans des conditions aérobies	56
N° 9 - pH(ZPC) de certains supports solides	59

### T A B L E D E S A N N E X E S

Annexe I : Processus biologiques	77
Annexe II : Relations des bactéries avec les milieux aqueux et solides	84
Annexe III : Chimie des métaux lourds et des pesticides	91
Annexe IV : Détail du calcul de J.P. BOPUCHARD	97
Annexe V : Glossaire	118
Annexe VI : Liste des symboles	131
Annexe VII : Bibliographie	137

## 1 - INTRODUCTION

Une part importante des volumes d'eau souterraine exploitée en France est prélevée dans des aquifères subordonnés à des cours d'eau, et en particulier dans les nappes alluviales (BONNET et MARGAT, 1976). Lors de la réalimentation de ces nappes par les cours d'eau, il est fréquent que s'établisse une frange d'alluvions colmatées. Ce colmatage, souvent perçu comme une nuisance hydraulique, complète néanmoins l'effet de filtration mécanique du milieu alluvial par son pouvoir épurateur. La zone de colmatage, interface entre la nappe et le cours d'eau, joue donc un double rôle de barrière à l'écoulement et de filtre épurateur.

Selon le dictionnaire français d'hydrogéologie (CASTANY et MARGAT, 1977), le colmatage est "une réduction de perméabilité d'un milieu poreux, notamment au voisinage de la paroi d'un puits, d'un forage ou de la berge et du lit d'un cours d'eau, par accumulation d'éléments fins apportés par l'eau, quelle que soit leur provenance (de l'aquifère, du puits ou du cours d'eau de surface)". Le colmatage peut cependant avoir d'autres causes: l'obstruction des pores peut être due au piégeage de bulles de gaz, à la formation de précipités (réaction chimique entre le liquide entrant et celui en place), à l'hydratation, gonflement et dispersion des argiles, ou à l'accumulation de bactéries associées à de la matière organique ou à des colloïdes.

La notion d'effet filtre de la zone colmatante est plus difficile à appréhender. Il s'agit de mettre en évidence, puis dans la mesure du possible de quantifier, les divers mécanismes de migration sélective de différents composants, ioniques ou moléculaires, des solutions le long de lignes de flux.

L'aspect quantitatif de la ressource en eau a déjà été abordé dans une étude documentaire (LALLEMAND-BARRES, 1985). Les processus susceptibles d'être impliqués dans l'aspect qualitatif de la filtration (aspect épurateur) dans la zone colmatée sont présentés ici. Il s'agit, d'une part, d'une courte présentation des phénomènes potentiellement importants (mécanismes hydrodynamiques : transfert et dispersion des solutions, physicochimiques: interactions solide-liquide, biochimiques), et d'autre part d'une courte synthèse bibliographique de quelques travaux appliqués à l'étude de l'effet de la berge colmatée sur l'amélioration de la qualité de l'eau de la nappe alluviale correspondante.

Une bonne compréhension de l'effet filtre devrait permettre de définir les conditions optimales d'utilisation des champs captants situés à proximité d'un cours d'eau, la régulation du débit d'exhaure devant se faire en fonction des dynamiques hydraulique et géochimique du système filtrant. En effet, la rétention de certains polluants reste sous le contrôle des conditions physicochimiques.

Des modifications de ces conditions, notamment au niveau de l'eau superficielle, peuvent déclencher des relargages de ces polluants, qu'il faut pouvoir prévoir.

La synthèse bibliographique sera suivie de rapports d'études expérimentales sur des sites concrets (études de configurations différentes d'écoulement, de nature des terrains filtrants et de polluants impliqués).

Nota Bene: la frange colmatée constitue une zone particulière de l'aquifère alluvial. Certains processus sont susceptibles d'y prendre plus d'importance que dans le reste de l'aquifère, du fait de la fonction d'interface que cette zone forme entre le cours d'eau et la nappe qui lui est associée.

## 2 - ALIMENTATION INDUITE A TRAVERS UNE BERGE

### 2.1 - Généralités

Une part importante des eaux souterraines exploitées est prélevée dans des formations aquifères en liaison avec des cours d'eau (ex: aquifères alluviaux, fig. 1 page suivante). La réalimentation induite, sous l'effet de l'exploitation, est un processus dont on connaît assez mal les mécanismes.

Si le débit pompé est plus important que les réserves, le supplément va être emprunté à la rivière en favorisant les infiltrations à travers la berge. Si l'exhaure est effectuée à courte distance de la rivière (50 - 300 mètres), la part de l'alimentation provenant du cours d'eau est prépondérante (elle peut atteindre jusqu'à 80 à 100 %). Mais la réalimentation de la nappe peut être plus ou moins limitée si les berges et le lit de la rivière sont colmatés (notamment en période d'étiage).

L'intérêt de ce procédé est d'utiliser le filtre naturel que constitue le terrain aquifère ainsi que celui de membrane à laquelle peuvent être assimilés le fond et les berges colmatés, du cours d'eau.

Du point de vue comportement hydrodynamique, cette membrane peut être ramenée à une couche fictive d'épaisseur  $a = (k/k_c) bc$ , et de perméabilité  $k$ , afin de conserver l'homogénéité de l'aquifère : figure 2.

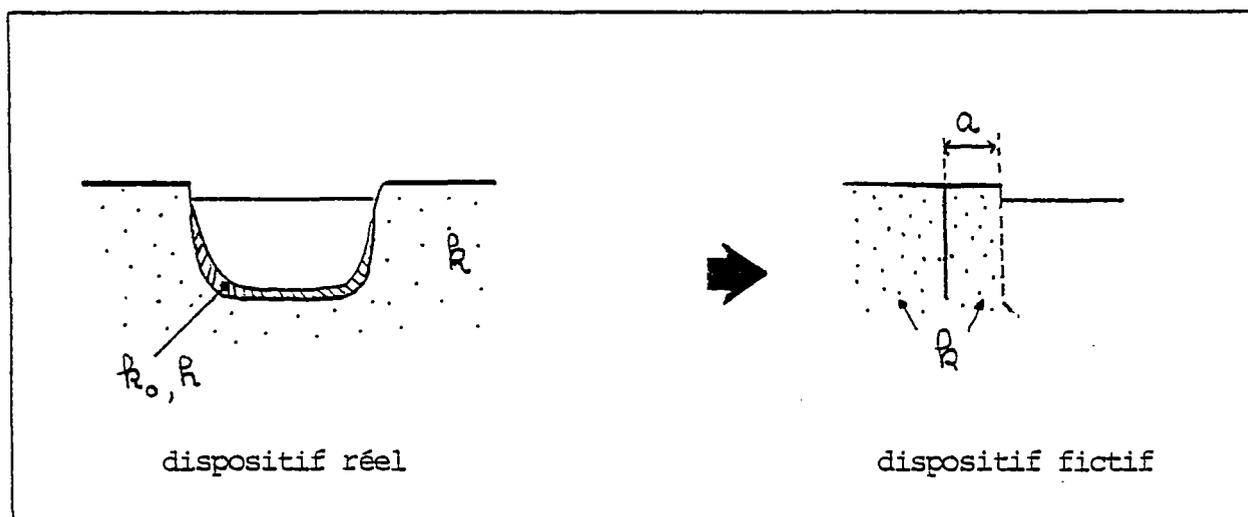
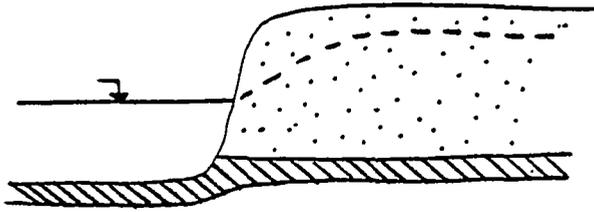
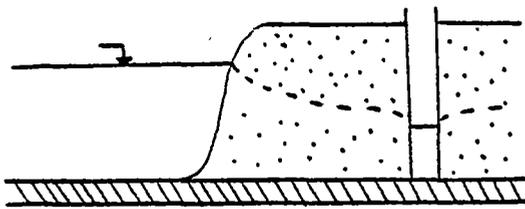


Fig. 2 - Schématisation de la membrane colmatante

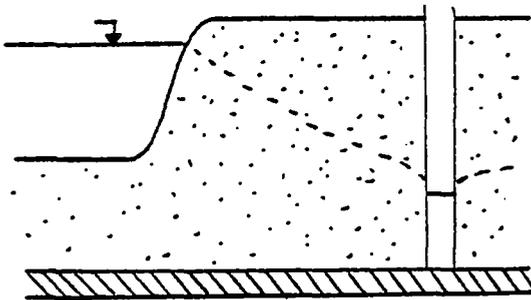
EXEMPLES TYPES



§ GARONNE

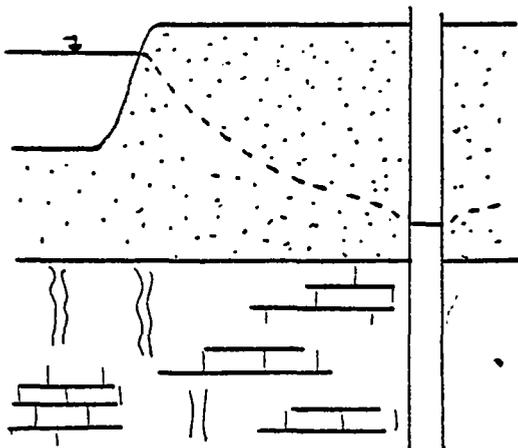


§ MOSELLE



§ RHONE

§ RHIN



§ DEULE

§ SEINE

	substratum
	alluvions
	calcaire- craie
	niveau piézométrique

fig. 1 : principaux types de complexes alluviaux

Cette schématisation facilite les calculs de colmatage dans la mesure où a n'est pas trop grand devant bc. Dans ce cas, on rajoute une couche avec un coefficient d'emmagasinement non négligeable.

Au niveau de cette barrière, plusieurs processus se combinent et ils résultent en une altération du site :

\* physique: diminution de la perméabilité (figure 3).

\* biologie : biodégradation de matériaux (par exemple, des matières organiques,...)

\* chimie des solutions: immobilisation de molécules par précipitation dont les polluants...

\* chimie des interfaces solide-liquide et électrochimie: rétention d'ions par adsorption, mobilité sélective des composants de l'eau.

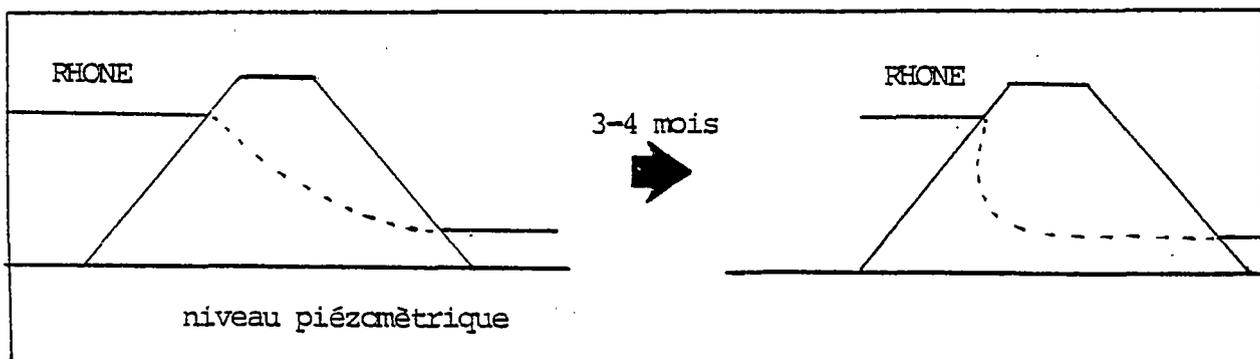


Fig. 3 - Cas des contrecanaux sur le Rhône

La structure particulière des aquifères alluviaux (en lentilles) joue un rôle important dans l'évolution des relations nappe - rivière. Les alluvions, de nature lithologique très variable, sont déposées en lentilles plus ou moins allongées, plus ou moins inclinées par rapport à l'horizontale mais toujours limitées dans l'espace. La granulométrie est, en général, assez homogène dans une lentille, mais elle peut varier sensiblement d'une lentille à l'autre.

Un aquifère alluvial peut cependant, dans bien des cas, être assimilé à un milieu homogène en ce qui concerne la transmission des pressions. Il n'en est pas de même pour le transfert de matière. L'existence d'une seule nappe n'implique pas obligatoirement que la qualité des eaux soit uniforme à

l'échelle de la lentille: sur une même verticale ou dans des zones très voisines, des eaux peuvent présenter des compositions chimiques très différentes, ce qui conduit à admettre l'individualité des systèmes chimiques (discontinuités lithologiques, structurales, ... : FOURNEAUX , 1975).

La dynamique de la berge va dépendre de nombreux facteurs:

\* débit, temps d'infiltration, teneur en matières en suspensions, et composition chimique des eaux de la rivière.

\* perméabilité, vitesse de pores, composition lithologique de l'aquifère, composition des eaux de celui-ci.

L'interaction de ces deux groupes de facteurs va être déterminante dans le développement du colmatage.

## 2.2 - Modélisation de l'alimentation induite

Plusieurs approches sont possibles. Il est possible de séparer plusieurs cas d'études selon que l'écoulement dans la nappe alluviale est induit par un (ou plusieurs) pompage ou non, et selon que les berges des cours d'eau sont colmatées ou non.

### 2.2.1 - Ecoulement induit par les variations naturelles de la rivière

a - Cas des berges non colmatées : BERAUD et al., 1975.

Des variations sinusoïdales du niveau d'une rivière (ex: estuaire affecté par des marées) induisent des variations de la nappe qui suivent la formule de BOUSSINESQ :

$$h_x = h_0 e^{-x \sqrt{\pi S / T_0 T}} \sin \frac{2 \pi t}{T_0} - x \sqrt{\pi S / T_0 T}$$

où  $h_x$ : variation du niveau piézométrique à la distance X de la berge par rapport au niveau moyen de la rivière.

$h_0$  : demi amplitude de la variation de la rivière.

$T_0$  : période la variation sinusoïdale .

L'amplitude de la variation,  $h_x$  , est donné par:

$$h_x = 2 h_0 e^{-x \sqrt{\pi S / T_0 T}}$$

Le temps,  $t_x$ , nécessaire à la propagation d'un maximum ou d'un minimum de l'hydrogramme entre la berge et la distance  $X$  est :

$$t_x = x \sqrt{T_0 S / 4\pi T}$$

Une variation brusque du niveau de la rivière se traduit par :

$$h = h_0 \operatorname{erfc} \sqrt{X^2 S / 4T_0 T}$$

Mais si la nappe est limitée par une barrière étanche située à une distance de la rivière, la variation du niveau est :

$$h = h_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[ \operatorname{erfc} \frac{2nx + x}{2\sqrt{TT_0/S}} + \operatorname{erfc} \frac{2(n+1)x - x}{2\sqrt{TT_0/S}} \right]$$

b - Cas des berges colmatées : CARRY, 1971

$$h = h_0 \operatorname{erfc} \sqrt{X^2 S / 4TT_0} - h \frac{x/a + TT_0 / Sa^2}{\operatorname{erfc} [1/a \sqrt{TT_0/S} + \sqrt{X^2 S / 4TT_0}]}$$

où  $a = K \cdot b_c / K_c$  : coefficient de colmatage

Un suivi piézométrique simultané de la rivière et de la nappe permet de connaître ce paramètre.

### 2.2.2 - Ecoulement induit par des pompages

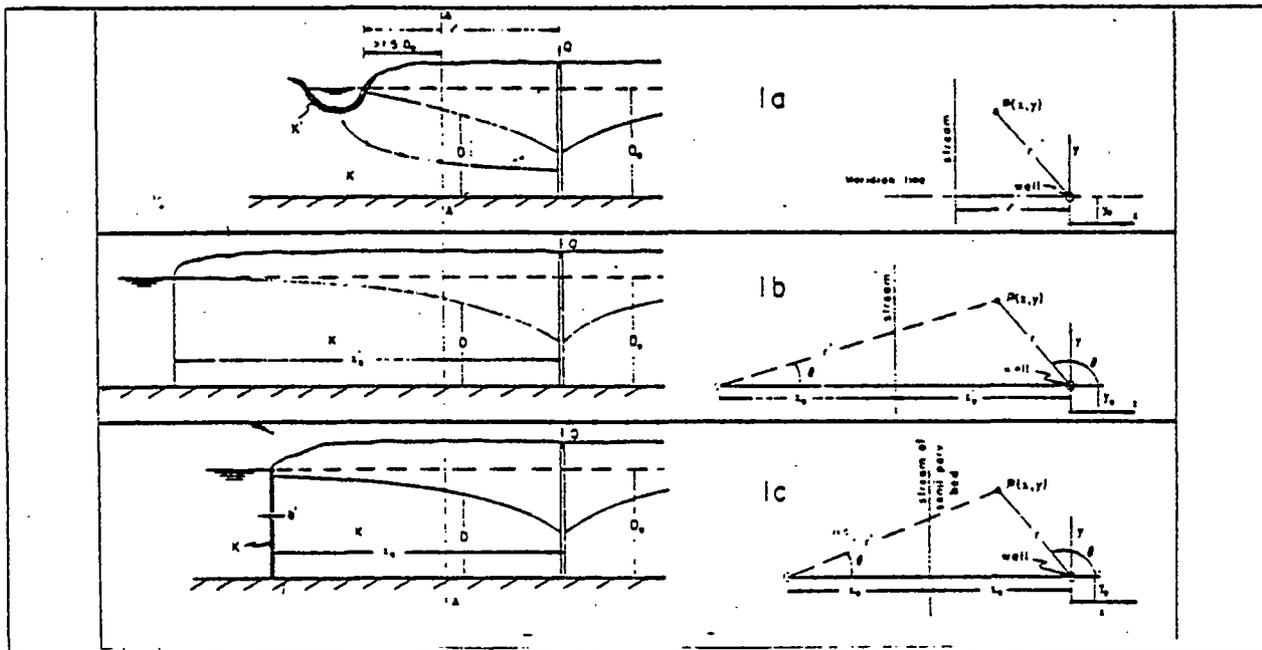
La première approche de ce cas a été effectuée par HANTUSH en 1965. Nous la décrirons ici globalement car elle a servi de base à d'autres auteurs (tels que BOUCHARD, 1985) qui l'ont complétée et adaptée à des cas particuliers.

#### théorie de HANTUSH:

Le débit d'un puits pompant dans un aquifère horizontal, en relation hydraulique avec un cours d'eau, provient aussi bien des réserves de l'aquifère que de l'infiltration induite. Il s'agit donc d'estimer l'infiltration induite à partir des écoulements de surface au travers d'une berge colmatée.

Tableau 1 - Principaux symboles utilisés dans le calcul de M.S. HAN-TUSH (1965).

$a$	$K/(K_c/b)$ ; coefficient de retard du lit semi-perméable ( $L$ )
$b_c$	Epaisseur de la couche semi-perméable ( $L$ )
$D$	Hauteur d'eau dans un piézomètre parfait ( $\approx$ la hauteur de la surface libre au-dessus de la base horizontale de l'aquifère) ( $L$ )
$D_0$	Hauteur saturée initiale dans l'aquifère (peut être prise comme la hauteur saturée qui existerait dans l'aquifère en l'absence de puits de pompage) ( $L$ )
$erfc$	Erreur fonction complémentaire (tabulée)
$Im[f(z)]$	Partie imaginaire de la fonction analytique de la variable complexe $f(z)$
$i^n erfc$	Intégrale d'ordre $n$ de l'erreur fonction complémentaire
$K$	Perméabilité de DARCY de l'aquifère ( $L/T$ )
$K_c$	Perméabilité de DARCY du lit semi-perméable ( $L/T$ )
$e$	Distance du puits à la rivière (cas réel) ( $L$ )
$m$	Moyenne pondérée de la hauteur saturée ( $L$ )
$Q$	Débit de pompage (constant) ( $L^3/T$ )
$Q_r$	Débit prélevé à la rivière à tout moment à partir du début du pompage
$Re(f(z))$	Partie réelle de la fonction analytique $f(z)$
$r$	$= [x^2 + (y - y_0)^2]^{1/2}$ , distance radiale du puits à tout point du domaine d'écoulement ( $L$ )
$r'$	$= [(2x_0 + x)^2 + (y - y_0)^2]^{1/2}$ , distance radiale du puits image à tout point du domaine d'écoulement ( $L$ )
$s$	Valeur approchée du rabattement de la surface libre ( $L$ )
$t$	Temps à partir du début du pompage ( $T$ )
$t_0$	Une période de pompage continue ( $T$ )
$U$	$= x_0 / (4vt)^{1/2}$
$U_0$	$= x_0 / (4vt_0)^{1/2}$
$Vr$	Volume appelé à la rivière pendant une période de pompage continue $t_0$ ( $L^3$ )
$W(u)$	$= \int_u^\infty \exp(-y) dy / y$ , la fonction de puits
$w$	$= (vt)^{1/2} ; a = (x_0/2a)^2 ; U$
$w_0$	$=$ valeur de $w$ pour $t = t_0$
$x, y$	Coordonnées rectangulaires avec le système de référence représenté figure 1



- a) système réel  
 b) système équivalent avec berge non colmatée  
 c) système équivalent avec berge colmatée

Fig. 4 - Représentation schématique d'un puits à proximité d'un cours d'eau.

Ici, la perte de charge à travers le lit colmaté est remplacée par une perte de charge équivalente à travers une couche semi-perméable verticale de coefficient d'emménagement négligeable qui est placée entre l'aquifère et le cours d'eau (figure 4-c) :  $S' \approx 0$ .

Le cours d'eau coupe entièrement l'aquifère et coule en ligne droite sur une distance importante de part et d'autre du puits. La perméabilité,  $K_c$ , de la couche colmatée est très faible par rapport à celle de l'aquifère. L'écoulement à travers ce banc se fait principalement selon la direction perpendiculaire à la berge.

Quand un puits est mis en pompage à débit constant à proximité d'un tel cours d'eau, la cote de la surface libre dans le système peut être définie par :

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta X^2} + \frac{\delta^2 Z}{\delta Y^2} = \frac{1}{v} \frac{\delta Z}{\delta t}$$

en obéissant aux conditions aux limites suivantes:

$$\begin{aligned} Z(X, Y, 0) &= 0 & Z(\infty, X, t) &= 0 \\ Z(X, \pm\infty, 0) &= 0 & \lim_{r \rightarrow \infty} r \frac{\delta Z}{\delta r} &= -Q/\pi K \\ \frac{\delta Z}{\delta X}(-X, Y, t) &= \frac{1}{a} Z(-X, Y, t) \end{aligned}$$

Le mouvement transitoire de la surface libre est donné par la solution finale (après transformation de LAPLACE et séparation des variables):

$$D_0^2 - D^2 = \left( \frac{Q}{2\pi k} \right) \{W(r^2/4vt) - W'(r'^2/4vt) + 2J^*(\alpha, \beta, \delta)\}$$

avec  $J^*(\alpha, \beta, \delta) = 2 \int_1^\infty \exp[-\alpha(t-1) - \beta(t^2 - \delta^2)] \frac{t dt}{t^2 + \delta^2}$

$W(u)$  étant la fonction de puits classique

$$u = r^2/4vt$$

Les conditions aux limites sont alors:

$$\begin{aligned} J^*(\alpha, \beta, \delta) &= J^*(\alpha, \beta, 0) = 0 \\ J^*(0, \beta, \delta) &= W(\beta + \beta^2) \\ J^*(\alpha, 0, \delta) &= 2 \operatorname{Re} [e^{-\alpha} W(Z)] \\ J^*(\alpha, 0, \delta) &= 0 \end{aligned}$$

Si le lit est complètement étanche ( $K' = 0$ ,  $a = \infty$ ,  $\alpha = 0$ ), le schéma de la figure -c se réduit à celui de l'écoulement à proximité d'une rivière étanche. Le mouvement de la surface libre est donné par :

$$D_0^2 - D^2 = \left( \frac{Q}{2\pi k} \right) [W(r^2/4vt) - W'(r'^2/4vt)]$$

Quand le système tend vers un régime permanent ( $t \rightarrow \infty$ ), la solution tend vers:

$$D_0^2 - D^2 = \left( \frac{Q}{2\pi k} \right) \{ (L(r'/r) + 2 \operatorname{Re} [\exp(\alpha + i\alpha\delta) W(\alpha + i\alpha\delta)]) \}$$

Le débit prélevé à la rivière est alors:

$$Q = Q \{ \operatorname{erfc}(U) - \exp(-U^2 + (U+W)^2) \operatorname{erfc}(U+W) \}$$

Le volume total prélevé à la rivière est:

$$V_r = \int_r^{t_0} Q_r dt$$

soit  $V_r = Q_r t \cdot \{u_i^2 \operatorname{erfc}(U) + 1/W_i^2 [Q \text{ ou } 1/Q] - 2W_i \operatorname{erfc}(U)\}$

Les piézomètres doivent être implantés à au moins 1.5 D de la berge car c'est à partir de cette distance que l'effet de la pénétration partielle peut être négligé (figure 5).

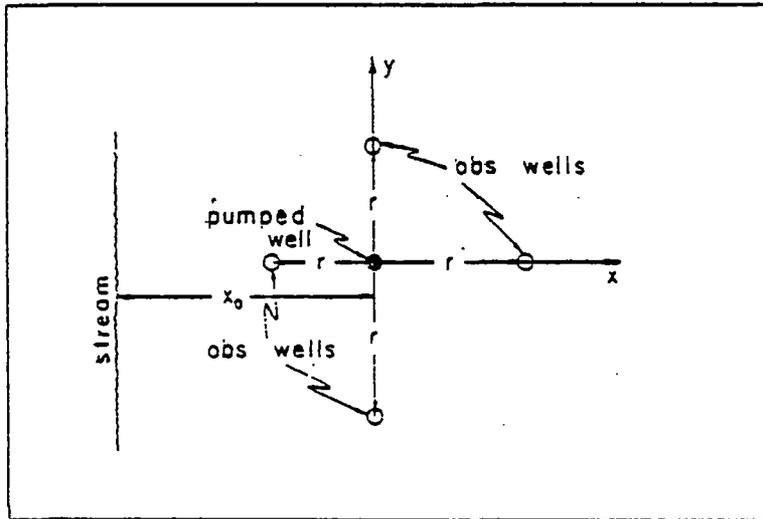


Fig. 5 - Implantation des piézomètres pour un pompage d'essai à proximité d'un cours d'eau à berge colmatée.

La méthode de HANTUSH ne prend pas en compte la part du débit d'exhaure provenant de la nappe. BOUCHARD (1985) a complété le calcul précédemment détaillé en tenant compte de cette part. Son développement semble être le plus complet à l'heure actuelle. Le détail du calcul et les hypothèses employées sont donnés en annexe.

### 3 - MECANISMES DE COLMATAGE ET DE FILTRATION DES BERGES

#### 3.1 - Généralités

La caractérisation des mécanismes de colmatage et de filtration nécessite la connaissance du site, des conditions hydrauliques et de l'identité des agents responsables du colmatage.

Il est bon dès à présent de préciser que la membrane peut ne pas jouer son rôle de piégeage. Dans certains cas, elle peut même jouer un rôle actif dans la pollution d'un aquifère par fixation temporaire puis relargage. Par exemple, si des sédiments contiennent des hydroxydes de fer et de manganèse (supports de nombreux métaux traces coprecipités), il y a des risques de relargage de métaux si les conditions physicochimiques du milieu venaient à varier (JENNE, 1968).

Les agents responsables du colmatage sont de trois types:

- \* les matières en suspensions (M.E.S.), de nature très variée : minérale ou organique.

- \* les matières dissoutes (ions) auxquelles d'ajoutent les polluants liquides (tels que les dérivés pétroliers, les acides organiques ...).

- \* les gaz, issus de l'activité biologique: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, ... dont une partie se trouve à l'état dissous.

De nombreux facteurs vont intervenir au cours du colmatage :

- \* certains sont propres au site: sens de circulation nappe -- rivière, géométrie et lithologie du milieu poreux, vitesses de filtration et de pore, débit de fuite à travers une berge, crues éventuelles.

- \* d'autres sont propres aux solutions: température, minéralisation totale, concentrations ioniques individuelles, teneurs en gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,...), en M.E.S., en argiles, en matières organiques, propriétés oxydoréductrices et acidobasiques.

L'interdépendance entre les deux groupes est évidente.

Les mécanismes procèdent de phénomènes distincts mais très étroitement liés. Ce sont le fonctionnement hydraulique de l'aquifère et la filtration physicochimique (piégeage ou relargage).

### 3.2 - Le fonctionnement hydraulique de l'aquifère

#### 3.2.1 - Transport des solides

Un des processus les plus importants du colmatage (et donc de la diminution de perméabilité) est le blocage des pores par des particules en suspension. Il est lié aux dimensions relatives pores-particules.

Il en résulte une accumulation de matières à l'interface solide - liquide ainsi qu'à l'intérieur du solide (épaisseur variable). Cette accumulation se passe en deux temps :  
(1) : classement par taille décroissante des particules de l'extérieur vers l'intérieur du milieu poreux.  
(2) : la tranche de milieu poreux concernée par la première phase va alors subir un dépôt de particules de plus en plus fines qui s'accumulent de plus en plus près de l'interface aquifère-rivière. Le dépôt se fera alors en surface (figure 6).

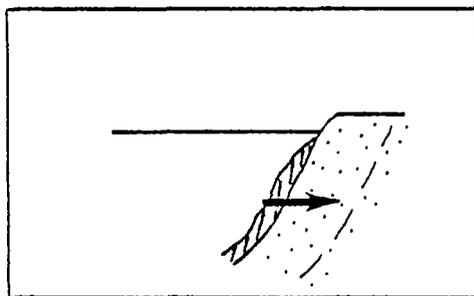


Fig. 6 - Première phase de l'accumulation de particules solides dans un milieu poreux.

On peut donc distinguer deux phases: l'intrusion dans le massif poreux puis le colmatage en surface (GONSOWSKI, 1983). L'épaisseur de la zone colmatée (interne et externe) augmente alors et la perméabilité diminue rapidement.

La taille de la tranche d'aquifère concernée par le colmatage interne dépend du rapport entre la taille des pores et l'encombrement des particules : figure 7.

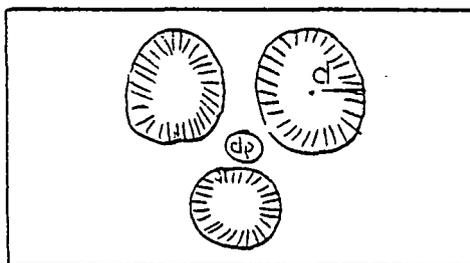


Fig. 7 - Rapport limite de dépôt en surface  $D_p/d = 1/16$  (THIRRIOT, 1973).

Suivant la taille de la particule en suspension, le mode de dépôt sera différent (THIRRIOT, 1973) :

\*  $1/16 < D_p/d < 1/6$ , soit  $0.06 < D_p/d < 0.16$ : il y a colmatage par effet voûte (figure 8). Le phénomène dépend de la géométrie du milieu poreux, de la teneur en suspensions, et de la vitesse du fluide vecteur.

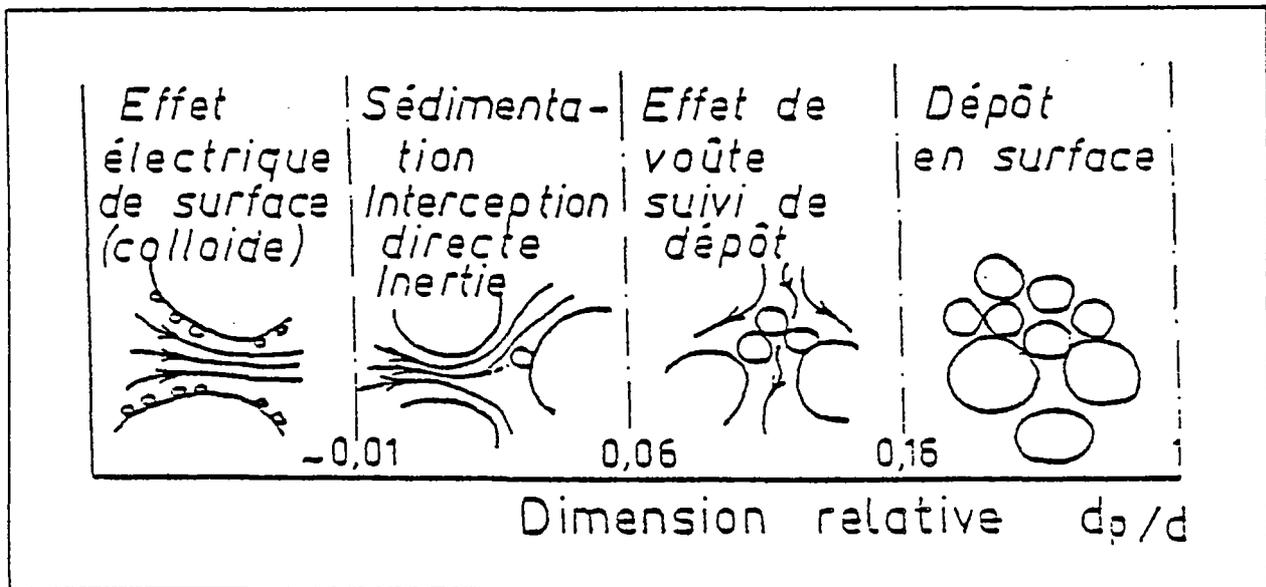


Fig. 8 - Différents types de dépôts de solides

\*  $D_p/d < 0.06$ : c'est alors une sédimentation ou une interception par effet d'inertie; aux courbures des filets liquides, les particules subissent des forces centrifuges qui les expulsent des lignes de courant. Ce phénomène dépend de la géométrie du milieu.

\*  $D_p < 20 - 30 \mu\text{m}$  (colloïdes, argiles): les dépôts se font par effet de surface. Ce phénomène est d'autant plus efficace que la particule est petite. La rétention est quasi totale pour des particules de taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ; Il est négligeable pour des tailles supérieures à  $30 \mu\text{m}$ .(figure 9).

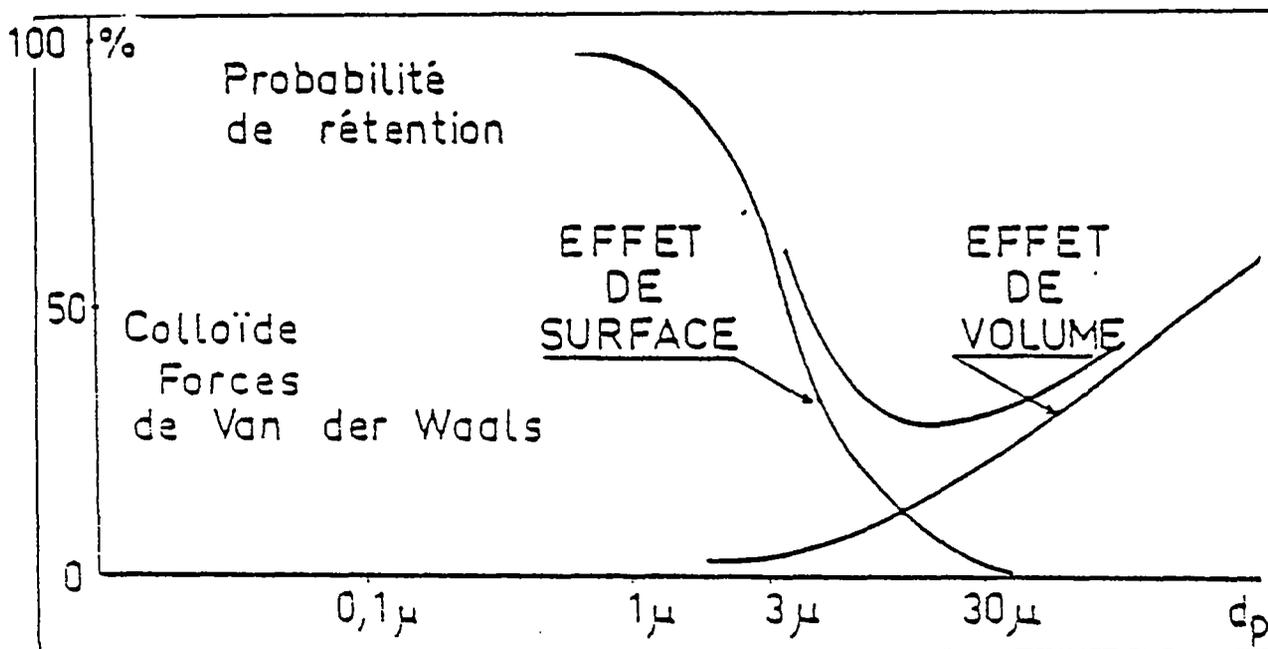


Fig. 9 - Probabilité de rétention en fonction de la taille des particules

La classification des diverses filtrations de HERZIG, et al. (1970) rejoint celle de THIRRIOT (1973): tableau 2.

filtration	taille	sites	forces	mécanismes	décolm.
mécanique	$\geq 30$	fissures goulot	friction pression	sédimentat' intercept'	improba- ble
physico- chimique	$\approx 1$	surfaces	VAN DER WAALS, élec- trocinétique	intercept'	possible
colloïdale	$< 0.1$	surfaces	id. + chi- mique	intercept' diffusion	possible

Tableau 2 - Classification des divers types de filtration d'après HERZIG et al, 1970

Les paramètres importants à connaître sont: (1) le temps de transfert réel entre le cours d'eau et la nappe, (2) la vitesse : toutes les particules ne franchissent pas la berge avec la même vitesse (figure 10), (3) la nature et l'épaisseur des terrains sous le fond et les berges de la rivière.

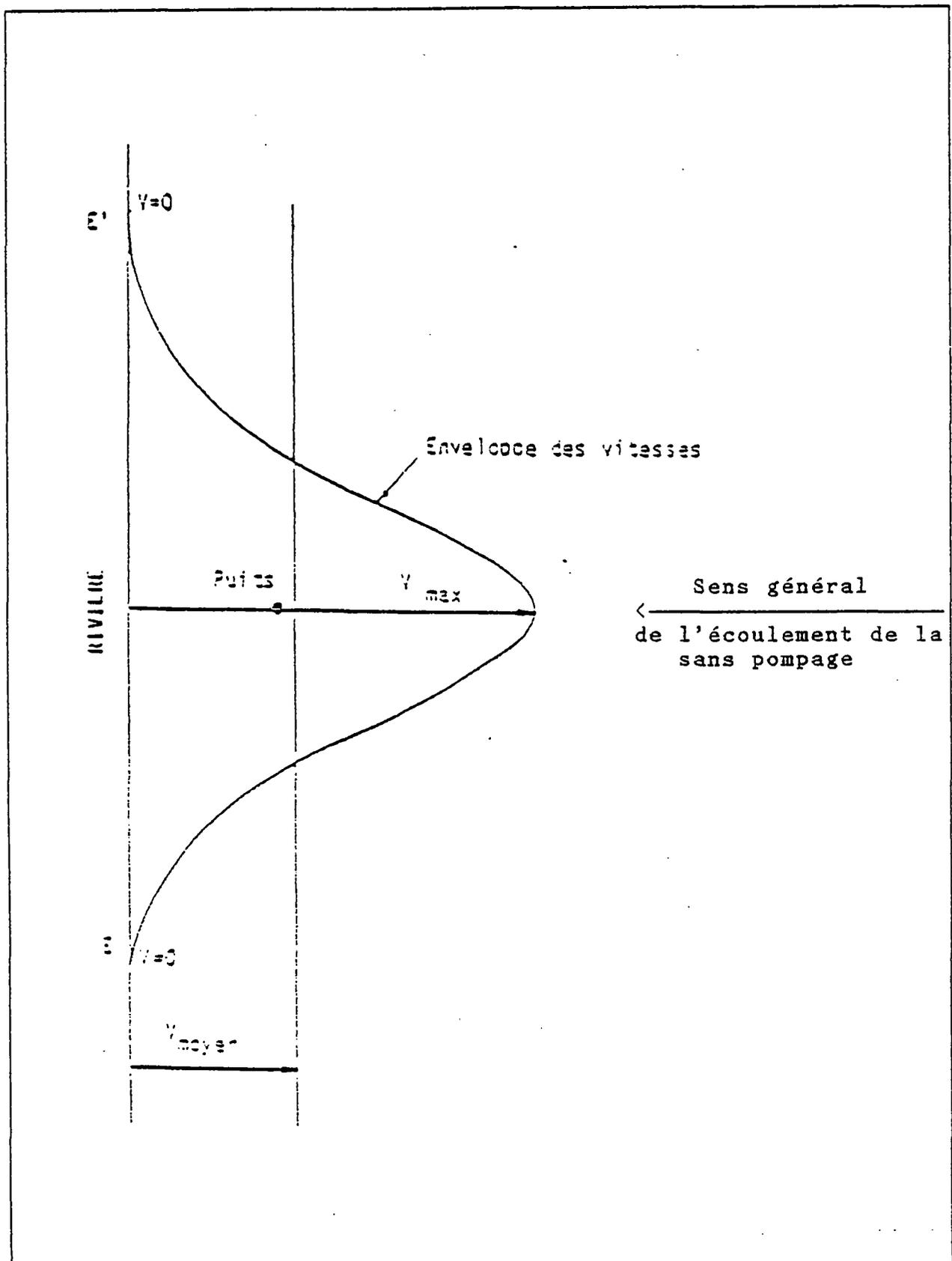


Fig. 10 - Répartition des vitesses apparentes de l'écoulement vers le puits par unité de longueur de berge

Le colmatage de surface diminue graduellement le taux de pénétration des particules. Ces taux d'infiltration tendent à devenir fonction d'une "résistance hydraulique", C, causée par la zone colmatée et fonction de la charge. cette résistance peut être quantifiée de deux manières:

$$\$ - C_0 = \frac{\text{profondeur de la zone colmatée}}{\text{perméabilité de cette zone}} = \frac{b_c}{K_c}$$

(BERAUD, CLOUET D'ORVAL, 1975 - BANSCHER, 1976)

Mais aussi  $C_0 = \frac{\text{perte de charge}}{\text{vitesse d'infiltration}}$  (loi de DARCY pour  $\theta = 1$ ).

En fait, la résistance diminue avec le temps et avec la vitesse, d'où :

$$W' = C_0 \cdot t^\alpha \quad \text{avec } t : \text{ temps} \\ \alpha : \text{ coefficient de colmatage}$$

où suit la loi :  $\alpha = \frac{l}{K \cdot C_0} (e_0 + l (1 - \theta))$

avec K : perméabilité du terrain  
 $e_0$  : profondeur de la rivière  
 l : semi largeur de la rivière  
 $\theta$  : porosité  
 W' : résistance hydraulique

et  $\gamma = \frac{\text{amplitude de la réponse piézométrique}}{\text{épaisseur de l'aquifère}}$

Pour de faibles vitesses d'infiltration ( ex: <0.3 cm/mn pour des sables grossiers), W est très peu influencée par celle-ci.

Au contraire, pour des célérités supérieures, il y a une augmentation rapide de la résistance. BANSCHER (1976) propose la relation empirique :

$$W = C_0 e^{a V_f} \quad \text{où } V_f : \text{ vitesse de filtration}$$

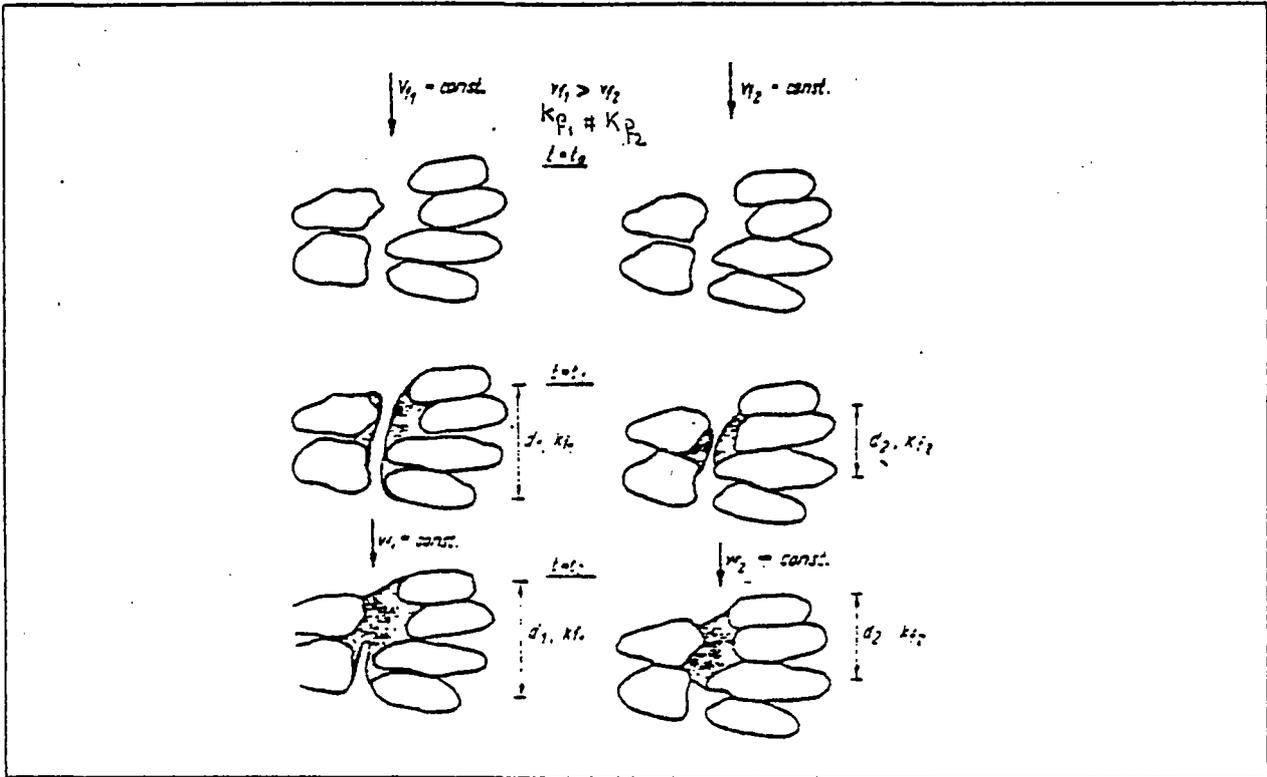


Fig. 11 - Influence de la vitesse d'écoulement sur la résistance hydraulique (BANSCHER 1976).

\* - BEREND (1967) et BLAIR (1974) expriment cette même résistance hydraulique en termes de perte de charge totale. Ces études ont porté sur des expériences en colonne:

$$\Delta H_t = q ( R1 - q \cdot R3 ) \quad : \text{ formule de SWARTZENDRUBEN.}$$

où  $\Delta H_t$  : perte de charge totale  
 $q$  : flux par unité de surface  
 $R1$  : résistance hydraulique à l'entrée : =  $H/K$   
 $R3$  : résistance hydraulique à la sortie.

L'augmentation de perte de charge provoquée par le colmatage est exponentielle dans le temps:

$$\frac{dH}{dq} = \Phi H \quad \text{ou} \quad H = H_0 e^{I' q_d}$$

avec  $I'$  : indice de filtration du milieu vis à vis de l'eau  
 $q_d$  : colonne d'eau infiltrée cumulée.

De plus, la résistance semble être fonction de la concentration en matières en suspension:

$$q' = \frac{dq}{dt} = q - \alpha' v \Phi q \quad (\text{BEREND, 1967})$$

avec  $q'$  : taux d'infiltration instantané  
 $\alpha'$  : coefficient exprimant les propriétés colmatantes du milieu vis à vis de l'eau; il ne doit pas être constant.  
 $v$  : concentration en matières en suspension.  
 $\Phi$  : fraction de M.E.S. retenues à l'interface.

La dépendance à l'égard du temps peut être exprimée par:

$$t = \frac{R_3}{n \sqrt{R_3 H}} \left[ \log \frac{(Y + 1)(y + 1)}{(y + 1)(Y - 1)} + \frac{1}{y} - \frac{1}{Y} \right]$$

$$\text{où } Y = e^{-X}$$

$$y = e^{-x}$$

Une grande partie de la filtration s'effectue dans les premiers centimètres de la berge (10 - 20 cm supérieurs). L'extension latérale (figure 12) de la plage d'infiltration,  $L$ , résultant de l'accumulation des matériaux, peut être exprimée par:

$$L = H \sqrt{\frac{Kh}{Kv}} \quad (\text{BIZE, et al., 1981})$$

$H$  : épaisseur de l'aquifère

L'extension longitudinale peut être assimilée à la ligne de captages  $EE'$ .

La vitesse de percolation,  $v = \frac{\text{débit } Q}{\text{surface d'infiltration}}$ , varie de façon exponentielle avec le colmatage.

C'est dans la zone interne que se développent les processus biogéochimiques. Les fines particules mises en mouvement lors du colmatage peuvent être soit des matériaux transportés par la rivière, soit des débris d'origine diverse se trouvant dans les pores (action mécanique du fluide sur la roche aquifère).

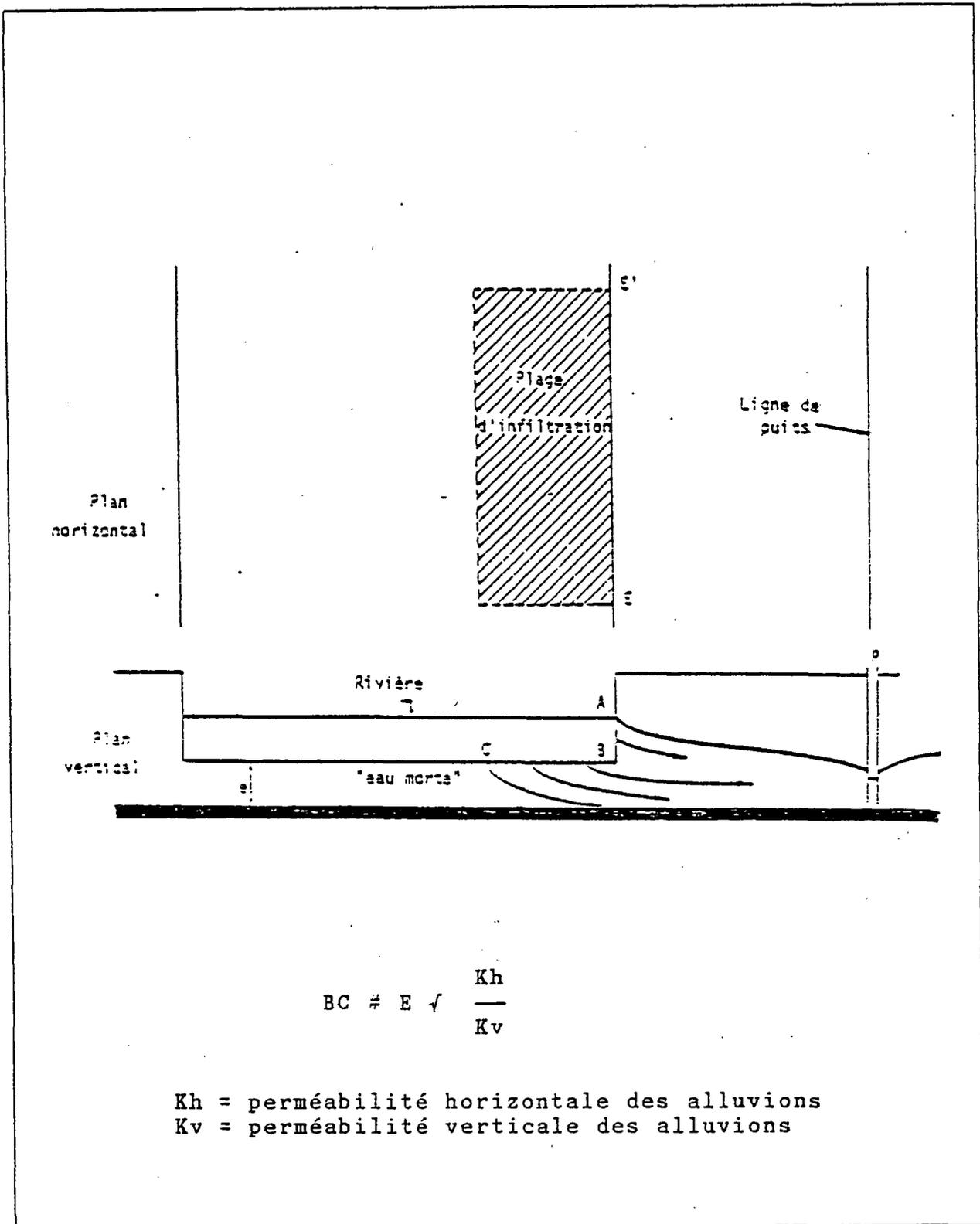


Fig. 12 - Approche de la détermination de l'extension de la plage d'infiltration (BIZE et al, 1981).

### 3.2.2 - Etude du transport des solutés

La distribution dans le milieu des solutés, qui ne participent pas à des réactions biogéochimiques hétérogènes, est le résultat de deux phénomènes.

#### a - la convection

Si on considère une injection d'un traceur à un point  $X$  au temps  $t$ , dans un écoulement permanent, le transfert par convection amène cette substance en  $X$  au temps  $t$  (figure 13).

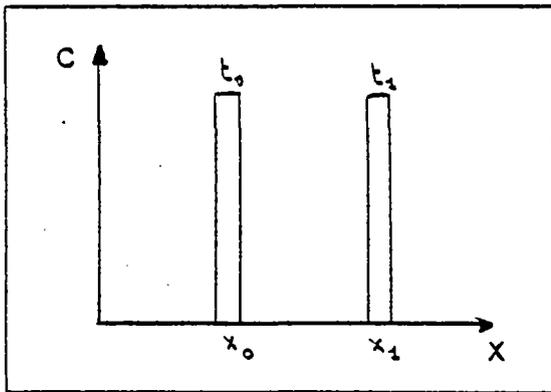


Fig. 13 - Action de la convection sur le transport d'un traceur.

On définit ainsi la vitesse intergranulaire ou vitesse réelle:

$$v = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - t_0} = \frac{dX}{dt}$$

En régime transitoire, on définit le débit massique en introduisant un terme de concentration dans l'équation de continuité:

$$\frac{\delta (C \cdot \theta)}{\delta t} = \frac{\delta (C \cdot Q)}{\delta Z} \quad (\text{ARANYOSSY, 1978 GAUDET, 1978}).$$

avec  $\theta$  : porosité ( =1 en zone saturée, =0 en zone non saturée)

$Q$  : débit  
 $Z$  : distance parcourue par le traceur  
 $t$  : temps.

### b - la dispersion

La convection seule n'existe pas. Il s'y ajoute toujours la dispersion (figure 14) :

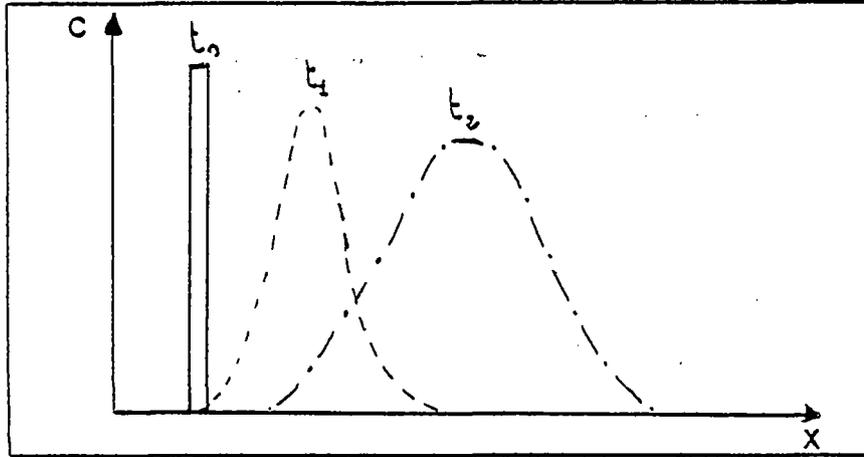


Fig. 14 - Action conjuguée de la convection et de la dispersion

La masse reste constante mais le volume occupé augmente avec la distance. De ce fait, la concentration maximale décroît.

Ce phénomène physique est, en général, expliqué par l'action de deux effets distincts :

#### - la diffusion moléculaire

Lorsqu'un fluide au repos est mis en présence d'un autre fluide de nature très différente, mais avec lequel il est miscible, à température constante et dans un volume donné, il se forme de part et d'autre de leur surface de contact une zone de mélange due à la diffusion moléculaire.

C'est un phénomène physicochimique dû à l'agitation moléculaire (fonction de la température). Cette dernière tend à uniformiser la concentration en soluté en provoquant un flux des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations. Ce flux serait proportionnel à la différence de concentrations entre les deux phases.

L'intensité de la diffusion suivant la direction normale est donnée par la première loi de FICK (1885):

$$\varphi = \text{flux massique} = - D_m \frac{\delta C}{\delta X}$$

,  $D_m$  étant le coefficient de diffusion moléculaire (L/T).

Le signe - résulte de ce que la diffusion s'effectue suivant la direction opposée à celle des concentrations maximales.  $D_m$  est indépendant de la direction dans laquelle est observée la diffusion. La deuxième loi de FICK, unidirectionnelle, s'énonce alors:

$$\frac{\delta C}{t} = D_m \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad (\text{1ère loi} + \text{équation de continuité})$$

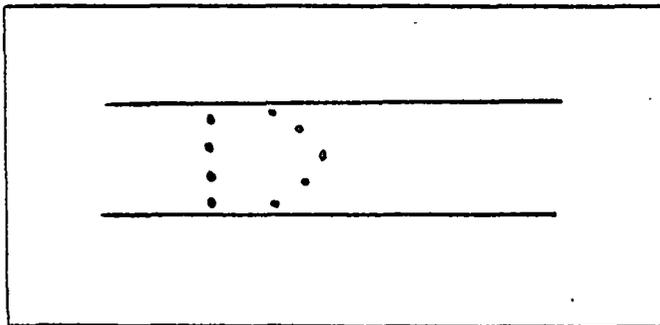
En milieu saturé, au repos, ce phénomène est fonction de la porosité totale.

L'ordre de grandeur de  $D_m$ , dans l'eau pour différents solutés, est de  $10^{-5}$  cm/s.

- la dispersion cinématique :

Si les fluides sont en mouvement, à la diffusion moléculaire s'ajoute une dispersion mécanique. En milieu poreux, elle peut être attribuée à trois facteurs:

\*\* la distribution des vitesses à l'intérieur des pores : la vitesse est maximale au centre alors qu'elle est pratiquement nulle au contact du solide (figure 15):



profil parabolique

Fig. 15 - Distribution des vitesses à l'intérieur des pores.

\*\* la dimension variable des pores: la vitesse moyenne dans un pore augmente avec sa section (figure 16):

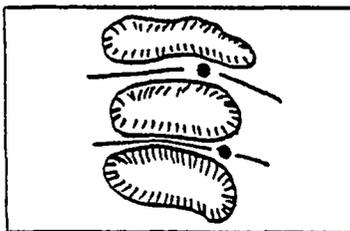


Fig. 16 - Action de la taille des pores sur dispersion des particules

\*\* la fluctuation des parcours des filets liquides par rapport à la direction générale de l'écoulement (figure 17) :

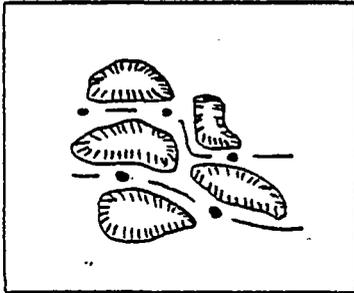


Fig. 17 - Influence du parcours du solvant sur la dispersion des particules

Chacun de ces trois processus tend à éloigner, après un temps infini, deux particules voisines.

Il existe divers modèles représentatifs des phénomènes dispersifs. De nombreux auteurs ont étudié le problème sous toutes ses formes (OGATA et BANKS, 1961; NIELSEN et BIGGAR, 1962; COATS et SMITH, 1964; SCHWARTZ et DOMENICO, 1973; WATSON et JONES, 1982).

En général, on définit un coefficient de diffusion apparent,  $D_{ap}$ , qui englobe les effets de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique. Pour de faibles vitesses, la diffusion moléculaire est prépondérante. Mais lorsque la vitesse de pore augmente, la dispersion cinématique prend de plus en plus d'importance.

L'équation de transfert par convection - dispersion devient:

$$\frac{\delta(C \cdot \theta)}{\delta t} = \underbrace{\frac{\delta}{\delta Z} \left( \theta D_{ap} \cdot \frac{\delta C}{\delta Z} \right)}_{\text{terme dispersif}} - \underbrace{\frac{\delta(C \cdot Q)}{\delta Z}}_{\text{terme convectif}}$$

Cela se traduit par une courbe de sortie ("breakthrough curve") de type (figure 18):

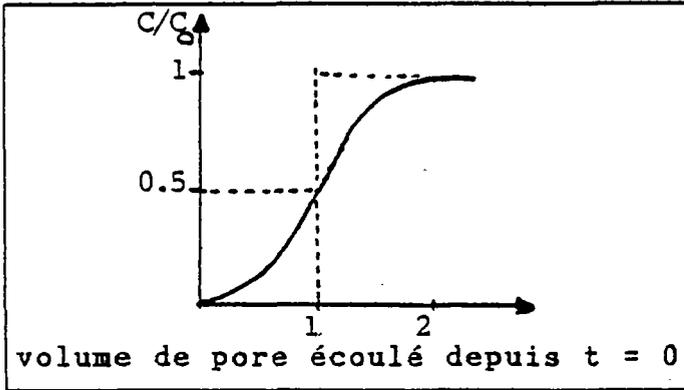


Fig. 18 - Dispersion longitudinale en milieu totalement saturé

A partir de cette courbe type, on peut trouver des variantes (figure 19) :

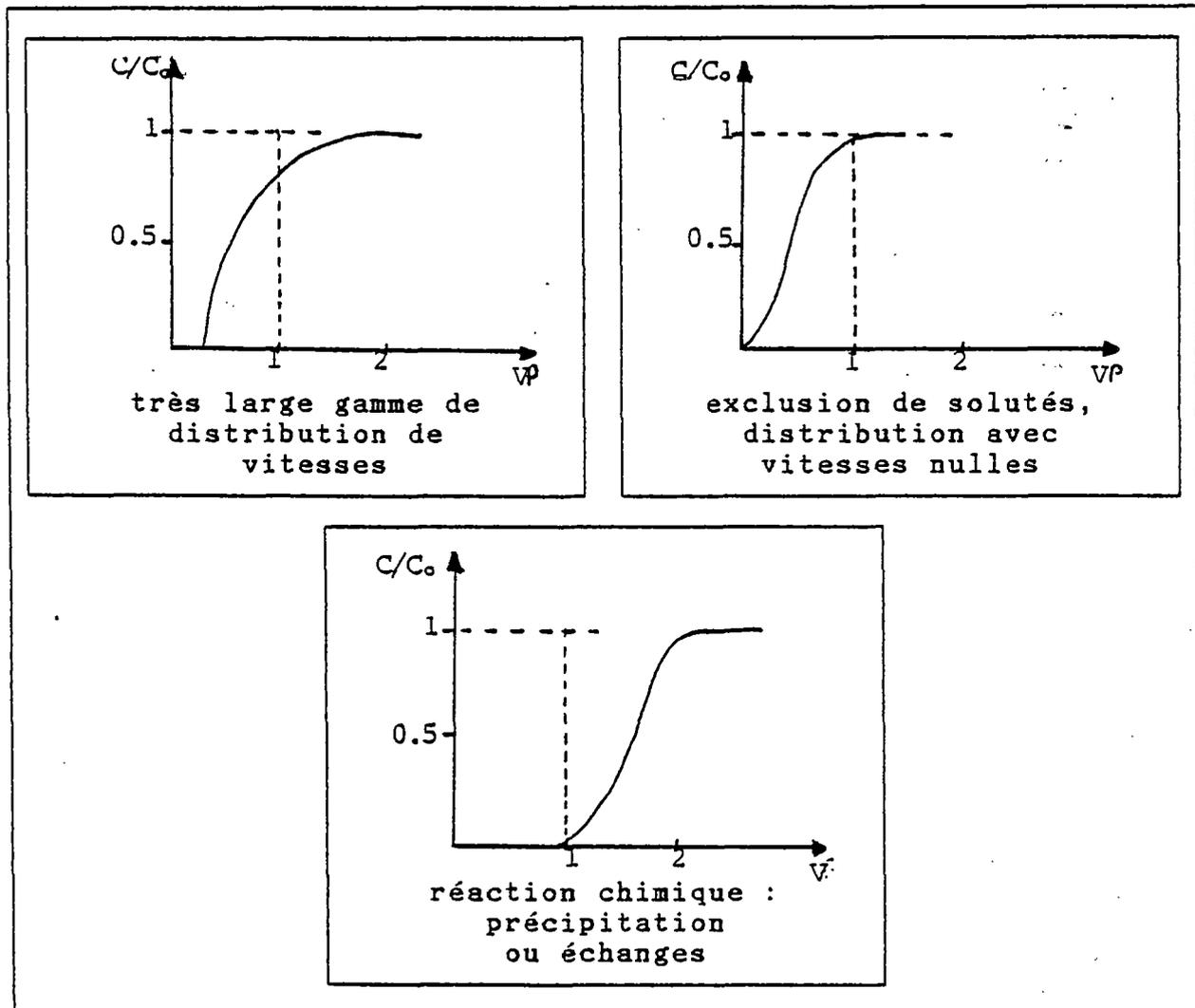


Fig. 19 - Variantes de la figure n° 18

Des études expérimentales ont montré des distributions non sigmoïdes et asymétriques (profondeur, effluents) : on parle de "tailing" (VAN GENUTCHEN et WIERENGA, 1976) qui est d'autant plus prononcé que la vitesse diminue.

La courbe 18 correspond aux résultats obtenus pour des traceurs considérés comme sans interaction:  $H^+$ ,  $Cl^-$ , ...

Cependant, il existe une différence de comportement entre ces deux ions vis à vis des grains du milieu.  $Cl^-$  semble traverser plus facilement dans des milieux contenant des argiles. Ceci vient du fait que la surface des grains argileux est chargée négativement. Les ions  $Cl^-$  sont repoussés par ces charges vers le centre des pores où la vitesse de l'eau est plus grande. Au contraire, les ions  $H^+$  sont temporairement attirés par la surface, dans l'eau stagnante (eau de rétention): phénomènes électrocinétiques. Ce phénomène est limité par le fait que l'électroneutralité doit être préservée localement dans tout le système.

Même dans le cas d'éléments considérés comme inertes, il peut y avoir interaction (physique ou chimique): par exemple, la migration de  $Cl^-$  est différente en présence de Hg (formation de complexes stables: REIMERS et al., 1973).

Les facteurs influençant la dispersion sont: (1) le milieu poreux, c'est à dire le diamètre moyen des grains, la granulométrie globale, la surface spécifique, la densité sèche (déterminent la porosité et la quantité d'eau liée), (2) le soluté avec le coefficient de diffusion moléculaire, et la faculté de réaction avec le solide ou de formation de nouveaux solides (précipitation).

De même, le gaz contenu dans le milieu poreux (à l'état de bulles ou dissous) induit des effets, parfois indésirables, en modifiant l'hydraulique du système. Même en petite quantité, il y a un effet marquant sur la perméabilité (CORAPCIOGLU, 1979).

La dispersion ne se fait pas seulement dans le sens de l'écoulement (dispersion longitudinale) mais aussi transversalement. Cependant, le taux de dispersion est plus grand dans le sens longitudinal. Par contre, à vitesse de flux faible, la dispersion sera plus grande dans la direction opposée à la migration de l'interface de mélange.

SIMPSON (1962) a étudié la dispersion transversale en fonction de la distance à l'origine, de la vitesse du fluide, de la diffusivité des traceurs, du diamètre des grains et de la porosité du milieu. Il est possible de définir deux coefficients de dispersion,  $K_l$  et  $K_t$ , dans le cas d'un flux multidimensionnel.

D'une façon plus complète, l'équation générale de transfert d'un soluté est:

$$\theta_m \frac{\delta C_m}{\delta t} + \theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = \theta_m D_{ap} \frac{\delta^2 C}{\delta Z^2} - v \theta \frac{\delta C}{\delta Z}$$

échanges entre les 2  
phases liquides, mobile  
et immobile.

dispersion

convection

### 3.3 - Processus géochimiques impliqués dans l'effet filtre

Cinq processus majeurs peuvent être responsables de la rétention, plus ou moins longue, des polluants dans les sédiments:

(1) - adsorption/désorption sur des particules fines de nature variable.

(2) - précipitation/dissolution de divers solutés plus ou moins solubles.

(3) - coprécipitation avec des oxydes hydratés (fer et manganèse) et avec des carbonates (calcium, magnésium, fer et manganèse).

(4)- complexation avec des molécules ou macromolécules de matière organique solide.

(5)- diffusion au sein d'un matériau solide.

A côté de ces cinq processus, il faut rajouter la floculation/coagulation (déstabilisation des colloïdes) qui est susceptible de jouer un rôle important dans le transfert et la rétention des polluants (mise en jeu des propriétés de surface des colloïdes).

La part respective de chacun de ces processus dans le schéma global va dépendre de nombreux facteurs (nature des supports solides, compositions chimiques des fluides entrant et en place, nature du polluant).

Ces processus de piégeage se manifestent: (1) soit directement entre le liquide mobile et le matériau solide, suivant une cinétique qui tend à amener l'ensemble solide - liquide à un équilibre que l'on peut caractériser par un isotherme (voir ci après), (2) soit après échange entre le liquide déplaçable et celui de rétention, provoquant ainsi une cinétique de transfert plus lente (équilibre retardé).

Dans la détermination de la capacité filtrante de la berge, les phénomènes impliqués sont à considérer d'abord en amplitude et en conditions d'équilibre, mais aussi en termes de réversibilité et de cinétique. Ainsi, une espèce abondamment adsorbée mais facilement et rapidement échangeable sera peut être moins épurée par la berge qu'une espèce moins adsorbée, mais très lentement désorbable.

### 3.3.1 - Sorption (échanges - adsorption/désorption)

Les modèles de sorption utilisent trois principes:

- 1) - l'électroneutralité : la charge cationique est compensée par la charge négative.
- 2) - le remplissage des sites d'échanges: chaque site d'échange cationique, mesuré par la capacité d'échange cationique (C.E.C.) est occupé par un des cations présents dans la solution (sur la base d'un équivalent de cation par équivalent de site de surface). A l'équilibre, tous les sites sont supposés remplis.
- 3) - la loi d'équilibre: elle peut être décrite soit par la loi d'action de masse, soit par l'équilibre de DONNAN (voir annexe : concepts de base de chimie des solutions aqueuses).

La sorption peut être physique ou chimique: dans le cas de la sorption physique, les molécules, ions ou électrolytes concernés ont tendance à occuper toute la surface de l'adsorbant sans changer de nature chimique. C'est un processus qui met en jeu des liaisons faibles de type VAN DER WAALS et polaire. Dans le cas de la sorption chimique, il y a réaction entre le solide et les ions ou molécules du soluté: il y a redistribution des électrons entre les molécules de l'adsorbat et celles de l'adsorbant. Elles met en jeu des liaisons fortes de type covalente.

#### a - nature des adsorbants :

##### \* matières organiques :

Elles sont à l'origine de la formation de complexes et de chélates à l'interface solide -liquide. Ces solides souvent présents sous forme de pellicules présentent généralement une forte affinité pour la plupart des micropolluants. Ces derniers ne seront pourtant pas forcément complètement piégés sur ces surfaces, car ces mêmes polluants sont aussi maintenus en solution sous la forme de complexes organiques dissous.

La matière organique forme une part important des colloïdes, et en particulier, des particules de taille inférieure à  $0.1\ \mu\text{m}$ , qui passent aisément à travers les filtres généralement utilisés pour retenir les solides.

##### \* oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse :

Issus de l'altération météorique d'espèces minérales de nature très variée, on les retrouve partout. Leur capacité d'échange provient de l'existence d'un déficit de charge

de surface, dépendant du pH. Dans les solutions acides, il y a un excès de charges positives (échangeurs d'anions). Dans les solutions basiques, l'excès est négatif (échangeurs cationiques). Ces composés sont bien plus adsorbants pour des éléments tels que Ni, Co, Zn, Mn que pour Ca ou Mg (JENNE, 1968).

**\* argiles :**

Elles présentent une déficience électrique permanente notable, due aux substitutions isomorphiques à l'intérieur de leur réseau cristallin. L'hydratation des extrémités des feuillets crée des charges amphotères du même type que celle des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Il s'agit ici d'oxydes hydratés de silice et d'aluminium.

De plus, il existe des complexes avec les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, ou avec des acides organiques (humiques et fulviques).

**\* carbonates :**

Une étude de MAC BRIDE (1980) sur la sorption du cadmium sur différentes calcites (grossière et fine) a montré que la chimisorption initiale dans le cas de  $\text{CaCO}_3$  grossier était trop faible pour amener l'activité de  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution sous le niveau de solubilité de  $\text{CdCO}_3$ . Une précipitation de  $\text{CdCO}_3$  semblait suivre la chimisorption (figure 20).

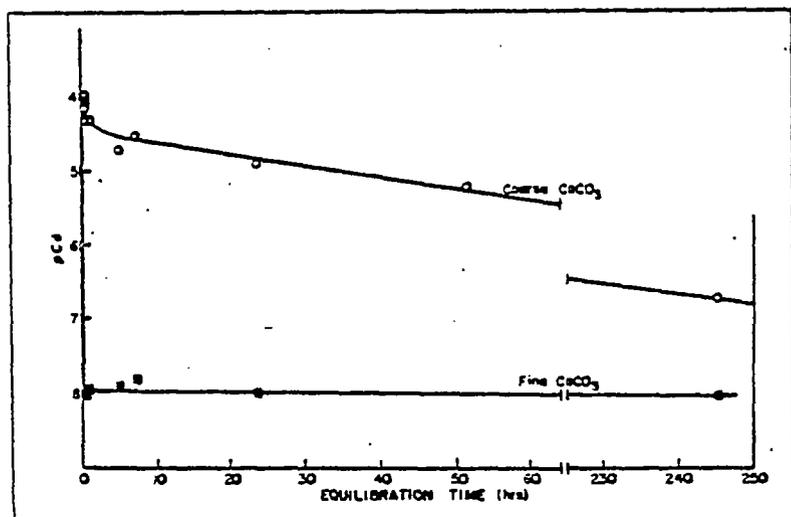


Fig. 20 - Sorption du cadmium sur diverses calcites (MAC BRIDE, (1980).

En fait, au sein de la calcite grossière, il se produit une diffusion solide du cadmium à l'intérieur de  $\text{CaCO}_3$ .

\* silicates :

Ils agissent par adsorption physique à leur surface, formation de complexes de surface, diffusion en profondeur, et/ou échanges d'ions (JENNE, 1968).

b - propriétés globales des surfaces adsorbantes :

\* capacité d'échange cationique de solides types :

SOLIDES	CEC en méq/g
Salice	0.1 à 0.35
Alumine	0.2 à 2.00
Hydroxyde de Fer (amorphe)	0.1 à 5.00
Goethite	0.2 à 0.5
Kaolinite	0.03 à 0.15
Illite- Chlorite	0.1 à 0.9
Montmorillonite	0.8 à 1.5
Vermiculite	1.0 à 1.5
Matières organiques	1.5 à 4.0
Acides humiques	1.7 à 5.9

d'après  
BURGEAP,  
1980,  
et BOURG,  
1983.

\* taille et forme de ces surfaces :

Pour un même matériau, la capacité d'échange croît pour une taille décroissante (augmentation de la surface spécifique). Par exemple, il existe une relation linéaire entre le taux en métaux lourds des sédiments et la fraction de taille inférieure à 16 µm des matières après avoir éliminé la matière organique

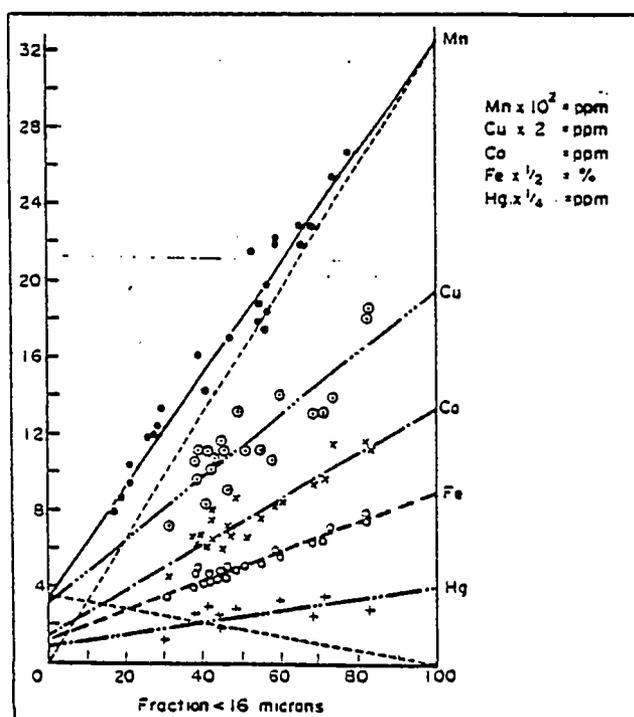


Fig. 21 - Relations linéaires entre la taille et la teneur en métaux des sédiments (DE GROOT et ALLERSMA, 1973).

Par ailleurs, il existe deux formes de solides adsorbants: (1) les pellicules: elles fonctionnent surtout par adsorption/désorption. A ceci se surimpose la précipitation/dissolution de certains constituants tels que les oxydes-hydroxydes de fer et manganèse (en réponse à des variations des conditions redox de la solution); (2) les particules: l'élimination du milieu de polluants tels que les métaux lourds peut aussi se faire sur des concrétions (soit par adsorption, soit par coprécipitations). Le taux d'adsorption y est plus faible que sur les pellicules.

Les formes amorphes attirent plus les métaux lourds. Cette adsorption peut devenir durable lors du vieillissement et de l'évolution vers des formes cristallines (adsorption au sein du réseau, plus difficile à inverser).

### c - quantification du phénomène à l'équilibre

Deux approches différentes sont utilisées: elles font toutes l'hypothèse que les conditions étudiées correspondent à un état d'équilibre.

#### \* Les isothermes:

La quantité adsorbée, étudiée pour diverses concentrations totales de l'élément considéré, est reportée en fonction de la quantité restant en solution. Ce type de courbe, l'isotherme d'adsorption, présente généralement deux formes caractéristiques:

- une parabole: isotherme de FREUNDLICH: figure 22

$$C_s = A \cdot C_l^{1/B}$$

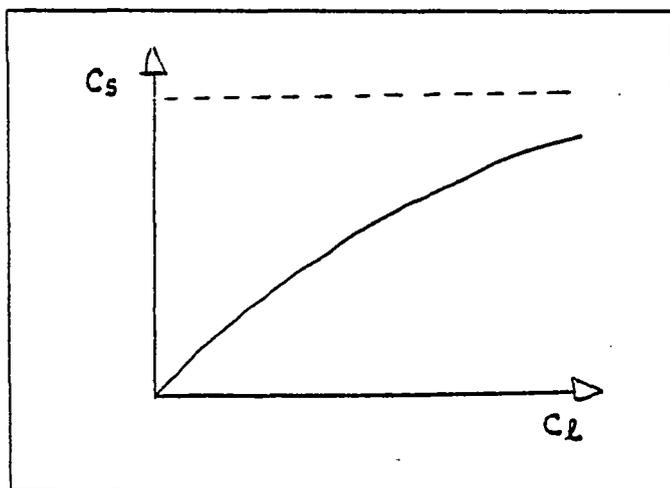


Fig. 22 - Isotherme de FREUNDLICH.

- une hyperbole: isotherme de LANGMUIR: figure 23

$$C_s = \frac{K S' C}{1 + K C}$$

S' : concentration maximale adsorbée.

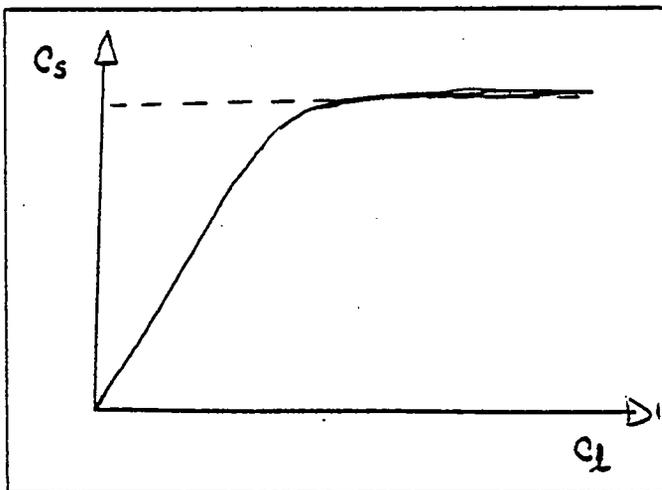


Fig. 22 - Isotherme de LANGMUIR.

En fait, cette équation s'applique sur des surfaces homogènes avec des interactions négligeables entre les éléments ou molécules adsorbées. Mais, pour de grandes plages de concentrations, les interactions ne sont plus négligeables, et les données expérimentales correspondent souvent à l'équation de FREUNDLICH (bien que sans signification théorique dans le cas de l'adsorption à l'interface solide - liquide).

Pour identifier la forme de l'isotherme (surtout si l'on n'approche pas S dans le cas de l'isotherme de LANGMUIR), on peut vérifier la linéarité des formes des équations précédentes:

$$\text{FREUNDLICH : } \log C_s = \log A + \frac{1}{B} \log C_l$$

$$\text{LANGMUIR : } \frac{C_s}{C_l} = \frac{C_s}{S} + \frac{1}{K S}$$

Si plus de deux ions sont susceptibles d'être échangés, une seule courbe isotherme ne suffit plus. Il en faut une par couple d'ions échangés (et ce pour une normalité et une température données: SCHWEICH et SARDIN, 1981).  
ex: alors que les systèmes binaires montrent un seul front d'échange qui progresse, les systèmes ternaires montrent deux fronts séparés par un plateau (VALOCCHI et al., 1981).

\*-la constante de surface \* $\beta_s$  :

L'adsorption est considérée comme une complexation pour des sites de surface entre l'espèce adsorbable et les protons de la solution choisis comme éléments de référence (OH- pour les anions).



nombre de sites de surface  
impliqués dans l'adsorption  
d'un atome de métal.

$$* \beta = \frac{[ \text{métal adsorbé} ] \cdot [ H^+ ]}{[ \text{sites de surface} ] \cdot [ \text{métal} ]}$$

La concentration en sites de surface est déterminée par titration acide, échanges de tritium ou saturation au césium, zinc ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (BOURG, 1983).

Il existe une relation entre  $* \beta_s$  et la constante d'hydrolyse,  $* \beta_H$   
 $* \beta_H = a * \beta_s + b$ , a et b étant des caractéristiques du solide (BOURG, 1983; figure 24).

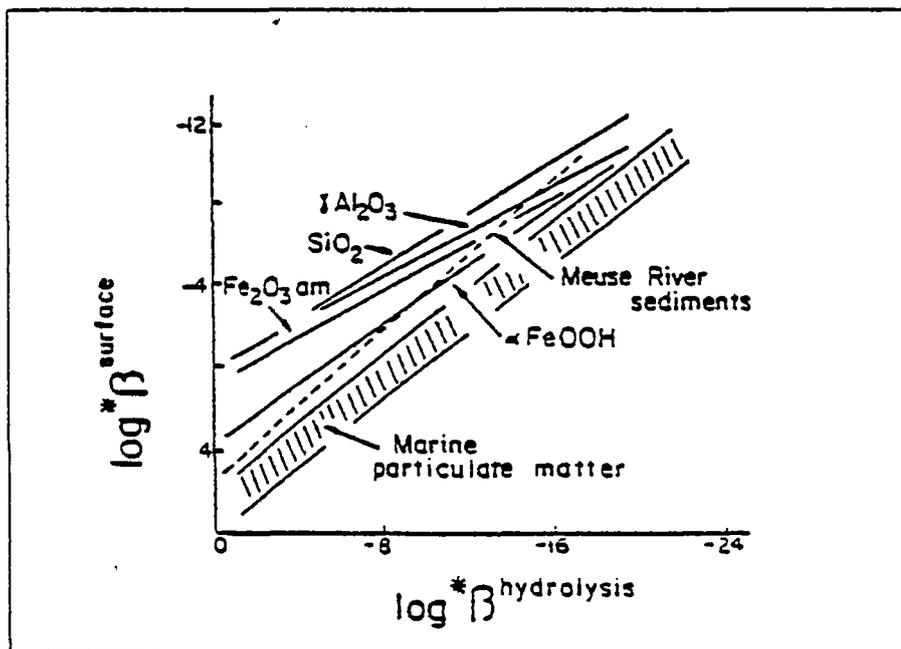


Fig. 24 - Relation entre  $* \beta_s$  -  $* \beta_H$  (BOURG, 1984)

Du fait que les différents sites de surface ne sont pas tout à fait indépendants les uns des autres, on peut observer une diminution de la constante de surface pour une forte densité d'adsorption.

(d) - cinétique des réactions

Les méthodes de quantification citées ci dessus supposent la réalisation de l'équilibre dans le système étudié. En réalité, dans la plupart des cas, l'équilibre n'est pas atteint. Cela peut alors se traduire par des variations importantes dans les modèles.

Prenons le cas de flux intermittents : en effet, le mouvement de l'eau d'un sol est rarement continu ou uniforme pendant une quelconque période de temps. Il faut donc tenir compte des périodes de non-flux dans les simulations.

Dans le cas où l'équilibre est atteint, la période d'arrêt de mouvement du fluide n'a pas d'influence sur la courbe de sortie. Mais si l'équilibre n'est pas atteint, une dépression apparait dans la courbe. La dépression est de plus en plus importante pour des temps d'arrêt de mouvement d'eau de plus en plus longs (figure 25).

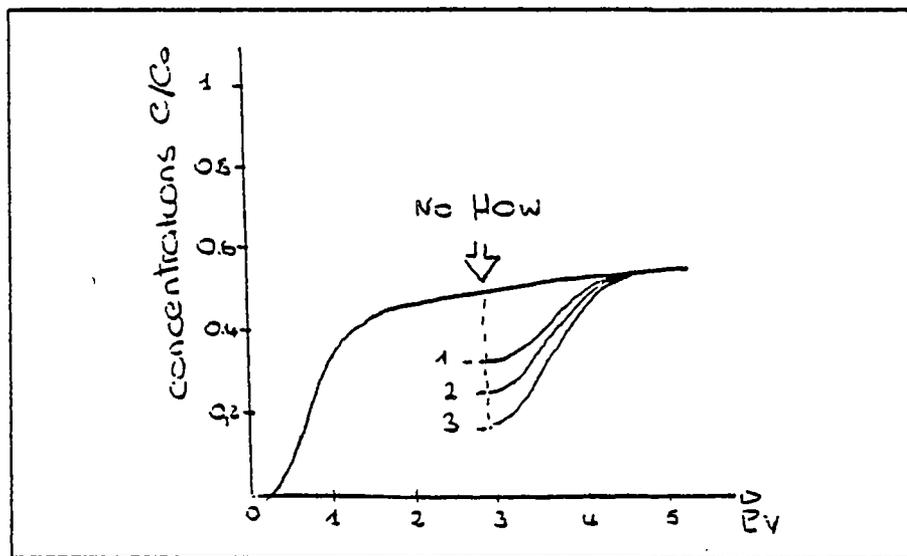


Fig. 25 - Influence du flux sur la cinétique des réactions  
(MURALI, AYLMOORE, 1980)

Ce phénomène va dépendre aussi de la nature de l'ion transporté: (figure 26): l'équilibre est atteint pour le tritium et les sulfates, la courbe de sortie de ce dernier étant retardée par l'adsorption. Le phosphate et le sélénite sont aussi adsorbés, mais la cinétique de réaction est plus lente.

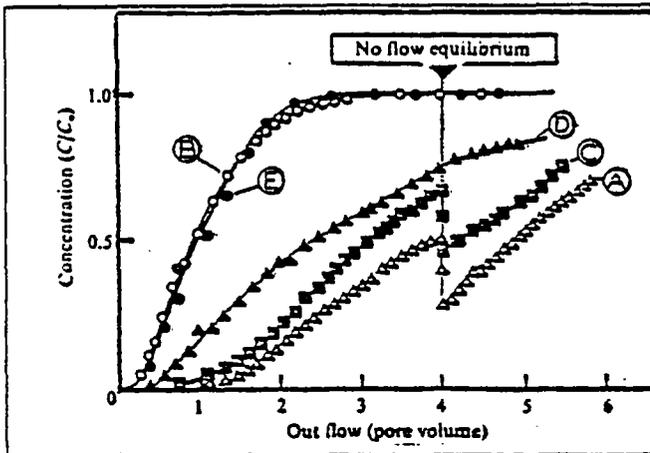
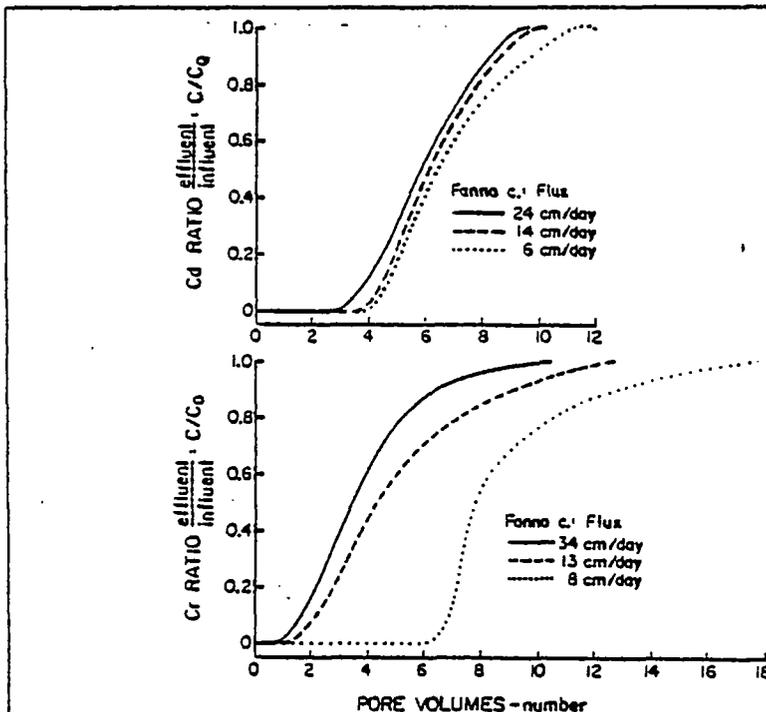


Fig. 26 - Influence de la nature de l'ion sur la cinétique des réactions (MURALI & AYLMOORE, 1980).

- A : phosphate
- B : tritium
- C : sélénite (gypse)
- D : sulfate
- E : tritium

En ce qui concerne l'adsorption des métaux lourds, les effets du mouvement, plus ou moins rapide, de l'eau varient selon l'élément trace considéré (figure 27) :



Equilibre atteint pour Cd (même type de résultat pour Ni).

Equilibre non atteint pour Cr (même type de résultat pour Zn et Be).

in ALESII et al, 1980

Fig. 27 - Comparaison de la migration de Cd et de Cr à différents flux.

e - applications

\* METAUX LOURDS

\*\* influence de la nature de l'ion sur son adsorption:  
l'ordre d'affinité va varier selon la nature du solide:

montmorillonite :	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn (simple adsorption)
illite :	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
kaolinite :	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
goethite :	Cu > Pb > Zn > Ca > Cd
tourbe :	Pb > Cu > Cd > Zn > Ca

(d'après FARRAH et PICKERING, 1977, 1979; CALVET et CHAUSSIDON, 1978).

\*\* influence du pH:

Une baisse du pH mobilisera les métaux lourds qui sont en compétition avec les protons (espèce la plus fortement adsorbée et susceptible donc de déplacer les métaux : figure 28).

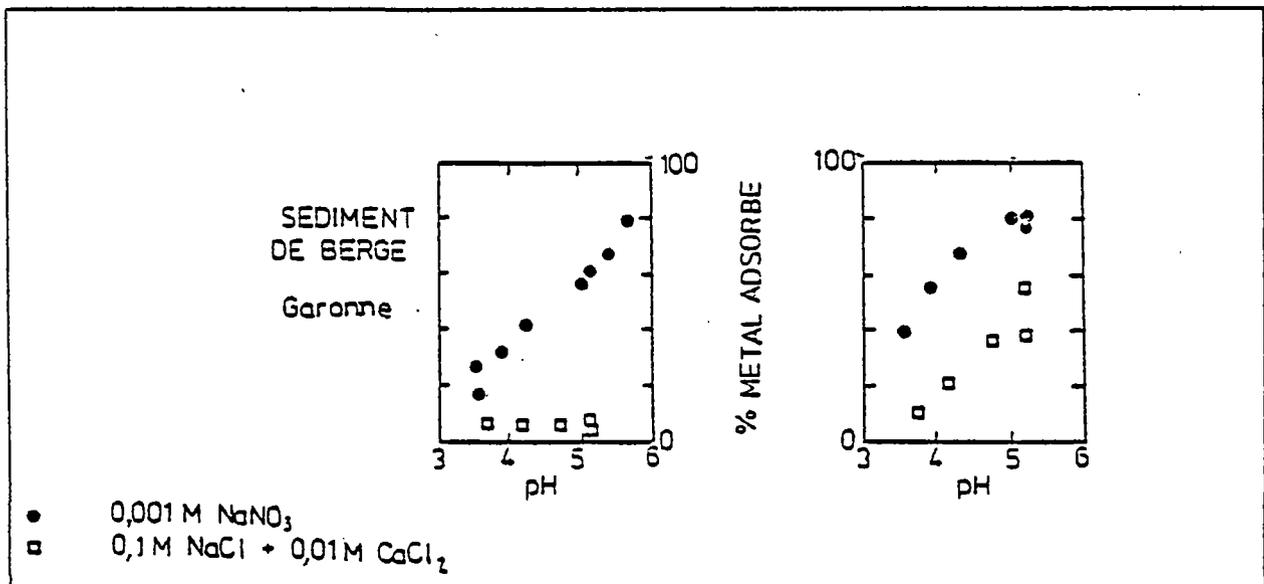


Fig. 28 - Influence du pH sur la rétention de certains métaux lourds (BOURG, 1983).

L'acidité de la solution agit également sur la sélectivité d'adsorption (CALVET, CHAUSSIDON - 1978):

pH = 3.5 Ca > Cu

pH = 5.2 Cu > Ca.

**\*\* influence d'un cation compétiteur:**

Il y a déplacement de la courbe % adsorbé en fonction du pH vers la droite (BOURG, 1982) : figure 29.

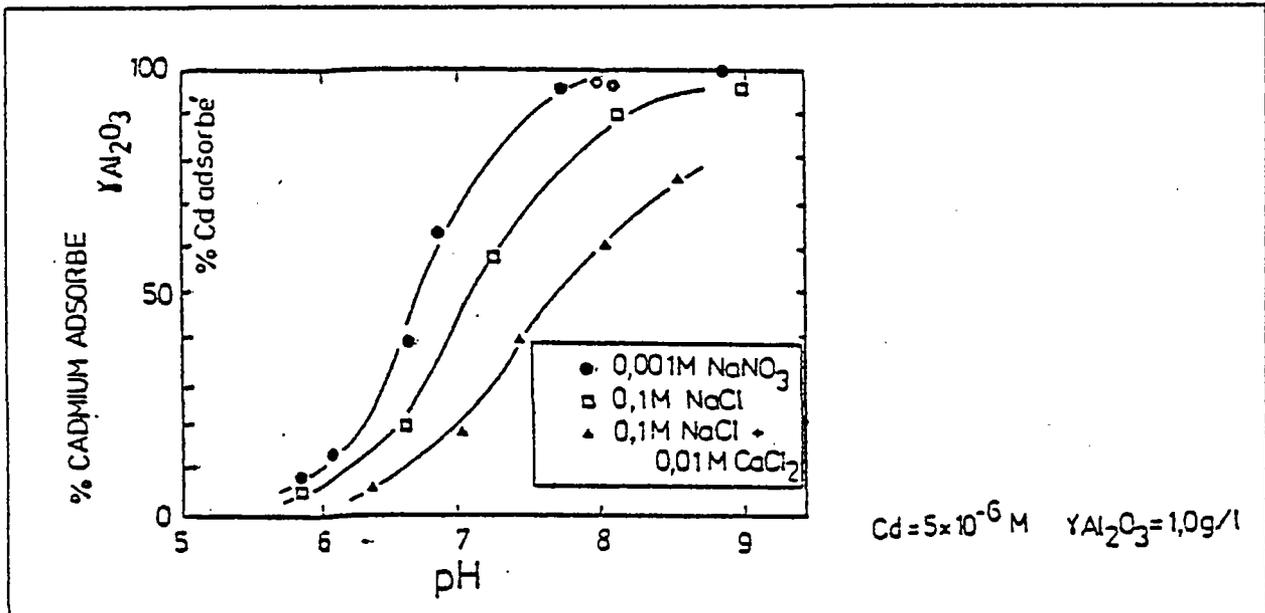


Fig. 29 - Influence d'un cation compétiteur sur la fixation du cadmium (BOURG, 1982).

De plus, Cd est plus influencé que Zn, ce dernier étant lui même plus influencé que Cu. En effet, Cd et Zn ont les constantes de surface plus faibles et des constantes de complexes plus fortes que le cuivre.

\* influence de la taille des solides et du taux en matières organiques du sédiment sur la capacité d'échange de celui ci:

MALCOLM et KENNEDY (1970) ont calculé l'influence de ces deux facteurs sur la C.E.C (échanges Ba - K) de divers supports solides (argiles fines à graviers fins).

Il semblerait que la contribution de la matière organique (teneur entre 0.30 et 5.40 %) à la C.E.C. soit d'environ 15%. De plus, la matière organique pourrait dominer les propriétés d'échanges de certaines fractions (sables, graviers) : figure 30.

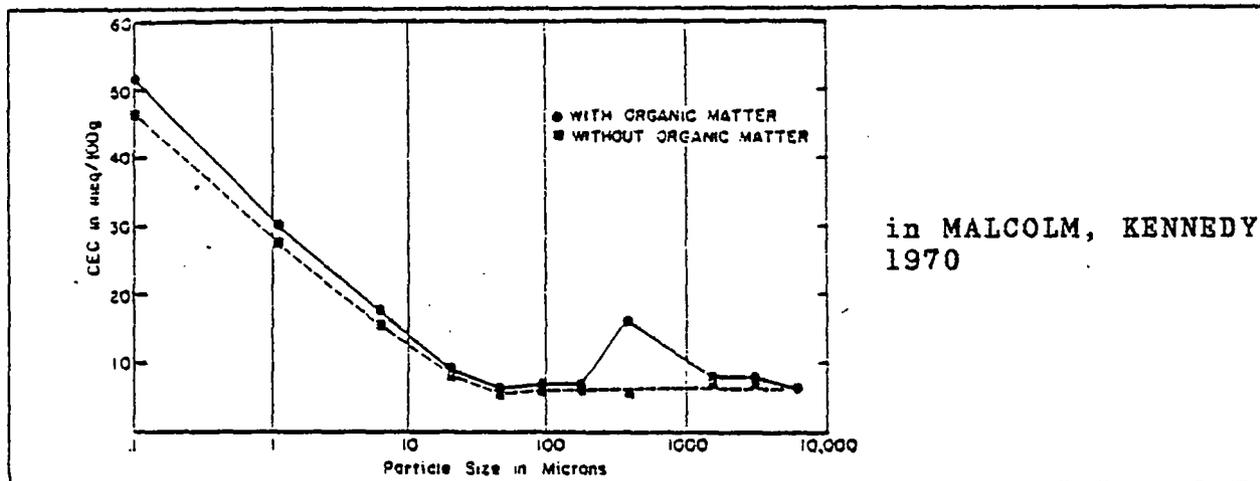


Fig. 30 - Influence de la taille des solides et du taux en matières organiques (MALCOLM & KENNEDY, 1970).

\* influence de la concentration en matières en suspensions:

La proportion de métaux adsorbés augmente pour une concentration croissante de M.E.S: figure 31.

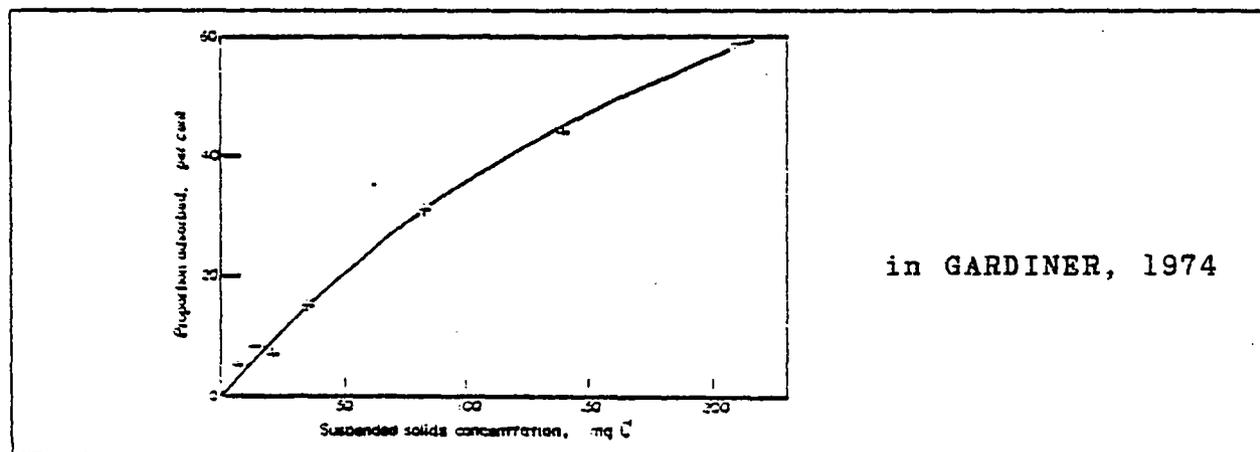


Fig. 31 - Influence de la concentration en M.E.S. sur la rétention des métaux lourds (GARDINER, 1974).

Mais au delà d'une certaine concentration en solides, la proportion reste constante.

\* - COMPOSES ORGANIQUES

Pour certains composés organiques hydrophobes neutres (hydrocarbures polycycliques aromatiques, hydrocarbures halogénés, certains pesticides : chlorophénols, ...) et pour des eaux à faible force ionique ( $I < 5 \times 10^{-3} M$ ), l'adsorption est en général proportionnelle par la partition entre la phase aqueuse et l'octanol : figure 32.

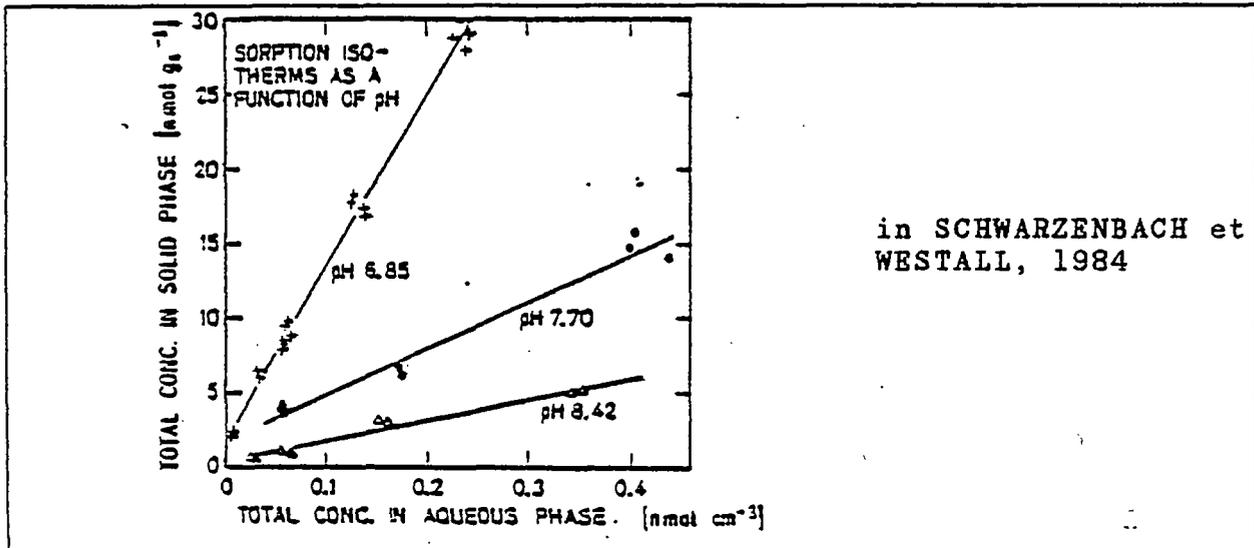


Fig. 32 - Isotherme d'adsorption de composés organiques hydrophobes (SCHWARZENBACH et WESTALL, 1984).

L'isotherme d'adsorption est à peu près linéaire:

$$S = K_p \cdot C$$

Cependant, les coefficients de partition sont dépendants de plusieurs facteurs :

\* la lipophilicité du composé, exprimée par le coefficient de partition Octanol - Eau ( $K_{ow}$ ).

\* le taux de matières organiques (foc).

$$\log K_p = \log foc + a \log K_{ow} + b$$

$$\text{ou } K_p = foc \cdot b' (K_{ow})^a$$

a, b, b' sont des paramètres empiriques.

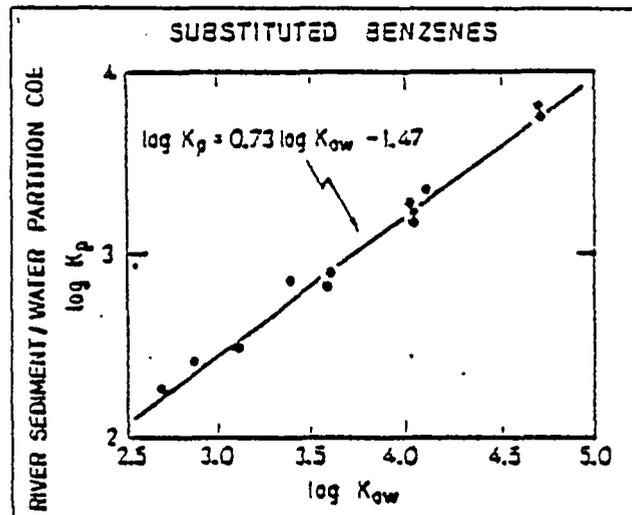


Fig. 33 - Relation entre  $K_{ow}$  et  $K_p$  pour des benzènes (SCHWARZENBERG et WESTALL, 1984).

Tableau n° 4 - Estimation du Koc des composés organiques  
(SCHWARZENBACH et WESTALL, 1984).

Coefficients Correlation		Correlation Coefficient $r^2$	Number of Compounds	Range of log $K_{ow}$	Type of Chemicals	Reference
a	b					
0.544	1.377	0.74	45	-3.0-6.6	primarily agricultural chemicals	Kenaga and Goring (1980)
1.00	-0.21	1.00	10	2.1-6.3	polycyclic aromatic hydrocarbons	Karickhoff <u>et al.</u> (1979)
0.937	-0.006	0.95	19	2.1-6.3	compounds of Karickhoff <u>et al.</u> (1979), triazines, nitroanilines	Brown and Flagg (1981)
1.029	-0.18	0.91	13	0.4-6.3	herbicides, insecti- cides	Rao and Davidson (1980)
1	-0.317	0.98	13	1.6-6.5	compounds of Karickhoff <u>et al.</u> (1979), hetero- cyclic aromatic compounds	Means <u>et al.</u> (1980)
0.72	0.49	0.95	13	2.6-4.7	chlorinated hydro- carbons, alkylbenzenes	Schwarzenbach and Westall (1981)
0.52	0.64	0.84	30	0.5-3.3	substituted phenyl ureas and alkyl-N-phenyl carbonates	Briggs (1981)

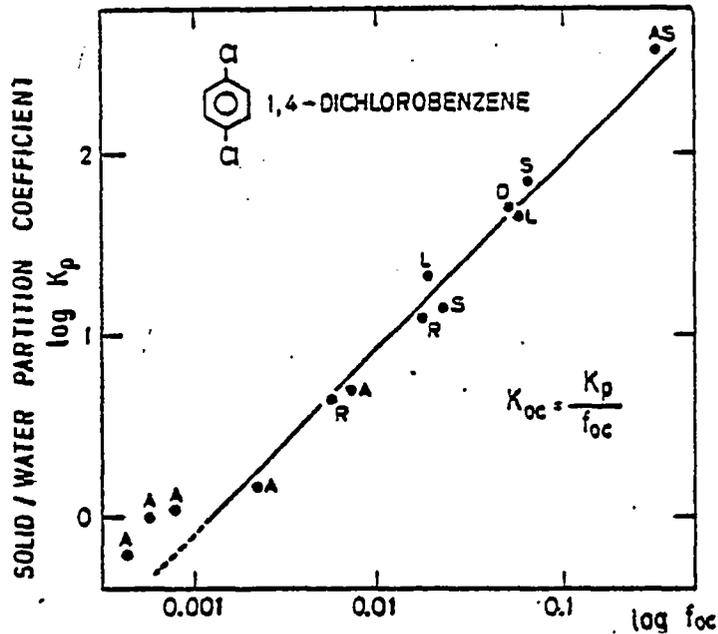


Fig. 34 - Relation entre  $K_p$  et  $f_{oc}$  pour des composés organiques hydrophobes (SCHWARZENBACH et WESTALL, 1984).

Cette relation n'est valable que pour des teneurs en carbone organique supérieures à 0.1 % (soit  $f_{oc} > 0.001$ ).

Pour les sorbants à  $f_{oc} < 0.001$ ,  $K_p$  est petit quelque soit le composé ( $K_{ow}$  quelconque). De plus, les interactions avec la matrice inorganique du sorbant peuvent devenir importantes (SCHELLENBERG et al., 1984).

En fait, ce modèle simple n'est applicable qu'à un degré limité aux composés qui sont partiellement ou totalement ionisés à des valeurs de pH naturel:

ex: acides carboxyliques, amines, phénols.

leurs isothermes d'adsorption ne sont pas linéaires:

phénols chlorés :  $K_{ow} = 1e-2$  à  $1e-5$

$pK_a = 4.75$  à  $9$ .

soit 
$$D' = \frac{[HA] + [A^-]}{[HA] + [A]}$$

Si  $pH - pK_a$  inférieur ou égal à 2, la contribution de l'adsorption du phénolate est négligeable et  $D'$  peut être estimé par:

$$D' = f_{oc} \cdot 1.05 (K_{ow})^{0.82} \frac{1}{1 + K_a / [H^+]_w}$$

in SCHWARZENBACH, WESTALL - 1984.

Formule valable pour  $f_{oc} > 0.001$ . En dessous,  $D'$  est très petit.

Cependant, pour certains phénols chlorés (tétra et pentachlorophénol), l'adsorption du phénolate ne peut être négligée. Elle est fonction du pH et de la force ionique :

A pH faible, les formes neutres prédominent dans les phases aqueuse et solide :  $D'$  est indépendant du pH.

A  $pH < pK_a + b$ , le phénolate,  $A^-$ , est prédominant dans la phase aqueuse. La forme neutre prédomine dans la phase solide.  $D'$  est inversement proportionnel à  $H^+$ .

A pH très fort,  $A^-$  prédomine dans les deux phases.  $D'$  est indépendant du pH.

Mais  $D'$  est aussi dépendant de la force ionique (le cation du sel doit être transféré dans la phase non aqueuse pour compenser la charge du phénolate). Ex :

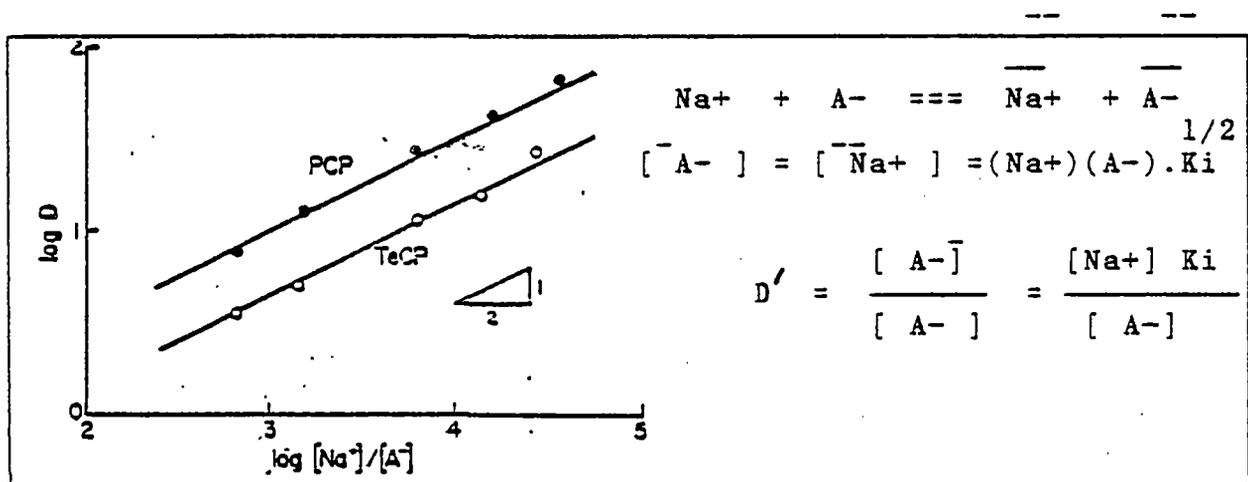


Fig. 35 - Dépendance de  $D$  vis à vis de la force ionique (SCHWARZENBACH et WESTALL, 1984).

Un facteur de retard  $R_f$  peut être défini alors par:

$$R_f = 1 + f \cdot K_p \cdot \rho (1 - \theta) / \theta$$

avec  $f$  : fraction responsable de l'adsorption (en général,  $< 125$ ).  
 $\rho$  : densité de la solution  
 $\theta$  : porosité totale du milieu.

Ce facteur constitue une représentation valable du phénomène si les cinétiques d'adsorption sont rapides par rapport à la convection - dispersion et si l'équilibre instantané est atteint en tout point et en tout temps :

compound	octanol/water partition coeff (log $K_{ow}$ )	calcd retardation factors ( $R_f$ ) <sup>a,b</sup>		
		river sediment <sup>c</sup> (~0.1 m)	aquifer close to river bed <sup>d</sup> (<5 m)	aquifer far from river bed <sup>e</sup> (>5 m)
chloroform	1.97 <sup>f</sup>	2.7-8	1.2-4	1-1.2
1,1,1-trichloroethane	2.17 <sup>g</sup>	3.4-11	1.2-6	1-1.2
trichloroethylene	2.29 <sup>f</sup>	4-13	1.3-7	1-1.3
toluene	2.69 <sup>f</sup>	7-23	1.5-12	1-1.5
tetrachloroethylene	2.88 <sup>h</sup>	9-31	1.8-16	1-1.8
1,3-dimethylbenzene	3.15 <sup>f</sup>	13-48	2.2-24	1-2.2
naphthalene	3.30 <sup>i</sup>	16-62	2.5-31	1-2.5
1,4-dichlorobenzene	3.38 <sup>f</sup>	18-70	2.7-35	1-2.7
$\alpha$ -hexachlorocyclohexane	3.72 <sup>k</sup>	32-123	4-62	1-4
hexachlorobenzene	6.06 <sup>f</sup>	1500-6000	150-3000	~10-150

Tableau n° 5 - Valeurs des coefficients de retard de certains composés organiques hydrophobes détectés dans la rivière Glatt.

### 3.3.2 - Précipitation/dissolution

Ces réactions hétérogènes de formation ou de disparition de minéraux solides peuvent être causées soit directement par atteinte du produit de solubilité dans la phase liquide, soit par le même phénomène causé par un changement de chimie de l'eau provoqué par une réaction d'oxydoréduction (voir annexe pour les principes de réaction).

#### \* - APPLICATION AUX METAUX LOURDS

Le processus de précipitation/dissolution est rarement celui qui contrôle la partition eau/solide des métaux lourds. En effet, rares sont les minéraux qui contrôlent la solubilité des éléments traces.

#### ZINC

Les espèces solides stables du zinc sont:

- \* ZnS (spharélite):  $\log K_S = -20.9$
- \* Zn(OH)<sub>2</sub>
- \* ZnCO<sub>3</sub> (smithsonite)
- \* Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (willemite)

La solubilité du zinc est fonction du pH et de la teneur en CO<sub>2</sub> dissous:

\* Zn(OH)<sub>2</sub> ne se forme que pour des pH supérieurs à 9.3.

\* ZnCO<sub>3</sub> ne précipite, quel que soit le domaine de pH, que pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> supérieures à  $1 \text{ e-}3.3$  atmosphères (HEM, 1972).

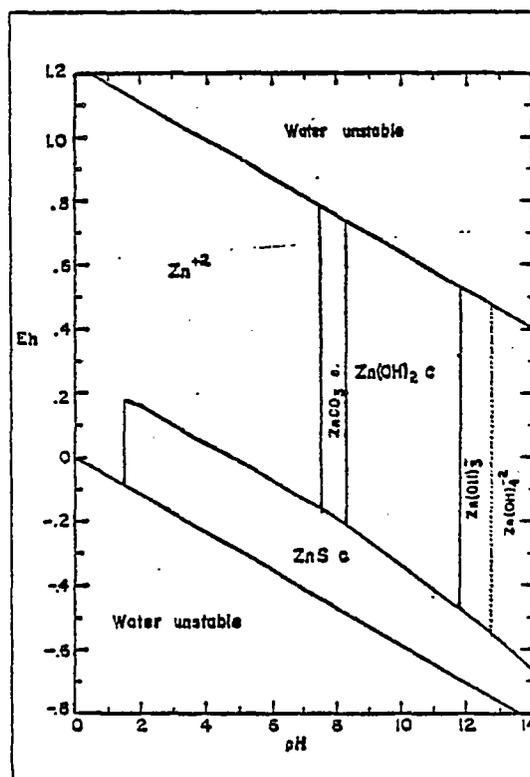


Fig. 36 - Diagramme de solubilité du zinc (HEM, 1972).

SINGH et ABROL ont montré que la solubilité du zinc était essentiellement fonction du pH (figure 37): il est possible de séparer trois domaines différents :

\* pH = 4.2 à 6.0: dans ce domaine, les processus les plus importants sont l'adsorption et la complexation.

\* pH = 6.0 à 7.9: le contrôle de la partition est fait par chimisorption et précipitation de willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

\*  $\text{pH} > 7.9$ : le contrôle se fait par précipitation: dans un premier temps, en  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et/ou en  $\text{ZnCO}_3$ , mais ces formes sont métastables dans une partie du domaine. Aussi l'équilibre se déplace-t-il dans le temps vers la phase la moins soluble:  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

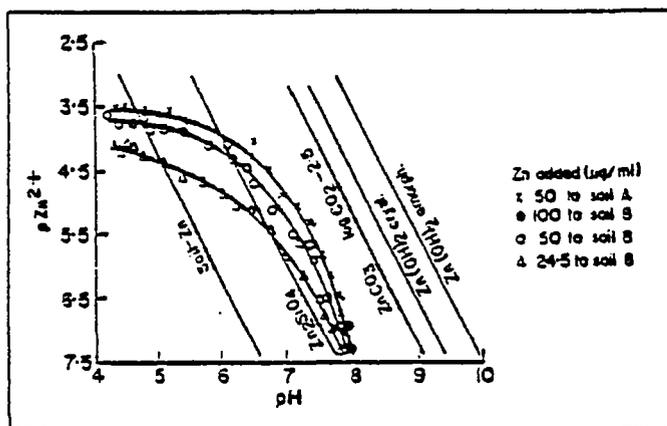


Fig. 37 - Dépendance de la solubilité du zinc vis à vis du pH. (SINGH & ABROL, 1985)

HEM, en 1972, définissait le domaine de solubilité de ce silicate qui est le contrôle par précipitation le plus efficace (figure 38).

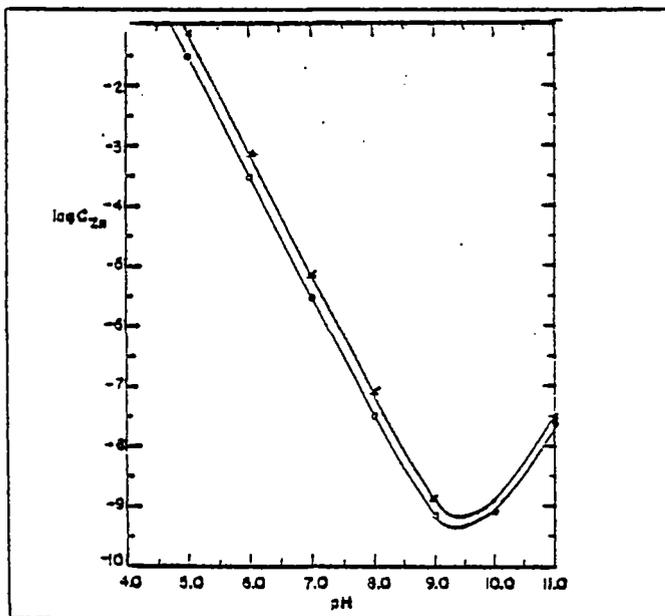


Fig. 38 - Dépendance de la solubilité du zinc vis à vis du pH. (HEM, 1972)

## PLOMB

Les espèces solides stables sont (figure 39) :

\*  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ : il ne précipite que pour des pH relativement forts (solubilité croissante pour des pH décroissants).

\*  $\text{PbCO}_3$  ou  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ : en fait, il s'agirait plus d'une coprécipitation (avec  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$  ou  $\text{ZnCO}_3$ ) comme nous l'avons vu précédemment.

\*  $Pb_5(PO_4)_3X$  où X peut être un ion chlore ou un ion  $OH^-$ . En fait, la forme la plus stable est  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ .

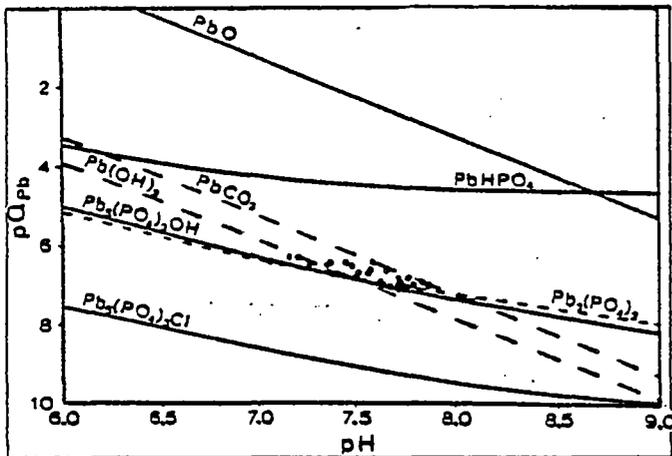
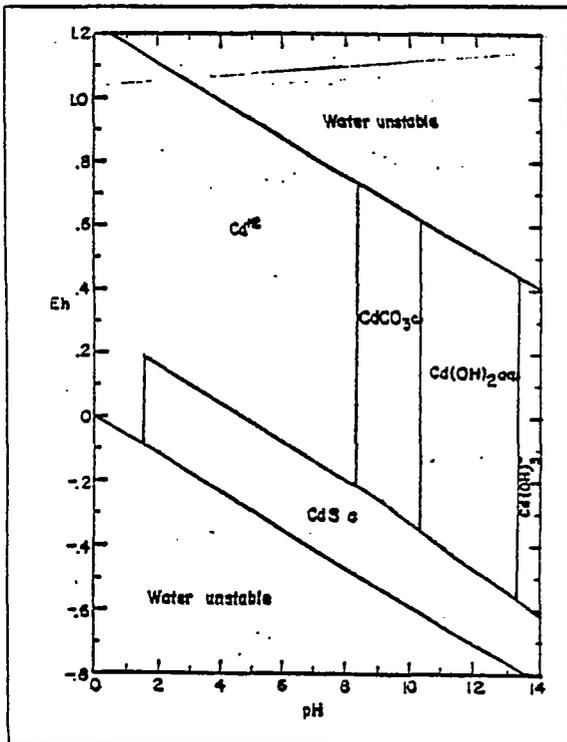


Fig. 39 - Diagramme de solubilité du plomb (SANTILLAN-MEDRANO et JURINAK, 1975)

D'autres auteurs (JENNE et al., 1980; BAILEY et al., 1975) reconnaissent que  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  peut contrôler la solubilité du plomb mais la précipitation pourrait être inhibée par une nucléation lente.

### CADMIUM

Les espèces du cadmium ont pour la plupart une très forte solubilité: figure 40.



HEM, 1972.  
système  $Cd + CO_2 + S + H_2O$   
à 25°C et 1 atmosphère  
( $Zn^{2+}$ ) =  $1 \times 10^{-5}$  moles/l  
( $CO_2$ ) =  $1 \times 10^{-3}$  moles/l  
( $S^{--}$ ) =  $1 \times 10^{-3}$  moles/l

Fig. 40 - Diagramme de solubilité du cadmium (HEM, 1972).

Il n'y a généralement pas de précipitation d'hydroxydes de cadmium qui précipitent (solubilité 1000 fois supérieure à celle de  $Zn(OH)_2$  : HEM, 1972).

Les espèces solides stables sont:

- \*  $CdCO_3$  : otavite
- \*  $CdS$  : greenockite (en présence de sulfures).

En fait,  $CdCO_3$  est l'espèce la moins soluble (0.05 fois la solubilité de  $ZnCO_3$ : HEM, 1972). Mais le processus serait plutôt une coprécipitation avec  $CaCO_3$ , bien que certaines solutions semblent saturées vis à vis de  $CdCO_3$  (figure 41):

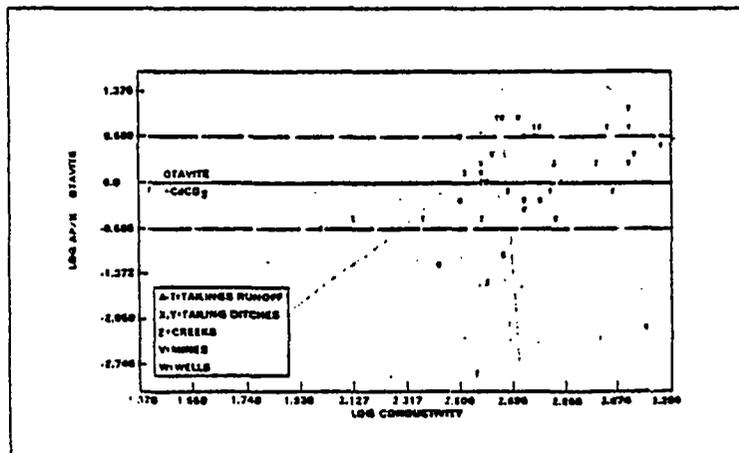


Fig. 41 - Saturation vis à vis de l'otavite ( $CdCO_3$ ) de certaines eaux. (JENNE et al, 1980).

De plus, SANTILLAN-MEDRANO et JURINAK, en 1975, signalent qu' à  $pH < 7.5$ ,  $Cd(PO_4)_2$  pourrait précipiter (figure 42) :

En ce qui concerne les autres métaux lourds, il existe peu d'études sur la part de la précipitation dans la partition eau/solide, hormis JENNE en 1968 (figure 43) :

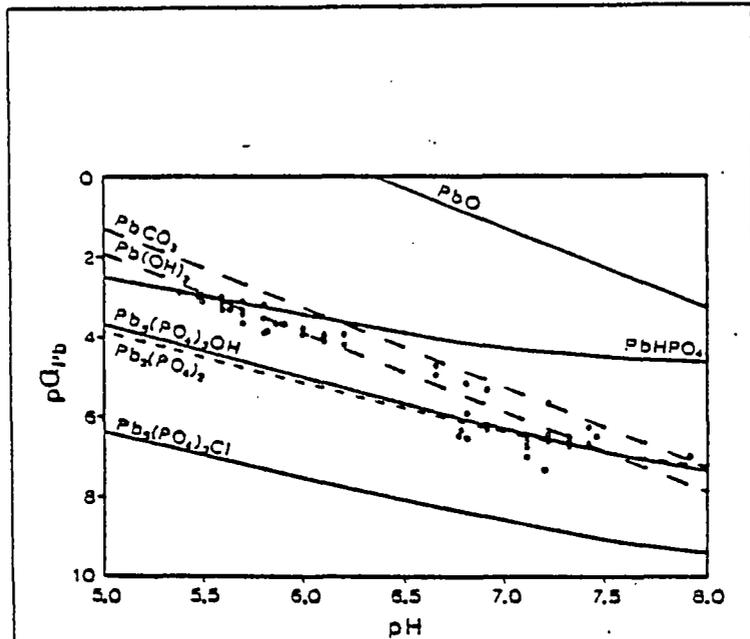


Fig. 1—The solubility diagram for Pb in Yolo loam soil.

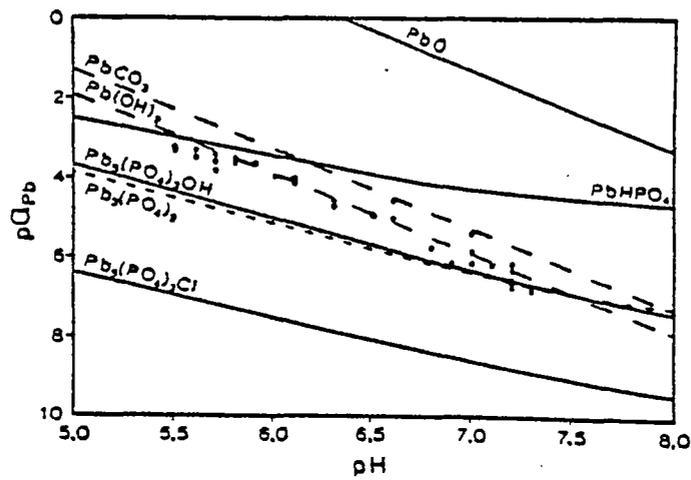


Fig. 2—The solubility diagram for Pb in Hanford sandy loam soil.

Fig. 42 - Solubilité de Cd vis à vis de deux sols (SANTILLAN-MEDRANO et JURINAK, 1975).

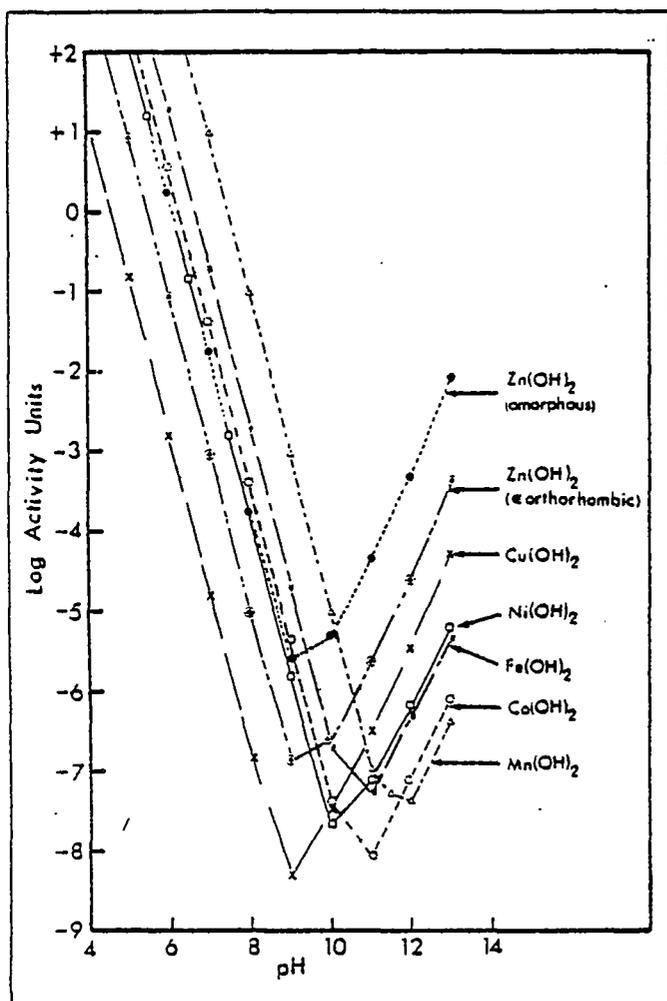


Fig. 43 - Activité maximum de certains métaux lourds en équilibre avec leurs hydroxydes (JENNE, 1968)

### 3.3.3 - Formation de complexes dissous

La plupart des métaux lourds forment des complexes soit avec de la matière organique, soit avec des ions inorganiques (chlorures, sulfates, nitrates,...).

La formation de ces complexes affecte le taux et l'extension de la disparition du métal de la solution par adsorption et précipitation.

Les différents complexants sont (GARDINER, 1974) :

- \* les hydroxydes (ex: CdOH<sup>+</sup>)
- \* les carbonates (ex: CdCO<sub>3</sub>)
- \* les chlorures (ex: CdCl<sup>+</sup>)
- \* les sulfates (CdSO<sub>4</sub>)
- \* les composés organiques:

\*\* acides humiques: ils seraient responsables de la plus grande partie de la complexation ("ligand" très fortement chélatant )

\*\* acides aminés et autres molécules organiques

\*\* EDTA, NTA et autres composés synthétiques.

Exemples :

\* distribution des complexes chlorurés du cadmium (GARCIA-MIRAGAYA, PAGE - 1976): en %

teneur en cl-	Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sup>+</sup>	CdCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CdCl <sub>4</sub> <sup>--</sup>
I = 0.17 M	12	36	44	8	0.5
I = 0.05 M	39	42	18	1	/
I = 0.03 M	55	35	10	/	/

Tableau n° 6 - Distribution des complexes chlorurés du cadmium pour trois forces ioniques (GARCIA-MIRAGAYA et PAGE, 1976).

\* complexation du cadmium dans des eaux de rivières (GARDINER - 1974): en %

echant	CdOH <sup>+</sup>	CdCO <sub>3</sub>	CdCl <sup>+</sup>	CdSO <sub>4</sub>	CdHum	Cd <sup>2+</sup>
9	4.8	12.0	10.0	5.1	12.0	56.0
10	3.6	9.7	9.2	7.7	20.0	51.0
11	2.6	3.9	3.5	7.2	24.0	58.0

Tableau n° 7 - Complexation du cadmium dans des eaux de rivières (GARDINER, 1974)

\* espèces inorganiques dissoutes dans les eaux naturelles (STUMM, MORGAN - 1981):

Element	Probable Main Species	Element	Probable Main Species
H	H <sub>2</sub> O	Rb	Rb <sup>+</sup>
Li	Li <sup>+</sup>	Sr	Sr <sup>2+</sup>
Be	BeOH <sup>+</sup>	Y	Y(OH) <sub>3</sub>
B	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Zr	Zr(OH) <sub>4</sub> <sup>4--</sup>
C	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
N	N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ag	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (S), Ag <sup>+</sup> (F)
O	H <sub>2</sub> O	Cd	CdCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> (S), Cd <sup>2+</sup> (F), CdOH <sup>+</sup> (F)
F	F <sup>-</sup> , MgF <sup>+</sup> (S)	Sn	SnO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Na	Na <sup>+</sup>	Sb	Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
Mg	Mg <sup>2+</sup>	Te	HTeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Al	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Si	Si(OH) <sub>4</sub> , MgH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> (S)	Cs	Cs <sup>+</sup>
P	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MgPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (S)	Ba	Ba <sup>2+</sup>
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> (S)	La	La <sup>3+</sup> , LaOH <sup>2+</sup>
Cl	Cl <sup>-</sup>	Ce	Ce <sup>3+</sup> , CeOH <sup>2+</sup>
K	K <sup>+</sup>	Pr	Pr <sup>3+</sup> , PrOH <sup>2+</sup>
Ca	Ca <sup>2+</sup>	Nd	Nd <sup>3+</sup> , NdOH <sup>2+</sup>
Sc	Sc(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Other	
Ti	Ti(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	rare	Me <sup>3+</sup> , MeOH <sup>2+</sup>
V	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	earths	
Cr	Cr(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Lu	LuOH <sup>2+</sup>
Mn	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup> (S)	W	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Fe	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Re	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Co	Co <sup>2+</sup> , CoCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (?)	Au	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (S), Au(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> (F)
Ni	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> (?)	Hg	HgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (S), Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> (F)
Cu	CuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , CuOH <sup>+</sup>		HgOHCl (F)
Zn	ZnOH <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , ZnCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	Tl	TlCl <sup>0</sup> (S), Tl <sup>+</sup> (F)
Ga	Ga(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pb	PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Ge	Ge(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	Bi	BiO <sup>+</sup> , Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
As	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ra	Ra <sup>2+</sup>
Se	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Th	Th(OH) <sub>4</sub> <sup>4--</sup> , Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>4--2n</sup> (?)
Br	Br <sup>-</sup>	U	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>

\* S, species prevalent in seawater only; F, Species prevalent in fresh water.

Tableau n° 8 - Principales espèces inorganiques dissoutes dans les eaux naturelles, dans des conditions aérobies (STUMM et MORGAN, 1981).

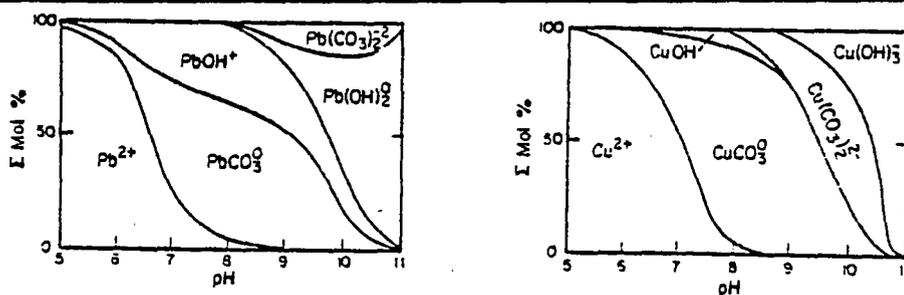
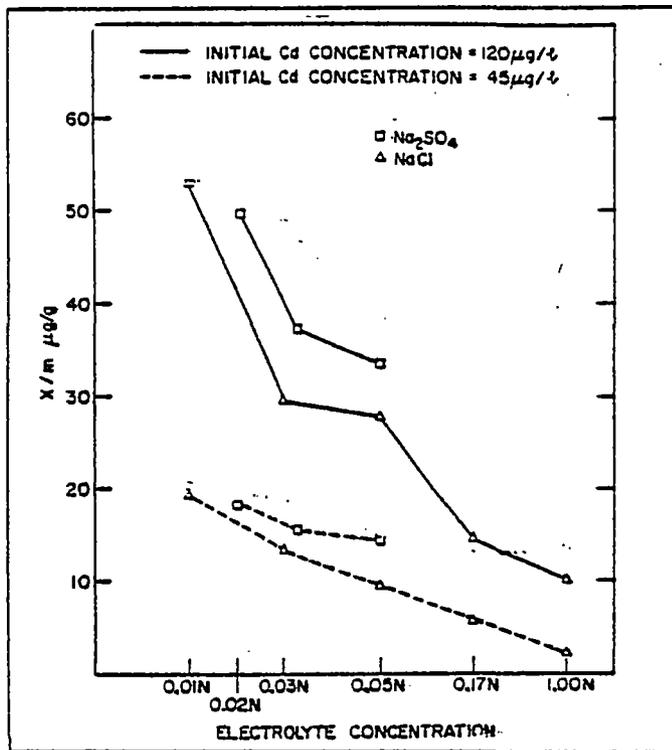


Fig. 44 - Concentrations relatives en espèces du plomb et du cuivre dans les eaux douces (STUMM & MORGAN, 1981) : C = le - 3 M, I = 0,1, température = 25°C.

L'influence de la complexation sur l'adsorption des éléments traces est très nette :



\* influence de concentrations croissantes de divers électrolytes sur l'adsorption de Cd sur de la montmorillonite (fig. 45) :

Fig. 45 - Influence de divers électrolytes sur l'adsorption de Cd sur de la montmorillonite (GARCIA-MIRAGAYA & PAGE, 1976).

\* spéciation de quelques métaux traces dans un modèle estuarien (MANTOURA et al., 1978): figure 46

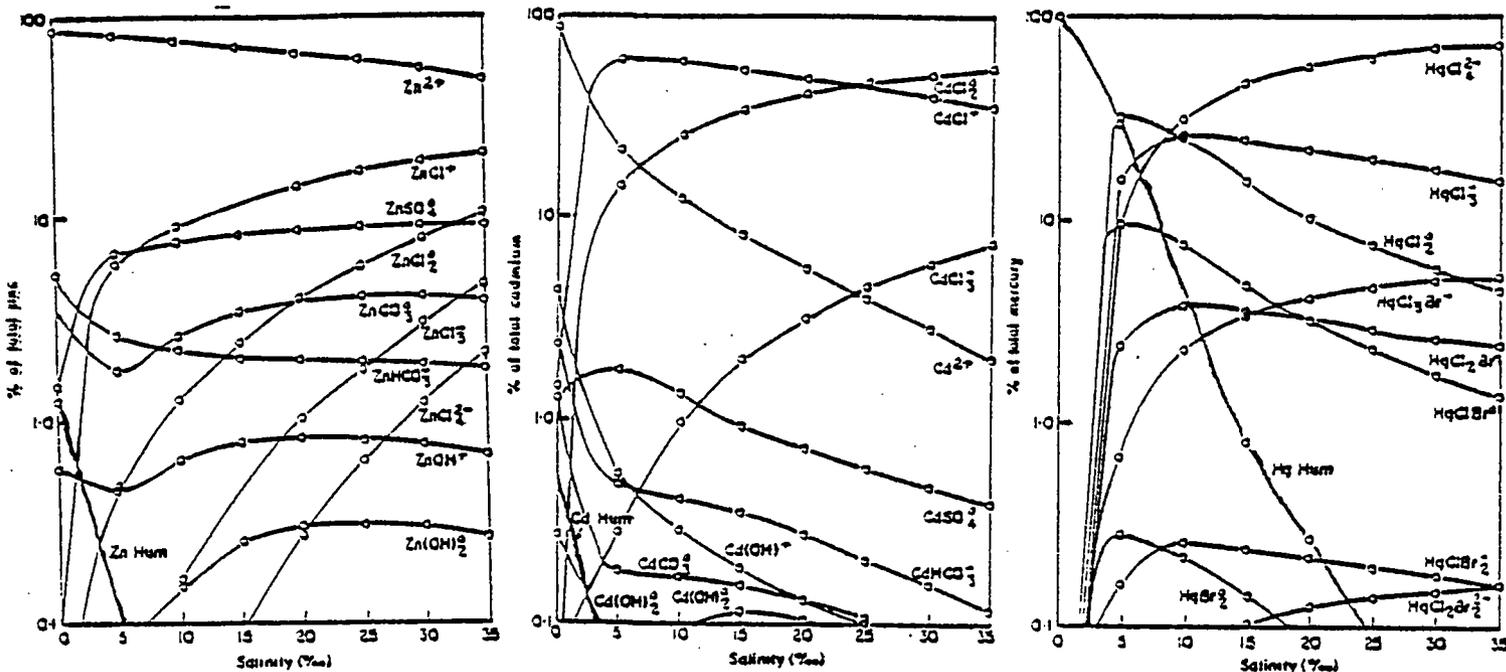


Fig. 46 - Spéciation de Zn, Cd, Hg, dans un modèle estuarien (MANTOURA et al, 1978).

Il est à noter qu'en milieu marin (salinité de l'ordre de 35‰), le zinc est presque totalement sous forme soluble alors que Cd est soit sous forme neutre soit sous forme complexé ( $CdCl^+$ ) et que le mercure est sous forme de  $HgCl_4^-$ . En présence de matière organique dissoute (milieu de bordure), le mercure est presque totalement sous forme de complexe humique, ce qui n'est pas le cas de Zn ou de Cd.

### 3.3.4 - Flocculation - Coagulation

Il faut bien dissocier les phénomènes de flocculation /coagulation qui consistent en l'agglomération ou la peptisation de particules de ceux de la précipitation/dissolution des hydroxydes où il s'agit de la formation de particules nouvelles ou de la disparition de particules ou de fractions de solides.

En ce qui concerne la coagulation, il s'agit essentiellement de la déstabilisation des colloïdes minéraux et organiques par l'action électrocinétique des charges ioniques (dont le principal est  $H^+$ : dépendance vis à vis du pH) et de la salinité. La déstabilisation peut aussi être due à un phénomène d'adsorption. Si les composés adsorbés se lient à plusieurs colloïdes formant des particules de plus en plus grosses, il s'agit alors de la flocculation.

On appelle "colloïde" une phase constituée par des particules si petites que les forces de surface jouent un rôle important dans ses propriétés. Les particules colloïdales sont constituées par des associations de molécules ("micelles") ou de petits cristaux chargés par suite de l'adsorption d'ions et ainsi séparés de la solution par une couche ionique (théorie de la double couche ionique : voir annexe gloss). La charge des colloïdes dépend essentiellement du pH: adsorption de cations (y compris  $H^+$ ) en milieu acide, d'où une charge positive, adsorption d'anions (y compris  $OH^-$ ) en milieu suffisamment alcalin (charge négative).

Si on arrive à réduire la taille de la double couche ionique, les particules cessent de se repousser: c'est la coagulation (processus inverse: "peptisation").

La coagulation a lieu quand l'épaisseur de la double couche est réduite de telle façon que les forces attractives de faible amplitude deviennent prédominantes. Cela se produit pour:

\* une augmentation de la concentration en électrolytes.

\* une augmentation de la charge des ions opposants, d'où une grande présence de ceux-ci dans la couche de STERN.

\* une augmentation du pH de charge zéro (ZPC): (tableau n° 9).

Material	pH <sub>ZPC</sub>
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1
$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub>	5.0
$\gamma$ -AlOOH	8.2
CuO	9.5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.5
$\alpha$ -FeOOH	7.8
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7
"Fe(OH) <sub>3</sub> "(amorph)	8.5
MgO	12.4
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	2.8
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	7.2
SiO <sub>2</sub>	2.0
ZrSiO <sub>4</sub>	5
Feldspars	2-2.4
Kaolinite	4.6
Montmorillonite	2.5
Albite	2.0
Chrysotile	>12

Tableau n° 9 - pH(ZPC) de certains supports solides (STUMM et MORGAN, 1981).

La floculation/dispersion pourrait être contrôlée par la sorption de polycations de fer qui vont accroître ZPC à des valeurs de pH supérieures à celle du pH du sol. (SHANMUGANATHAN, OADES - 1983).

La charge de surface peut être augmentée en densité par l'adsorption spécifique d'anions. Cela peut ainsi diminuer le ZPC.

Exemples :

\* dispersion de quelques argiles par certains anions (SHANMUGANATHAN, OADES -1983) : figure 47.

L'addition d'anions à des échantillons de sol, dans lesquels les argiles sont floculées par du fer, résulte dans la dispersion de l'argile:

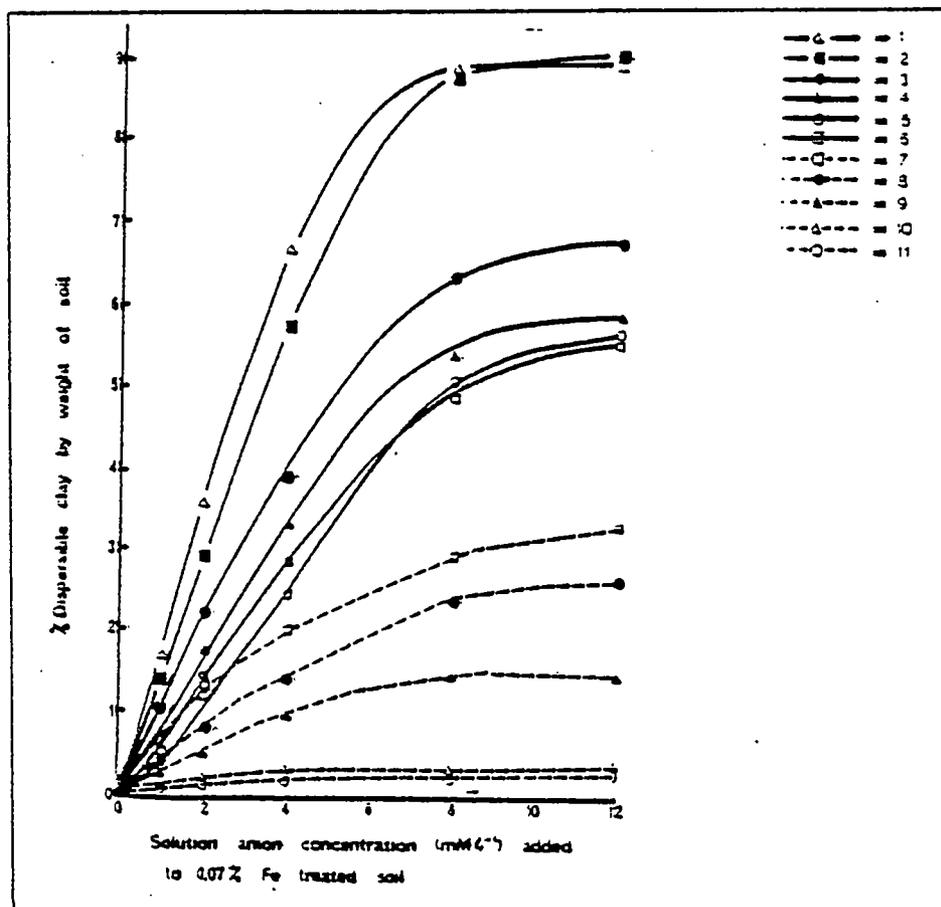


Fig. 47 - Dispersion d'argiles par certains anions (SHANMUGANATHAN et OADES, 1983).

On distingue trois groupes :

- 1 - phosphates, fulvates ;
- 2 - citrates, oxalates, tartrates, silicates ;
- 3 - salicylates, catéchols, aspartates, lactates, acétates.

L'augmentation de la dispersion s'accompagne d'une augmentation du pH de la solution.

Cette dernière accroît les charges négatives dans les particules d'argiles et favorise la dispersion, mais les anions neutralisent les charges positives en excès, d'où la coagulation.

La coagulation a lieu pour des valeurs de pH comprises entre 4.2 et 4.4 pour les deux premiers groupes d'anions. Phosphates et Fulvates créent les mobilités électrophorétiques les plus négatives : ces deux types d'anions sont bien plus adsorbés que les autres sur les surfaces des particules argileuses (figure 48).

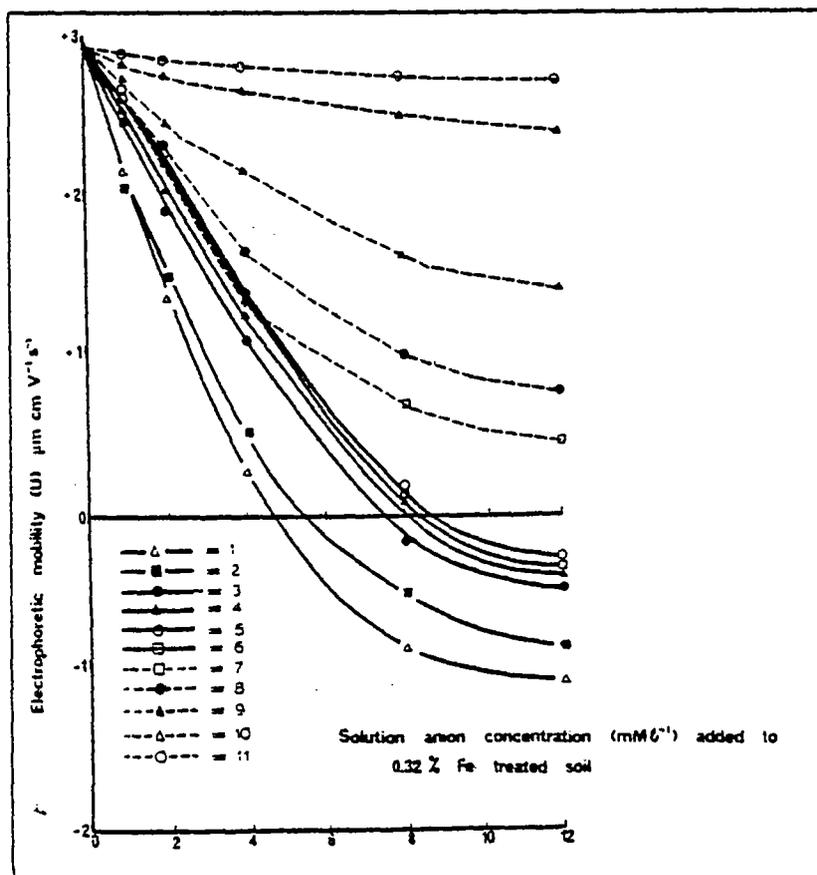


Fig. 48 - Mobilités électrophorétiques de sols traités avec divers anions. (SHANMUGANATHAN et OADES, 1983).

L'adsorption des anions est contrôlée par leur énergie de liaison avec Fe(III) associé aux surfaces des colloïdes (c'est-à-dire par la constante de stabilité de l'anion pour Fe (III)) ; ainsi :  
 \*  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  forment sans doute des complexes monodentates avec Fe par coordination directe avec l'oxygène.

Les fulvates agissent par échange grâce à leurs groupements carboxyles et grâce à des liaisons H. (SHANMUGANATHAN, OADES - 1983)

L'adsorption des complexes anioniques diminue le  $pH(ZPC)$ . La mobilité électrophorétique est donc dépendante du  $pH$  (figure 49).

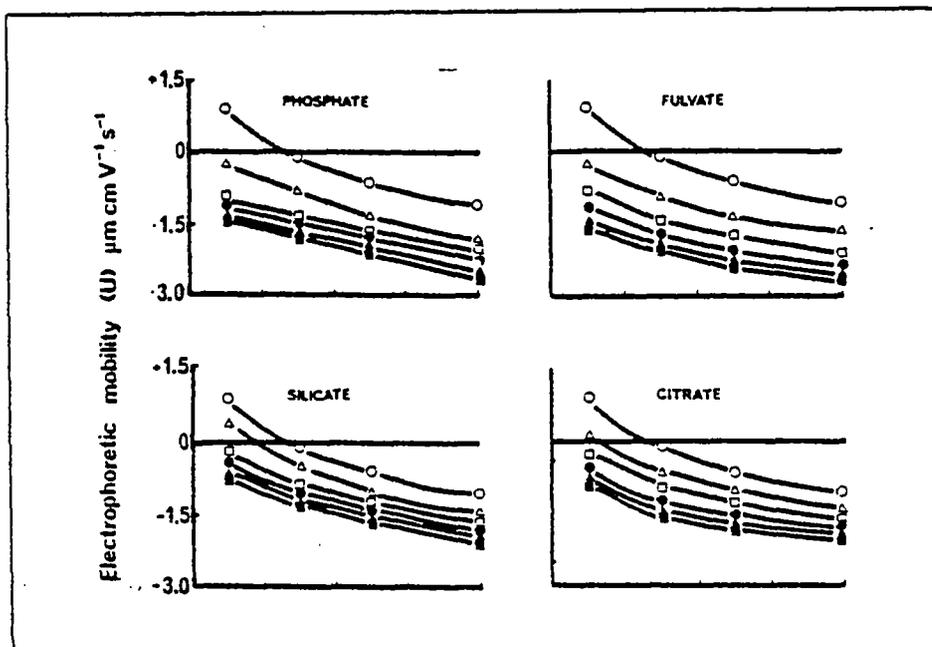


Fig. 49 - Dépendance de la mobilité électrophorétique de certains sols vis à vis du  $pH$  (SHANMUGANATHAN et OADES, 1983).

\* d'autres ions peuvent aussi déstabiliser les colloïdes (STUMM, MORGAN - 1981): il existe de très grandes différences entre les possibilités de coagulation de simples ions, d'ions métalliques hydrolysés et d'espèces de grande taille ionique ou moléculaire (figure 50).

De même, pour des ions de même charge, la concentration critique de coagulation décroît avec la "sorbabilité" croissante de l'ion.

De plus, certaines espèces adsorbables qui coagulent les colloïdes à faible concentration peuvent les déstabiliser à fortes concentrations.

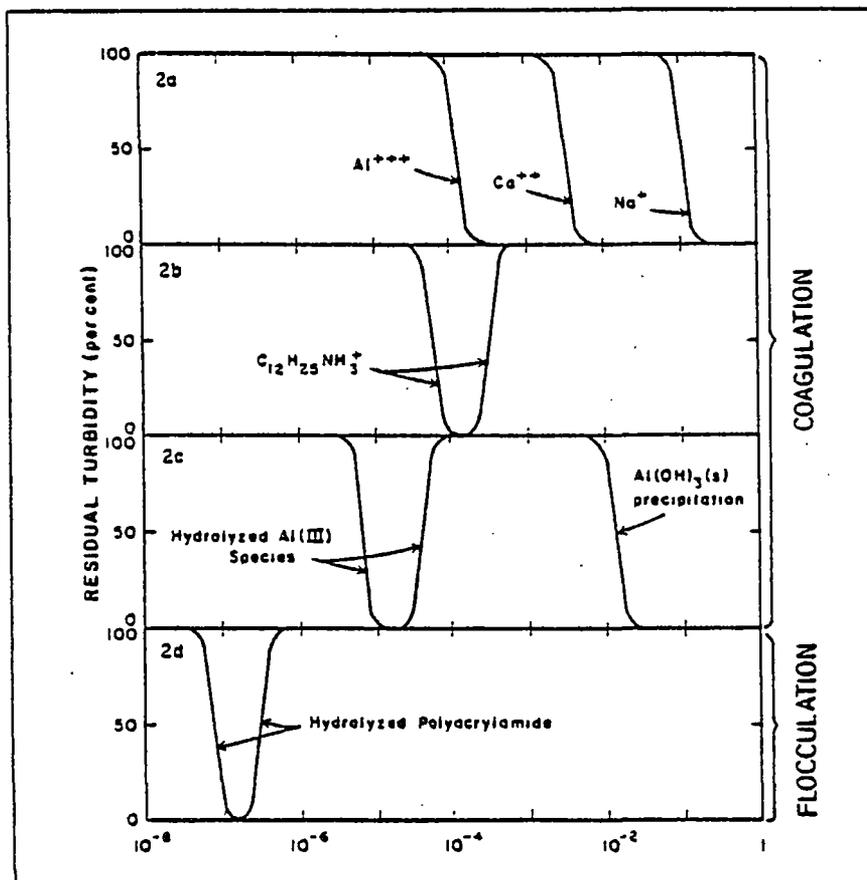


Fig. 50 - Concentrations critiques de coagulation (STUMM et MORGAN, 1981).

\* le cas des argiles est intéressant à étudier. En effet, la cohésion des cristaux d'argiles est faible. Certains minéraux argileux adsorbent des molécules du solvant (ainsi que des cations) et "gonflent".

Ce phénomène de gonflement accroît la surface d'interface solide - liquide et, de ce fait, les possibilités d'échanges:

ex: sol sableux contenant 5% d'argiles (1m<sup>3</sup>) S = 0.5 km<sup>2</sup>.  
 limon à 25% d'argiles (volume de 1m<sup>3</sup>) ....S = 20 km<sup>2</sup>.  
 limon à 25% d'argiles gonflantes (1m<sup>3</sup>)....S = 100 km<sup>2</sup>.

Ce phénomène dépend de la polarité des molécules et des ions, ainsi que des dimensions intercrystallines des argiles. Il est très sensible pour les montmorillonites et les halloysites. Mais il n'est pas notable pour les illites (SIX, 1962).

Dans des conditions dispersives, ces argiles sont mises en mouvement (colloïdes). Cependant, il est à noter que les argiles calciques et magnésiennes ne se dispersent pas aussi aisément que les sodiques. En effet, Ca et Mg ne s'ionisent pas facilement depuis les surfaces (théorie du point isoélectrique: voir annexe). Un relativement petit pourcentage de cations divalents peut prévenir la dispersion (JONES, 1964). La chute de perméabilité due à des variations de salinité va donc dépendre du type d'argiles du milieu, et de la composition de l'eau (MUNGAN, 1965 : figure 51).

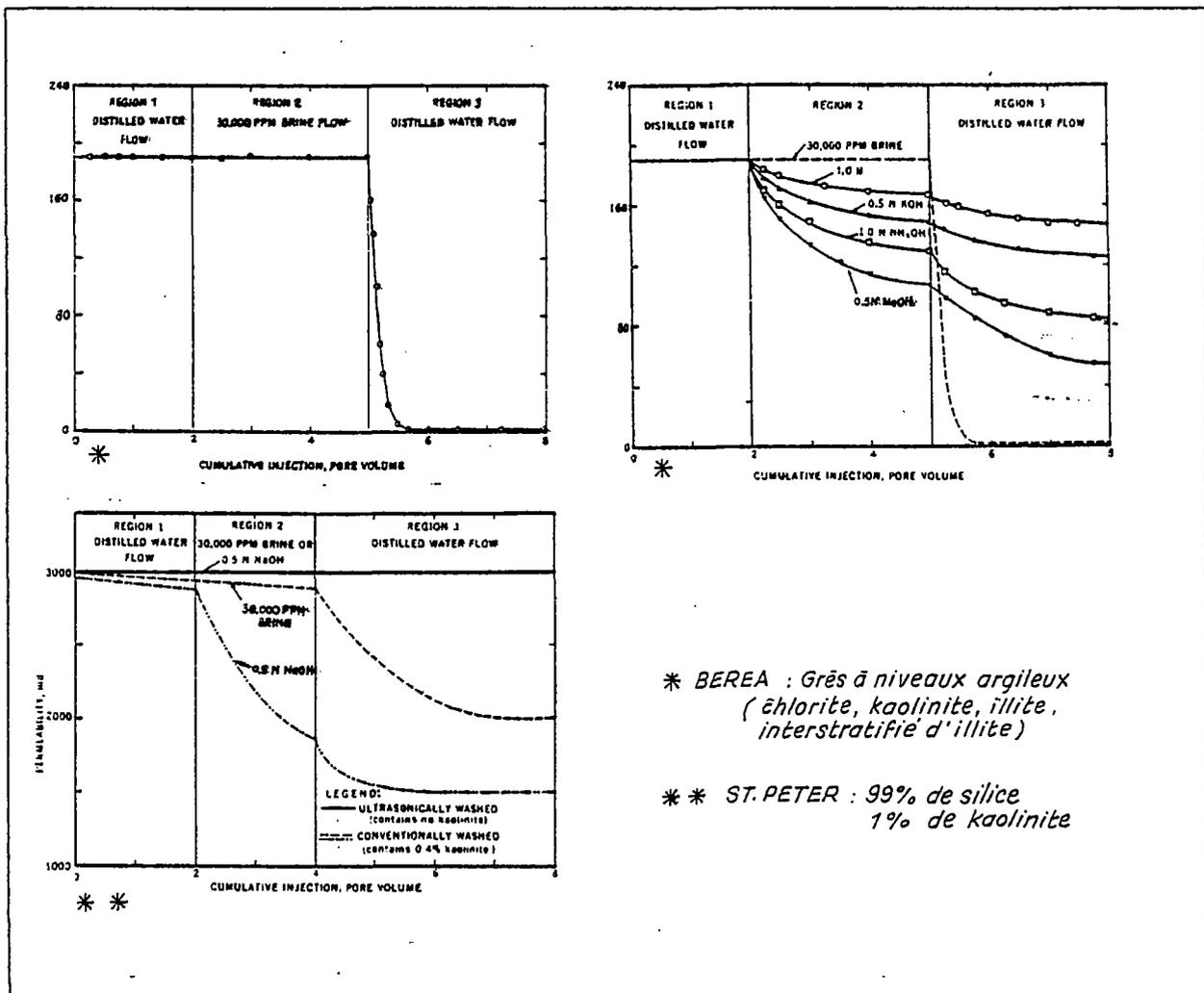


Fig. 51 - Chute de perméabilité due à des dispersions d'argiles (MUNGAN, 1965).

Il est à noter que la teneur en montmorillonite tend à décroître en même temps que le colmatage se généralise, alors que chlorite et illite ne subissent pas de modification. La montmorillonite pourrait être détruite par les acides organiques en milieu réducteur (CADILLON et PORTER, 1977).

Une portion considérable de la perméabilité peut être restituée dans un échantillon par séchage: cela marque les dommages traditionnels du gonflement. Ceci diffère des effets de la dispersion qui suggèrent un changement structurel du milieu poreux ou un réalignement et une expansion des particules argileuses (GRAY et REX, 1965).

### 3.3.5 - Potentiels de remobilisation

L'aspect le plus important est de savoir si les sédiments constituent un piège permanent pour les éléments polluants. En fait, pour connaître l'impact sur l'environnement des sédiments contaminés, la connaissance seule des concentrations totales n'est pas suffisante. En effet, les métaux traces sont distribués sur divers composés chimiques et minéraux dans les sédiments. Le problème est alors de savoir si tous ou seule, une fraction de ces métaux est remobilisable dans des conditions variables du milieu extérieur.

Il est bon de rappeler ici que les mécanismes majeurs d'accumulation des polluants dans les sédiments sont au nombre de cinq: adsorption sur des solides fins, précipitation de composés métalliques, coprécipitation de métaux sur des oxydes de fer et de manganèse, complexation avec des composés organiques et enfin, diffusion dans des réseaux cristallins (ex: carbonates).

Il s'agit donc de pouvoir identifier les métaux retenus sur les différents solides afin d'estimer les conséquences d'une remobilisation due aux variations des conditions physicochimiques du milieu.

Différentes méthodes d'attaques chimiques permettent de séparer les métaux liés aux diverses phases: échangeable, carbonatée, réductible (c.a.d. oxydes de fer et de manganèse), organique et détritique (figures 51 et 52 : SALOMONS et FORSTNER, 1982; DARMENDRAIL et al., à paraître).

Chaque phase est susceptible de réagir à des facteurs extérieurs tels que le pH, la température ou la teneur en CO<sub>2</sub> dissous:

#### Exemples :

- \* Les carbonates seront sensibles aux variations de température et/ou de pressions partielles de CO<sub>2</sub>.
- \* Mais les métaux complexés à de la matière organique ne pourront être libérés que si les composés organiques sont détruits par des micro-organismes.

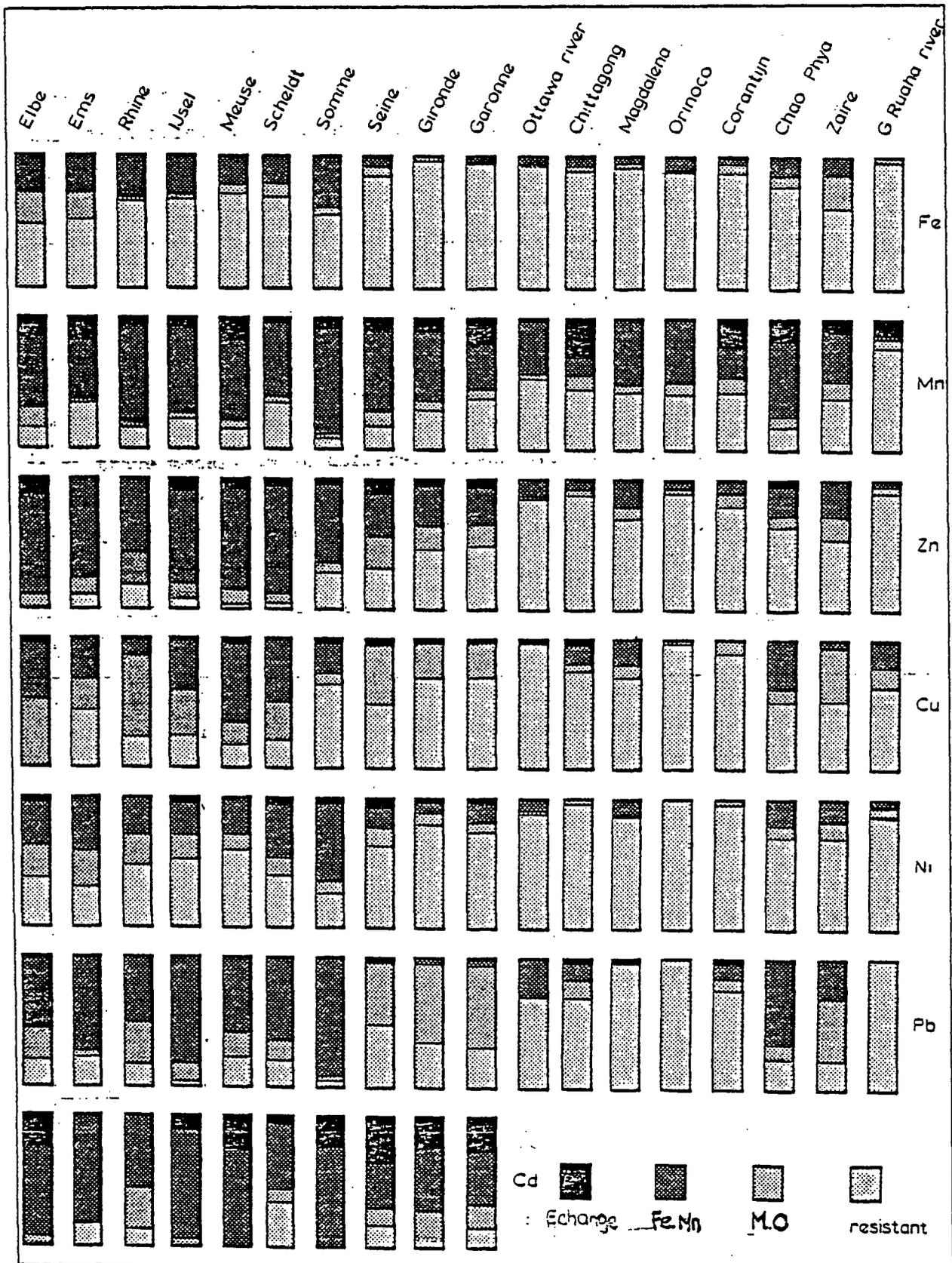


Fig. 52 - Spéciation de divers métaux lourds dans 18 sédiments de rivières (SALOMONS et FORSTNER, 1982)

Echantillons de la Deule

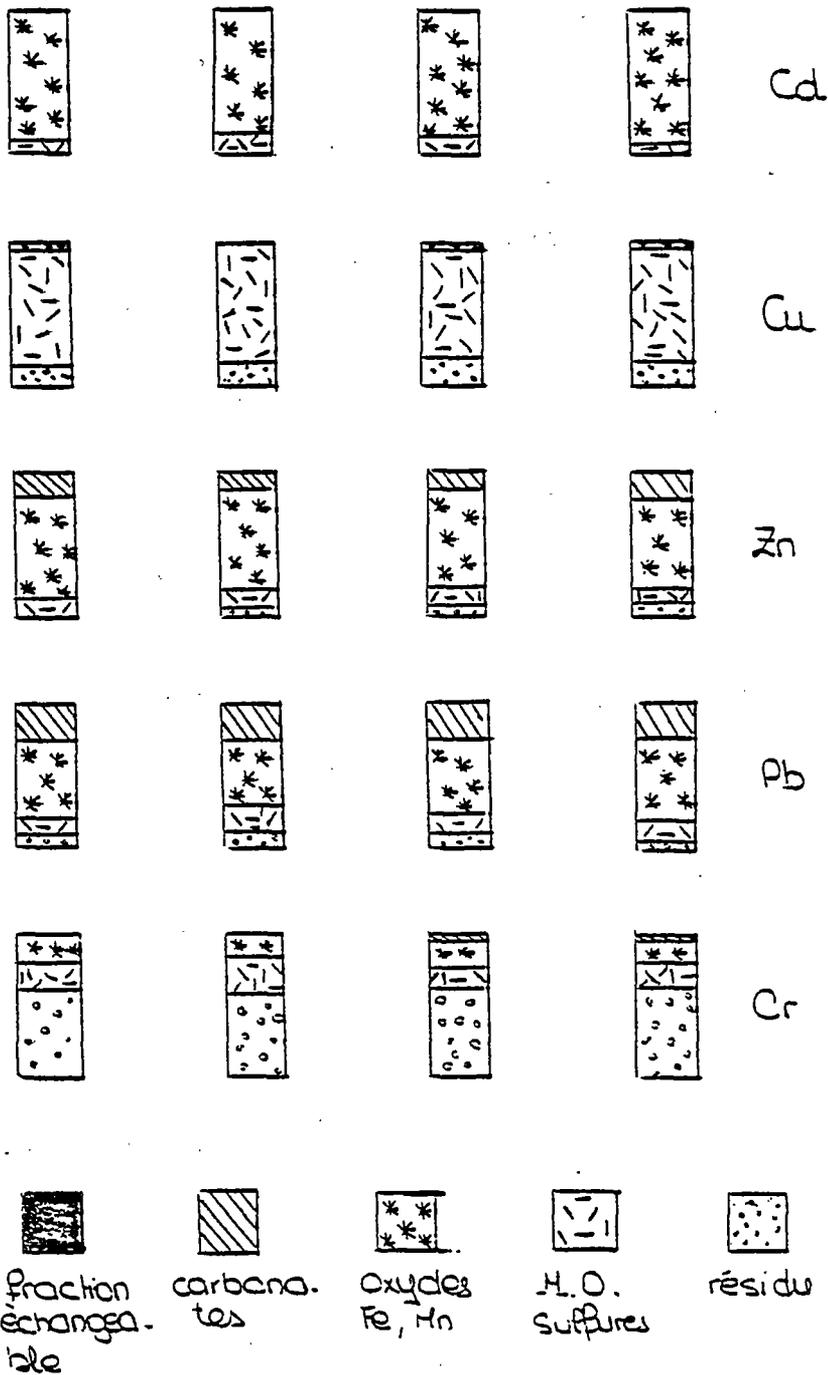


Fig. 53 - Spéciation de certains métaux lourds dans la Deule (Nord, France) - (DARMENDRAIL ET AL, à paraître).

Selon les milieux étudiés, les remobilisations de métaux varieront en quantité et en qualité.

### 3.4 - Conclusions

Comme nous venons de le voir, divers mécanismes géochimiques maintiennent en solution (complexation avec des ions ou des molécules organiques), ou permettent le piégeage des métaux lourds dans les sédiments.

Cependant, il ne faut négliger l'action des micro-organismes qui joue un rôle très important lors de pollutions organiques et qui peut masquer les autres phénomènes. Les micro-organismes jouent un rôle capital dans les conditions redox du milieu environnant (voir annexe). De même, la matière organique étant un complexant très important des polluants, les micro-organismes sont responsables du relargage de certains métaux lourds liés à la matière organique.

#### 4 - ETUDES DU PHENOMENE

##### 4.1 - France

4.1.1 - Site n°1 : alimentation en eau potable de LILLE par des captages à la craie dont une partie de l'alimentation provient de la DEULE (usine des ANSEREUILLES).

Il s'agit d'une rivière très polluée par des rejets industriels (pollution en éléments traces métalliques).

l'étude en cours porte sur plusieurs points:

\* modèle hydraulique et de transfert de matière (azote, sous trois formes: NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>) en régime permanent, sur un ensemble de trois champs captants voisins, dont celui des ANSEREUILLES.

\* étude de la filtration entre la rivière et la craie au travers d'alluvions : essai de mise au point d'un modèle semi qualitatif prenant en compte le flux de matière avec la rétention et une remise en suspension :

\*\* étude des matières en suspensions décantées: entre autre, possibilité de remise en suspension (transport ...).

\*\* étude du filtre: possibilités de décolmatage (remise en suspension par les péniches, grattage du fond par les voies navigables,...) et de remobilisation des métaux des sédiments in situ.

\*\* étude de l'incidence des pompages sur la qualité des eaux de la rivière (prélèvements d'eaux mais pas des polluants):

les analyses portent sur les:

\* eaux : rivière, nappe des alluvions, nappe de la craie, plus celles interstitielles des vases décantées.

\* sédiments du fond de la rivière (vases et sédiments en place) et d'un piézomètre proche de la rivière : teneur en eau, granulométrie, minéralogie, teneurs en métaux lourds, extractions sélectives et essais sur colonne.

RAPPORT DU BRGM: à paraître été 1986.

4.1.2 - Site n° 2 : alimentation en eau potable de LYON  
par des captages dans les alluvions du RHONE :  
île de CREPIEUX-CHARMY.

Il s'agit d'une rivière peu polluée (site à l'amont de la confluence RHONE - SAONE), mais où les accidents de pollution sont très probables.

La simulation de la pollution éventuelle (crue ou accident de pollution industrielle) se fait au moyen d'un traceur polluant (en l'occurrence du chlorure de zinc) couplé avec un traceur donnant la meilleure image possible du transfert du vecteur fluide (ici, de l'iodure de sodium).

Deux traçages ont été réalisés en berges, à partir d'une rampe d'injection (injection simultanée de NaI et ZnCl<sub>2</sub>) et à partir d'un petit piézomètre implanté en bordure du RHONE. Les échantillons d'eaux étaient prélevés sur sept piézomètres situés sur deux lignes à 2 et 3 mètres de la berge.

Le premier traçage n'a donné lieu à aucun résultat positif (aucune présence d'iode décelée). Cela conduit à supposer l'absence de relation hydraulique entre la zone d'injection et le réseau de piézomètres pendant la période d'observation.

Le second traçage a permis de représenter le système par une strate de faible épaisseur mais de très grande perméabilité dans un milieu très perméable, et sur une très grande épaisseur (3 à 4 mètres).

Un prélèvement de sédiments à l'endroit de la rampe d'injection, entre les deux traçages, a permis de localiser le pic de concentration du zinc en profondeur (situé entre 40 et 80 cm), ce qui pourrait traduire l'état des fixations et remobilisations successives de cet élément par les sédiments en place.

Compte tenu des inconvénients du site choisi en premier lieu, un second site (sur le même champ de captage) a été choisi. Un nouveau programme de travaux est en cours d'élaboration afin d'utiliser au mieux le bassin de réinfiltration induite. Le colmatage existe bien mais il n'est pas représenté par une aussi grande épaisseur de sédiments.

RAPPORTS BRGM: sur la première phase prévu courant juin  
sur la seconde phase fin 1986.

#### 4.1.3 - Site n° 3: étude des risques de transfert du mercure entre la THUR (Alsace) et sa nappe alluviale.

Bien que, depuis 1973, les déversements industriels d'eaux mercurielles aient cessé, les risques de contamination sont encore bien réels du fait de l'accumulation du mercure dans les sédiments de la rivière (BERHA et al., 1984).

Plusieurs types d'essais sur colonne ont été réalisés:

\* essais de percolation à travers des colonnes de sédiments contaminés (vases du fond de la THUR).

\* essais de percolation d'eaux mercurielles à travers des colonnes de milieu poreux constitué de sables avec ou sans argiles.

L'influence de divers facteurs (pression, salinité, teneur en argiles) a été étudiée. Il a alors été possible de dire qu'une remobilisation du mercure, limitée en quantité et en durée, est possible par l'eau circulant dans les sédiments. Celle-ci est liée aux conditions extérieures (propriétés hydrogéologiques de l'aquifère, conditions hydrologiques de la rivière).

Cette remobilisation, qui n'est pas significative, peut le devenir suite à un déversement accidentel de réactifs tels que NaCl, eau de Javel,...

Une étude des processus élémentaires permettant au mercure de migrer à travers un milieu poreux saturé en eau est en cours (thèse de Ph. BERHA à l'Institut de mécanique des fluides de STRASBOURG).

#### 4.2 - R.F.A. (BURGEAP, 1980)

##### 4.2.1 - Site n° 1: alimentation en eau de COLOGNE par des captages dans les alluvions du RHIN: boucle de WEISS.

L'eau du RHIN est d'une qualité médiocre.

Le débit prélevé à la rivière est de l'ordre de 30.000 m<sup>3</sup>/jour à 50.000 m<sup>3</sup>/jour. Le pourcentage d'eau provenant de la rivière est de 100%. La vitesse d'infiltration est d'environ 0.28 à 0.46 m/j.

Les études n'ont porté que sur des comparaisons de variations de concentrations dans la rivière et dans l'aquifère après filtration au niveau de la berge. Il existe de nombreuses données d'analyses de ces deux eaux.

— QUELQUES RESULTATS:

\* azote: élimination très forte (89%) sauf pour les nitrates qui, à partir d'une certaine distance à la rivière, recommencent à croître (origine agricole).

\* phosphates: élimination presque totale et très rapide.

\* K, B, Ca: forte augmentation lors de la filtration, puis diminution au niveau du captage.

\* métaux lourds: élimination presque totale de Zn, Cr, MN et supérieure à 50% pour Cd, Fe, Pb, Hg, Ni.

Il semblerait qu'il n'y ait pas pour le moment d'analyses des boues du fond de la rivière.

4.2.2 - Site n° 2 : alimentation en eau de COLOGNE par des captages dans les alluvions du RHIN : LANGEL-WORRINGEN.

Le débit prélevé à la rivière est de l'ordre de 50.000 à 75.000 m<sup>3</sup>/jour. La vitesse d'infiltration varie de 0.33 à 0.50 m/jour. La perméabilité des alluvions du RHIN dans cette zone est de 3 e-3 m/s.

En plus des analyses d'eaux de la rivière et de la nappe, ce site a fait l'objet d'analyses de métaux lourds dans les sédiments du RHIN, et ceci à différentes profondeurs (surface, 10 cm, 30 cm, 100 cm). L'étude a porté sur la fraction <0.063 mm: les métaux sont piégés dans les premiers centimètres de sédiments,

Mn: teneurs à peu près régulières sur l'ensemble du profil (conditions réductrices pouvant favoriser une remobilisation)

Zn, Pb: concentrations les plus fortes à 0.1 et 1 m et formation de sulfures en présence de sulfures.

Cr, Hg, Ca : piégés en surface.

Ce site a permis de démontrer l'existence d'une "zone réduite" de part et d'autre de la rivière, dont l'extension est supérieure à 15 m et inférieure à 95 m.

#### 4.2.3 - Site n° 3 : alimentation en eau de DUSSELDORF par captages dans les alluvions du RHIN : FLEHE.

Le débit prélevé à la rivière est de l'ordre de 25.000 m<sup>3</sup>/jour. La vitesse d'infiltration est d'environ 0.38 m/j pour une perméabilité moyenne des alluvions de 5 e-3 m/s.

L'étude porte sur les teneurs en métaux lourds et en pesticides des eaux du RHIN et de sa nappe alluviale.

#### ————— QUELQUES RESULTATS:

\* amines aromatiques: taux d'élimination global de l'ordre de 70%, mais pour certains produits, il est bien plus faible:

aniline : 20%  
3,4 dichloroaniline : 57%  
trifluorméthylaniline : 1%  
chloroaniline : 6%.

\* métaux lourds: élimination supérieure à 90% de Zn, Cr, Mn, Fe, supérieure à 50% de Pb, Cd, Hg. Cependant, il faut noter une augmentation de la teneur en Nickel.

#### 4.2.4 - Site n° 4 : captages dans les alluvions du NECKAR pour une centrale électrique.

Le débit prélevé à la rivière est d'environ 120 m<sup>3</sup>/jour. La vitesse d'infiltration est de 0.12 m/j.

L'existence de la zone réduite est de nouveau mise en évidence par un déficit en oxygène très important, par la présence épisodique de H<sub>2</sub>S, par une augmentation de la teneur en fer dissous (ainsi que de celle de manganèse) dans les puits les plus proches de la rivière, ainsi que par la précipitation de certains métaux lourds sous forme de sulfures.

#### 4.3 - Suisse

##### 4.3.1 - Site n° 1 : alimentation en eau de ZURICH par captage dans les alluvions de la LIMMAT.

La rivière est peu polluée (peu de métaux lourds ou de pesticides).

Le prélèvement à la rivière varie de 24.000 à 40.000 m<sup>3</sup>/jour. La vitesse est de l'ordre de 0.64 à 1.07 m/j pour une perméabilité moyenne des alluvions de  $1 \text{ e-}2 \text{ m/s}$ .

Les études ont porté sur les substances organiques et sur quelques substances minérales (azote, phosphate, fluorures, chlorures). Il s'agit d'une comparaison entre les teneurs dans la rivière et celles de la nappe. Les taux d'épuration varient selon les produits:

- \* carbone organique dissous: 82% éliminé
- \* oxygène dissous: 50%
- \* azote: 90%
- \* phosphate: 75%
- \* fluorures: 0%.

##### 4.3.2 - Site n° 2 : alimentation en eau de BERNE par captage dans les alluvions de l'AAR.

La rivière n'est polluée que bactériologiquement.

Le débit prélevé à la rivière est de 20.000 à 35.000 m<sup>3</sup>/jour. La vitesse d'infiltration est d'environ 0.45 à 0.78 m/j.

Les analyses ont porté sur l'azote et surtout sur les bactéries (germes totaux, coliformes). L'épuration bactériologique est excellente: disparition à peu près totale des et de 95% des germes totaux.

#### 4 - CONCLUSIONS

Cette synthèse bibliographique permet de mieux définir les mécanismes impliqués dans le colmatage et l'effet filtre des berges lors de l'alimentation des nappes par des cours d'eau.

En ce qui concerne l'aspect hydromécanique du problème, le colmatage, la meilleure approche serait de suivre l'évolution globale du phénomène sur un site initialement "vierge", afin de pouvoir identifier les différentes phases et leur incidence sur la perméabilité. Ce suivi devrait permettre de déterminer le meilleur rapport débit d'exploitation / colmatage. Cependant, les sites vierges sont rares. Des expériences de décolmatage (qui seront toujours partielles) peuvent pallier à cette absence et peuvent permettre de suivre l'incidence de diverses formes de décolmatage (grattage, air lift,...) sur le rendement du champ captant et sur la rétention des polluants (profil de concentrations).

En ce qui concerne l'aspect effet filtre, il semblerait que la sorption soit le processus qui régule les échanges à l'interface solide - liquide, tout au moins en ce qui concerne les métaux lourds. Cependant, les relations entre ces derniers et la matière organique d'une part, et ces mêmes éléments traces et les colloïdes d'autre part, semblent être tout aussi capitales. Mais, elles sont très mal connues. Une étude plus approfondie pourrait permettre une meilleure compréhension de la rétention des polluants dans les aquifères, et notamment au niveau de la berge.

L'ensemble de ces processus géochimiques est difficile à identifier par des études de terrain. La plupart de ces dernières se sont bornées à étudier soit la phase dissoute (ex: R.F.A.), soit la phase solide. Aucune n'a permis de cerner correctement le problème. Il faut donc envisager d'aborder simultanément les deux phases pour mieux définir la notion d'effet filtre.

La comparaison d'études de laboratoire et de terrain pourrait par ailleurs donner de plus amples renseignements sur la pérennité du filtre naturel que constituent les sédiments, ainsi que sur l'influence de certains paramètres extérieurs (conditions physico-chimiques de l'eau, débit de pompages, ...). Cependant, il faut noter que les rares expériences combinées (laboratoire et terrain) montrent des différences dans leurs résultats (Berha et al, 1984 ; Schwarzenbach et Westall, 1980), sans doute dues à des problèmes

d'échelle de manipulation : les expériences à l'aide de colonne ne sont que des simplifications de mécanismes complexes (multiplicité de facteurs entrant en jeu en milieu naturel).

De plus, l'extension à l'étude d'autres types d'aquifères paraît difficile à réaliser car il semblerait que chaque cas soit unique (colmatage, épuration). L'étude d'exemples similaires de migration de polluants est importante, mais elle ne résoud pas tous les problèmes, notamment en ce qui concerne la mobilité sélective des divers contaminants. Seule une multiplication d'expériences in situ et en laboratoire pourra permettre une approche concrète du phénomène.

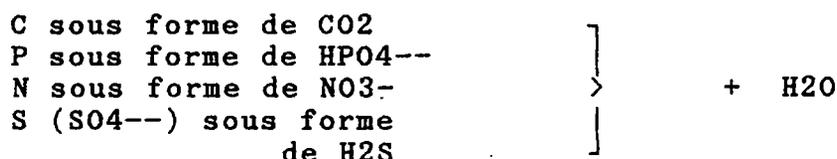
**Annexe I**

**PROCESSUS BIOLOGIQUES**

## ANNEXE I : PROCESSUS BIOLOGIQUES

Plusieurs étapes se succèdent :

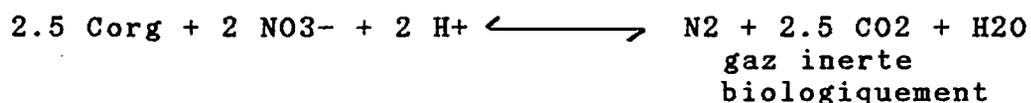
1 - Les micro-organismes utilisent dans un premier temps l'oxygène libre pour minéraliser les composés organiques : les produits finaux du métabolisme sont libérés:



La libération de CO<sub>2</sub> va entraîner une augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) et engendrer de ce fait une néo-agressivité vis à vis des calcaires. Mais ce premier stade est relativement court car le déficit rapide en oxygène entraîne l'apparition de conditions anaérobies.

2 - Cependant, la désintégration de la matière organique continue par une série de réactions qui représentent successivement des potentiels d'électrode, pe (glossaire), de plus en plus faibles. Ces réactions sont de quatre types:

\* dénitrification: les bactéries réduisent les nitrates pour oxyder le carbone organique en CO<sub>2</sub>:



\* déamination des acides aminés: les acides aminés sont des constituants des protéines. Dans des conditions anaérobies, il se produit une réaction du type :



et  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longleftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$ , ce qui entraîne une augmentation du pH et peut provoquer des précipitations telles que des carbonates de Calcium et d'autres métaux (Fe, Mn, Mg, ...).

\* réduction des sulfates: les bactéries reprennent l'oxygène des sulfates pour oxyder la matière organique en CO<sub>2</sub>, en produisant des espèces sulfurées (H<sub>2</sub>S, S<sup>0</sup>, S<sup>--</sup>, ou SO<sub>2</sub>): cf figure n° I.1.

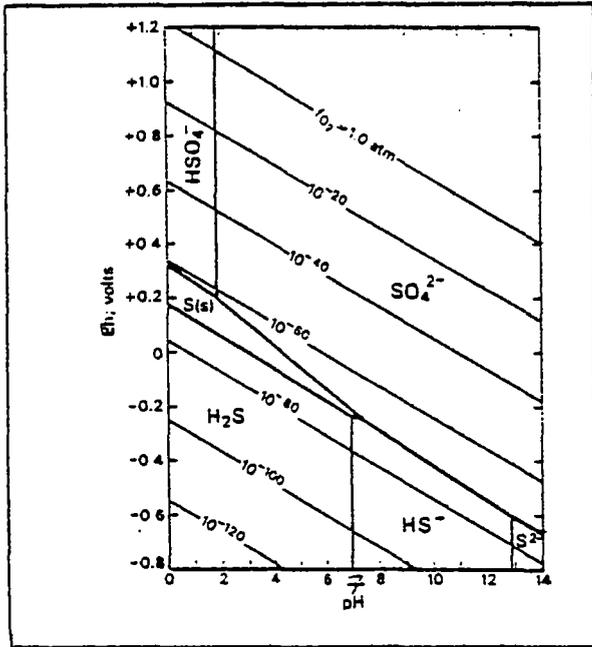
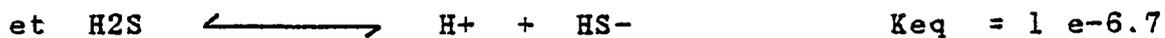


Fig. I.1 - Diagramme de stabilité du soufre (BARNES, 1967)



Cette réaction est très importante pour ses conséquences:

\* H<sub>2</sub>S est toxique.

\* il y a conversion des hydroxydes de Fer en sulfures: les espèces sorbées sur les supports hydroxydes (tels que les métaux lourds et les phosphates) sont relâchées dans la solution.

\* beaucoup de métaux traces (Cu, Pb, Zn, Mo, Hg), solubles dans des eaux oxydantes et à pH bas, deviennent insolubles en présence d'espèces sulfurées: exemple: sulfures de Plomb (K<sub>s</sub> = 1 e<sup>-30</sup>).

\* fermentation : des réactions bactériennes de type :

composé organique A  $\rightleftharpoons$  composé organique B + CO<sub>2</sub>,  
ont lieu à des valeurs de pe variables.

Ces réactions dépendent des composés organiques en jeu.

La plus simple, et une des plus importantes, est la fermentation du méthane:



D'autres réactions de fermentation peuvent amener le pe sous la limite de stabilité de l'eau ( figure n° I.2).

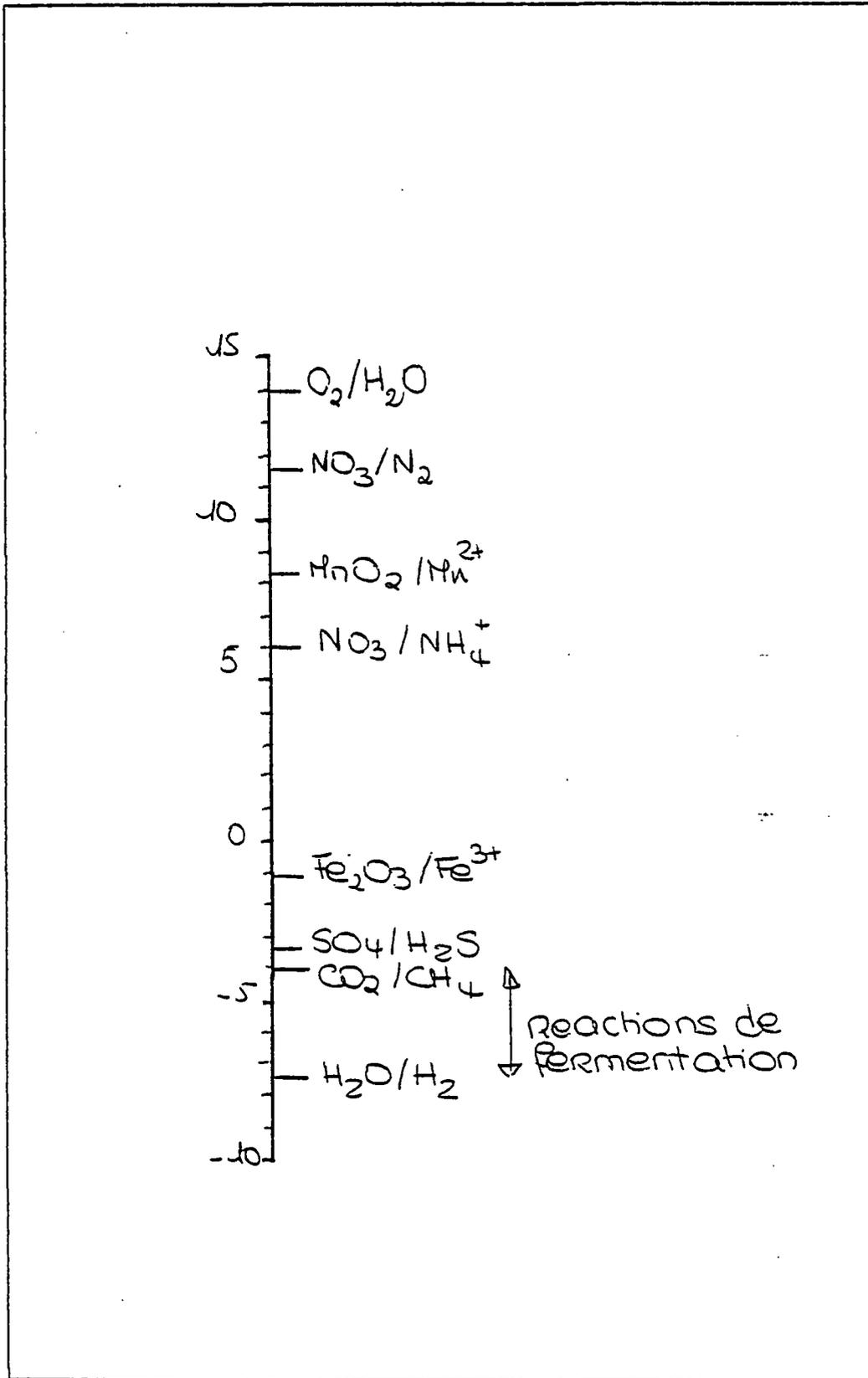


Fig. I.2 - Valeurs approximatives du pe pour différentes réactions redox pouvant avoir lieu dans une eau à pH 7 et à 25°C.

En fait, chaque réaction implique une bactérie spécifique, et les réactions ont lieu dans une succession stricte où les plus exothermiques ont lieu en premier :

- la réduction des sulfates n'a lieu que quand toutes les molécules d'O<sub>2</sub> ont été utilisées.

- la génération de méthane n'a lieu que quand tous les sulfates ont été réduits.

Certaines réactions redox incluent des solides (ex: oxydes de Fer et de Manganèse) pouvant tamponner le pe.

L'ensemble de ces réactions se traduit par l'apparition d'une zone réduite caractérisée par:

\* l'absence d'oxygène dissous associé à un taux important de CO<sub>2</sub>.

\* une diminution nette de la concentration en matières organiques.

\* une baisse du pH et une néo-agressivité en milieu calcaire.

\* des valeurs nulles ou négatives de pe (ou de Eh): cela se traduit par la réduction totale de Fe<sup>3+</sup> (en Fe<sup>2+</sup>, soluble), de Mn<sup>4+</sup>, d'où un relargage possible des métaux lourds toxiques sorbés sur les phases solides de ces métaux.

\* la réduction des nitrates (en nitrites et en ammoniacque), des sulfates (en H<sub>2</sub>S et autres sulfures qui peuvent être utilisés par d'autres organismes dans leur métabolisme).

\* la précipitation de sulfures très peu solubles de certains métaux lourds (Pb, Cd, Zn, ...).

Les processus biochimiques, exothermiques en général, causent une élévation de température dans cette zone.

La décomposition en milieu réduit est toujours incomplète.

L'extension de la zone réduite est, d'après certaines études (BIZE et al., 1980 - GOUGOUSSIS, 1982), d'environ 50 à 75 mètres à partir de la berge. La limite est donnée par l'apparition de précipités de Fer et de Manganèse (formation d'hydroxydes qui nécessitent de l'oxygène).

3 - Au-delà de cette zone réduite, il existe une zone où l'activité biochimique décroît à cause de la diminution des matières oxydables, et ce jusqu'à un degré où l'oxygène, amené par diffusion, n'étant plus totalement utilisé, redevient excédentaire. Le surplus d'oxygène va oxyder les espèces minérales.

Ceci aura pour conséquence d'élever les valeurs de  $p_e$  jusqu'à des valeurs positives et de faire précipiter des oxydes de Fer et de Manganèse.

La vitesse d'infiltration, fortement diminuée dans la zone réduite, approche asymptotiquement d'une valeur limite.

Entre ces deux zones, il existe un "zone de transition" caractérisée par la présence d'oxygène par intermittences et par la précipitation occasionnelle de Fer oxydé. Le taux en micro-organismes y est très réduit.

**\* - FACTEURS EXTERIEURS SUSCEPTIBLES D'INFLUENCER L'ACTIVITE DES ORGANISMES.**

1 - agent minéral: le Fer active la minéralisation, et il y a formation de complexes organominéraux qui protègent le milieu bactérien des influences extérieures.

2 - matières organiques:

\* un rapport C/N >15 leur est défavorable (GOUGOUSSIS, 1982).

\* les composés hydrosolubles (acides aminés, saccharides) activent la minéralisation.

3 - température: inférieure à 4°C, elle bloque l'activité bactérienne (mise en sommeil des organismes). Par contre, les alternances thermiques (diurnes, saisonnières) la stimulent. Elle a un effet variable sur la vitesse des transformations biochimiques: exemple: transformation d'ammoniaque en nitrites et nitrates (d'après CALVET, 1982).

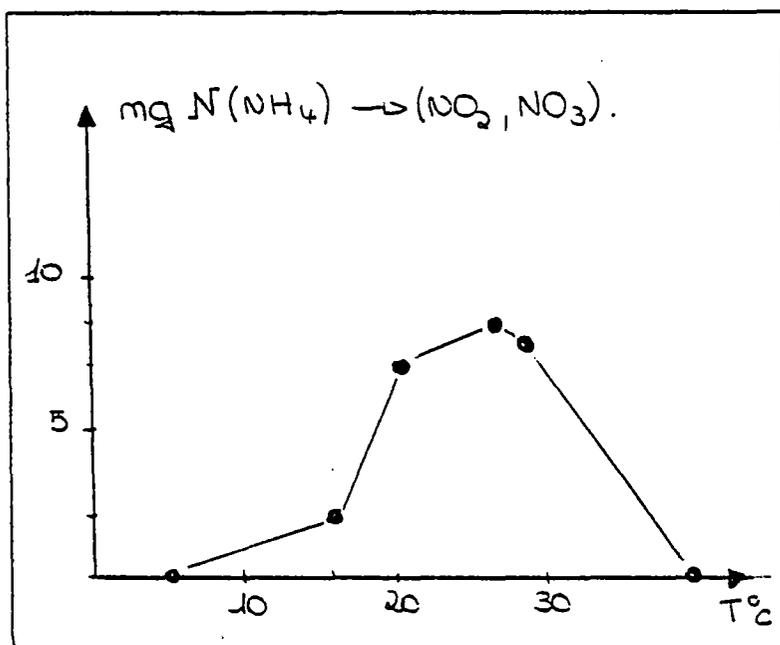


Fig. I.3 - Influence de la température sur la quantité transformée par les micro organismes

4 - pH: l'activité bactérienne est réduite à pH faible, d'où une faible minéralisation et une oxydation incomplète des matériaux.

5 - débit spécifique initial: il peut aussi jouer un rôle dans ce processus:

$$Q = Q' \frac{K1 \cdot t}{K2 + t} \quad (\text{OKUBO et MATSUMOTO, 1983})$$

où t : temps  
Q : débit spécifique au temps t  
Q' : débit spécifique initial  
K1 : temps d'inondation nécessaire pour avoir Q/Q'  
limite  
K2 : temps d'inondation nécessaire pour avoir Q/Q' =  $\frac{1}{2}$  max.

K1 et K2 sont très influencés par les paramètres cités ci dessus.

#### \* - BILAN DE L'EPURATION

Une épuration de nature différente de l'épuration biologique, liée aux processus physico-chimiques, a lieu en même temps. Mais elle n'est visible qu'en dehors de la zone réduite (BIZE, GRENET, MANEGLIER - 1981).

Les micro-organismes sont responsables de l'épuration de :

- \* la presque totalité des germes pathogènes.
- \* une proportion importante de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>---</sup>.
- \* environ 50% des pesticides, herbicides et autres composés organiques.
- \* une partie de l'oxygène dissous qui ne récupère jamais son niveau initial.

Mais ils sont aussi responsables d'un relargage éventuel de métaux lourds (Zn, Ni, Cu, Fe, Mn, ...): BIZE, GRENET, MANEGLIER - 1981.

**Annexe II**

**RELATIONS DES BACTERIES AVEC LES MILIEUX AQUEUX ET SOLIDES**

## RELATIONS DES BACTERIES AVEC LES MILIEUX AQUEUX ET SOLIDES

La plupart des bactéries ont des propriétés colloïdales (taille, densité voisine de celle de l'eau, surface chargée négativement). Bien qu'elles nécessitent un milieu aqueux, elles se fixent à la surface des solides. Cette tendance est fonction des propriétés physicochimiques des phases solide et liquide, et des propriétés des bactéries.

Les surfaces des solides sont chargées négativement dans la plupart des cas. S'y fixent alors cations, protéines, glycoprotéines et autres molécules organiques qui constituent un potentiel et substances nutritives très riches pour les micro-organismes. C'est donc à l'interface solide-liquide que sont massivement fixées les bactéries.

La localisation et l'immobilité des bactéries au niveau des berges suggèrent que leur développement en masse conduit à un colmatage en profondeur.

### A - BACTERIES DU CYCLE DU SOUFRE (J. RIVIERE, INAPG, in BRGM, 1983).

Le soufre est un élément indispensable à la nutrition des animaux, des végétaux et des micro-organismes. Le soufre élémentaire sert à la biosynthèse d'acides aminés, de facteurs de croissance et de métabolites retrouvés dans les tissus animaux et végétaux.

Le cycle du soufre comporte quatre processus (figure ):

\$ minéralisation: de nombreux microorganismes non spécifiques minéralisent le soufre organique (bactéries, moisissures,...). Les produits finaux sont les sulfures, des sulfates ou des composés volatiles (méthylmercaptan:  $\text{CH}_3\text{SH}$ , ...).

\$ assimilation du soufre minéral ou immobilisation: des bactéries, algues et autres micro-organismes sont capables d'utiliser le soufre minéral (sulfates en aérobiose, Soufre réduit en anaérobiose) pour leur croissance: il s'agit d'une absorption active du sulfate de la solution vers l'intérieur des cellules.

D'autres bactéries spécialisées sont responsables de l'oxydation du soufre et de la sulfatoréduction (ex: Beggiatoas). Elles peuvent être la cause de corrosion.

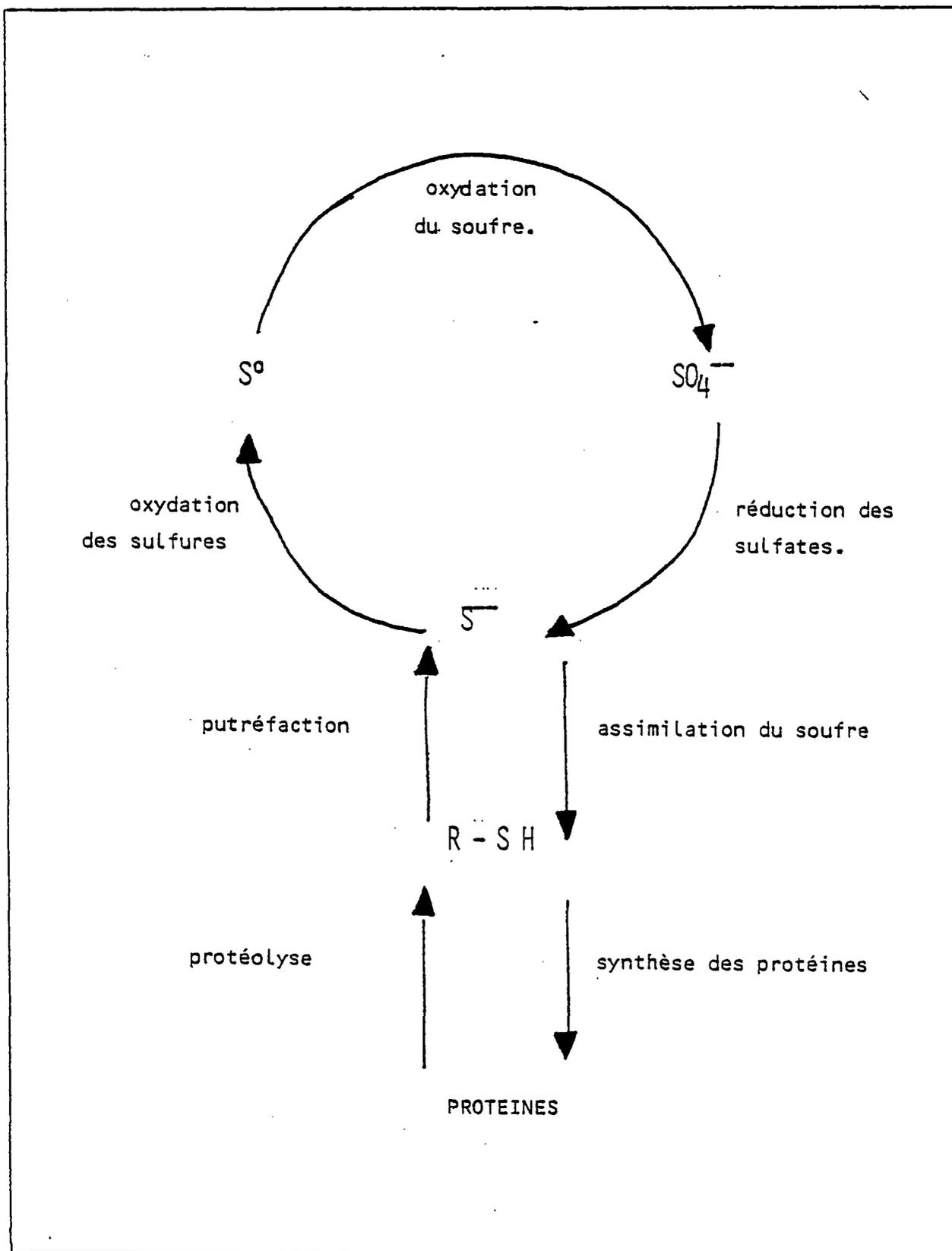


Fig. II.1 - Rôle des micro-organismes dans le cycle biologique du soufre (BRGM, 1983).

\$ oxydation du soufre élémentaire et des composés minéraux soufrés: il y a production d'un acide minéral (acide sulfurique), agressif pour les métaux. Seul le groupe des chimiolithotrophes (Thiobactéries) joue un rôle dans la corrosion.

Dans les biotopes pauvres en soufre, l'oxydation des composés soufrés a lieu mais on ne connaît pas les processus métaboliques en cause et l'importance du phénomène.

Dans les biotopes riches en soufre, l'oxydation est essentiellement due à trois bactéries:

\* des filamenteuses aérobies (Thiotrix, Beggiatoa): oxydation des sulfures en soufre S<sup>0</sup> (pH très faible).

\* des phototrophes anaérobies réduisant le CO<sub>2</sub> des carbonates grâce aux électrons des sulfures.

\* des chimiolithotrophes qui tirent leur énergie dans l'oxydation du soufre élémentaire ou de composés minéraux soufrés.

\$ réduction des sulfates: les bactéries sulfatoréductrices réalisent une réduction dissimulatrice où les sulfates jouent le rôle d'accepteurs d'électrons dans les processus d'oxydoréduction fournissant l'énergie à ces micro-organismes.

Les bactéries sulfatoréductrices sont des bactéries anaérobies strictes, très ubiquistes qui réduisent les sulfates en sulfures à l'aide d'électrons fournis par une source de carbone et d'énergie.

Mais les sulfates peuvent aussi être remplacés par des sulfites, des thiosulfates et même du Soufre élémentaire.

Deux genres de bactéries sont responsables de ce processus: Desulfotomaculus et Desulfovibrio. Elles ne se développent que dans des milieux à bas potentiel d'oxydoréduction (Eh < 100 mV).

## B - BACTERIES DU FER

Dans la nature, fer et manganèse se trouvent, soit sous forme complexée avec de la matière organique, soit sous forme minérale, oxydée (insoluble: Fe<sup>3+</sup>) ou réduite (Fe<sup>2+</sup>). Ils peuvent passer de l'un à l'autre sous l'influence de facteurs physicochimiques et/ou biologiques.

Le fer ferreux, Fe<sup>2+</sup>, est stable en solution en dessous de pH 5 et en l'absence d'oxygène. Au dessus de ce pH, il s'oxyde spontanément en présence d'oxygène, en Fe(OH)<sub>3</sub>. Sans oxygène, il s'hydrolyse (fig. II.2).

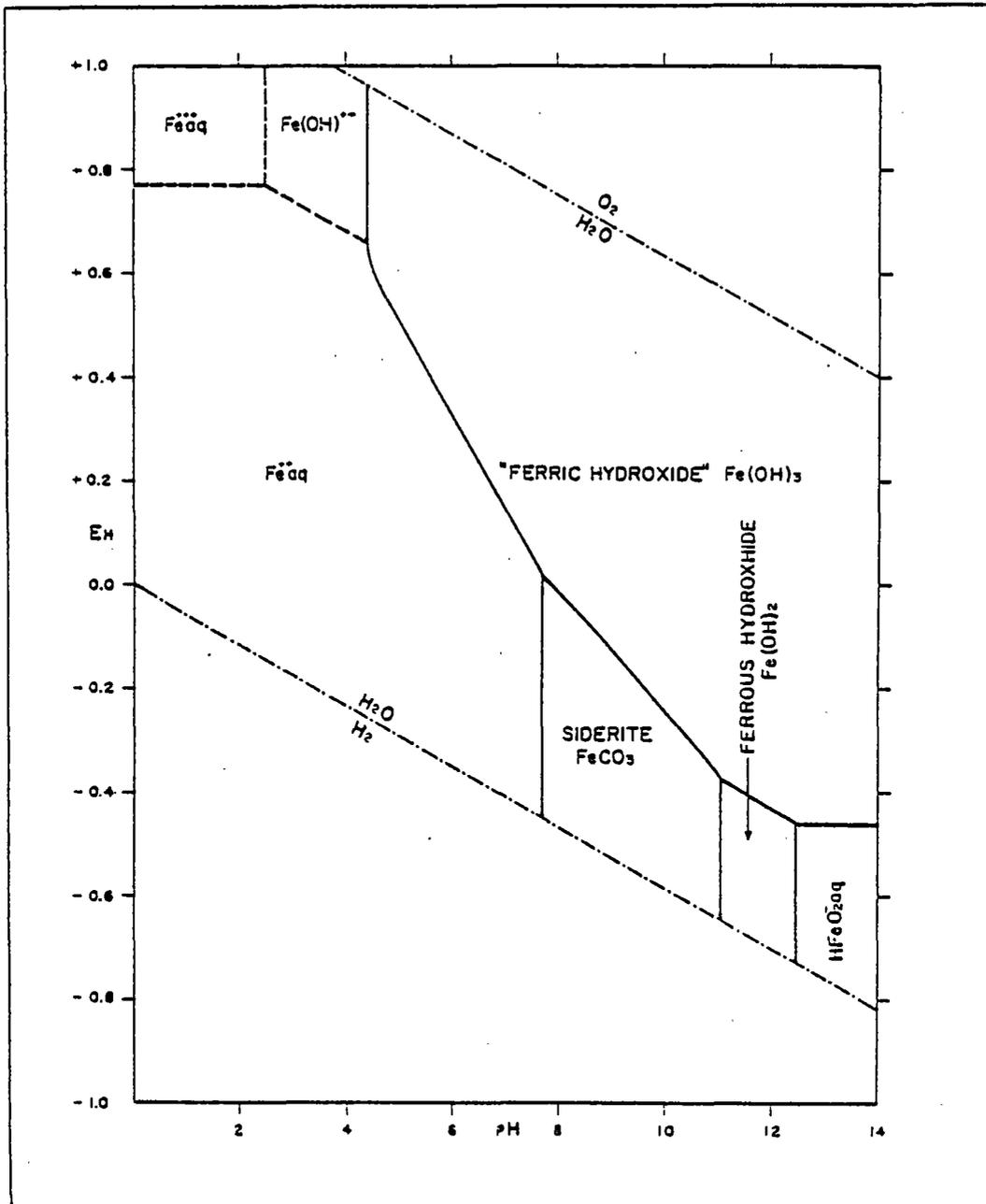


Fig. II.2 - Diagramme de stabilité du fer

Mais dans une solution de pH neutre, riche en CO<sub>2</sub> et pauvre en O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> rest stable sous forme de bicarbonate ferreux (Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ou de FeCO<sub>3</sub>:



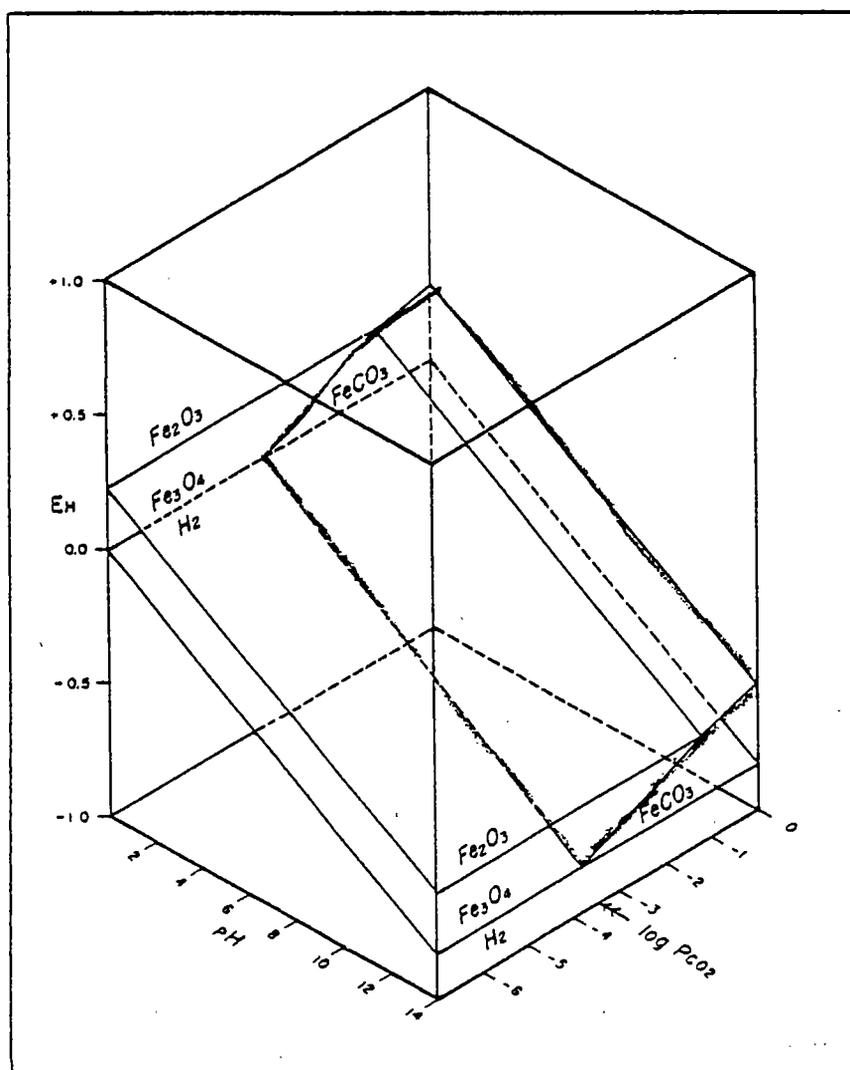


Fig. II.3 -Stabilité de l'hématite, de la magnétite et de la sidérite en fonction du pH, du Eh à 25°C et une atmosphère.

Le manganèse,  $Mn^{3+}$ , est un oxydant plutôt fort ( $E^\circ = +1.6$  v). Il est très facilement réduit en  $Mn^{2+}$ . C'est l'état d'oxydation le plus stable de cet élément. Il reste stable en solution oxygénée, en dessous de pH 7.5 et de Eh 1.20 v.

Il existe sous plusieurs formes :  $MnO_2$ ,  $MnCO_3$ ,  $MnS$ , ...

Au dessus de pH 7.5, en présence d'acides hydrocarboxyliques, il se produit une oxydation lente non biologique, qui devient rapide pour des pH > 9.

De très nombreuses bactéries sont impliquées dans l'oxydation du fer ferreux. Elles ont une morphologie et une physiologie très variées (classification par groupes taxonomiques de BERGEY).

La plupart d'entre elles sont aquatiques et croissent dans des eaux ferrugineuses (2 à 5 mg/l de  $Fe^{2+}$ ), non polluées, peu oxygénées, riches en  $CO_2$  et de pH voisin de la neutralité.

Leurs cellules sont entourées de gaines, de capsules ou portées sur des filaments imprégnés d'hydroxydes ferriques. Gains, capsules et filaments sont étroitement liés à la précipitation de l'hydroxyde.

Les bactéries filamenteuses dont le genre Gallionella sont très souvent impliquées dans le colmatage. Leur prolifération est favorisée par des mouvements d'eau rapides.

Les conditions favorables à leur développement sont assez mal connues:

- \* faible température: 5 à 15°C.
- \* présence de fer ou de manganèse réduit
- \* besoins en oxygène assez mal connus
- \* pas ou peu de matière organique
- \* dépendance vis à vis du Eh (pe): à pH et  $[CO_2]$  donnés, développement dans des eaux à très faible Eh.

D'autres bactéries, chimio-organotrophes, réduisent le fer ferrique. Cela nécessite de l'énergie. Elle doit donc être couplée avec une réaction qui en produit. Elle est donc liée à l'oxydation de substrats organiques qui n'a lieu qu'en anaérobiose. Le fer ferrique sert alors d'accepteurs d'électrons.

Ces mêmes bactéries complexent le fer par production d'acides organiques ou de  $CO_2$ , ou ils minéralisent le fer complexé en utilisant la partie organique comme source de carbone (libération de fer).

**Annexe III**

**CHIMIE DES METAUX LOURDS ET DES PESTICIDES**

## ANNEXE III : CHIMIE DES METAUX LOURDS ET DES PESTICIDES

### 1 - CHIMIE DES METAUX LOURDS (BOURG, 1984)

Les éléments et ions chimiques peuvent, par leurs propriétés oxydoréductrices, être classés en deux catégories:

\* les accepteurs de paires d'électrons: "acides de LEWIS".

\* les donneurs de paires d'électrons : "bases de LEWIS".

Les capteurs d'électrons réagissent avec les donneurs d'électrons pour donner des paires d'ions ou de complexes.

Ces deux classes peuvent être divisées en deux groupes: les "durs" et les "mous" (et ce pour expliquer la stabilité des complexes). D'une manière générale, les accepteurs "durs" préfèrent se lier aux donneurs "durs". Les principaux critères de classification sont la polarisabilité et l'électronégativité.

	"DUR"	INTERMEDIAIRE	"MOU"
accep- teurs	Na, K, Mg, Ca, Mn Fe <sup>3+</sup> , Al, Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni, Cu, Zn, Pb	Ag, Cd, Hg, Hg <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> Hg
donneurs	H <sub>2</sub> O, OH, F, Cl, O, PO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub>	Br, NO <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>	S <sup>--</sup> , CN, SCN

Le pH, l'alcalinité totale, la chlorinité, la quantité de matières organiques jouent un rôle dans la distribution des espèces.

Certains métaux traces peuvent se présenter sous différents états d'oxydation suivant le potentiel redox de la solution:

0	2	3	4	5
MnO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe(II) Mn(II)	Cr(III) As(III) Fe(III)		Cr(V) As(V)

Les réactions de précipitation / dissolution, adsorption / désorption, .... et leurs cinétiques vont dépendre de leur valence.

Les barrières que constituent les berges et le lit du cours d'eau sont, en général, spécifiques pour la rétention d'éléments cationiques ou anioniques. Les espèces cationiques (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, ...) sont adsorbées préférentiellement sur des solides à charge négative, alors que les anions tels que CrO<sub>4</sub><sup>--</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> et HAsO<sub>4</sub><sup>--</sup> sont repoussés par ces mêmes solides.

## 2 - CHIMIE DES PESTICIDES

Un pesticide est une substance naturelle ou synthétique utilisée dans la lutte contre les vecteurs de maladies humaines et animales (à l'exclusion des médicaments) et contre les ennemis des plantes et récoltes.

Ils sont classés d'après leur fonction (insecticides, fongicides, herbicides, ...) ou d'après leur origine: naturelle (végétale ou minérale: pyrèthre, As, S...) ou de synthèse.

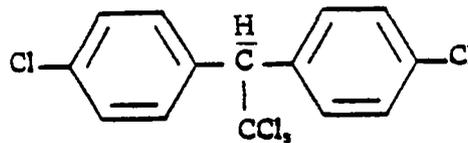
Ces derniers sont les plus utilisés: les deux principaux groupes employés sont les organochlorés (D.T.T., lindane, hexachlorobenzol, ...) et les organophosphorés (insecticides et herbicides).

## a - les organochlorés

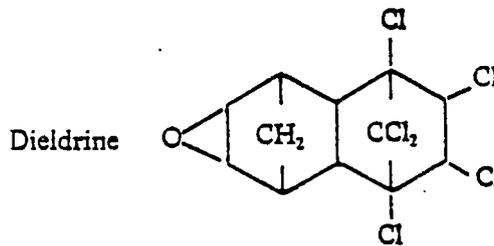
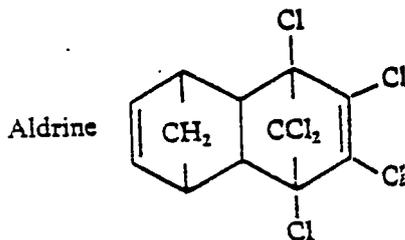
Ils contiennent un groupe C-H-Cl et dans certains cas du O.  
exemples:

### • DDT et analogues :

DDT pp'  
(pp' dichloro-diphényle-trichloréthane)  
DDT op' (isomère du précédent)



### • Les cyclodiènes



## b - les organophosphorés

Ceux-ci contiennent essentiellement des esters phosphorés contenant du phosphore, de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène et dans certains cas du soufre.

Ils sont principalement utilisés comme insecticides et miticides (exemples : le parathion, la phosdrine, ou le tétraéthylpyrophosphate (T.E.P.P.)).

Leur comportement est déterminé par plusieurs processus simultanés et indépendants les uns des autres.

### a - l'immobilisation:

Elle est gouvernée par la solubilité de ces produits. Ils peuvent s'accumuler dans un constituant particulier: ex: les M.E.S. (par adsorption). Ce sont essentiellement les peu solubles (quelques milligrammes/litre, les plus stables) qui sont fixés ainsi.

Les plus solubles (jusqu'à quelques grammes/litre) diffusent très rapidement. Ce sont surtout les composés très instables et très volatiles.



b - le transport, en phase liquide ou gazeuse.

c - la dégradation:

Elle peut être soit abiotique (par les U.V. du soleil) ou d'origine biologique. Le temps de dégradation varie beaucoup selon les substances:

\* organochlorés: la stabilité chimique apparait comme une caractéristique constante de ces produits: de quelques semaines à quelques années.

\* organophosphorés: ils sont bien plus dégradables. Cela se fait par:

\*\* hydrolyse: les produits finaux dépendent de la molécule initiale, de la température, du pH (augmente la vitesse d'hydrolyse), de la présence ou non de catalyseurs organiques ou minéraux.

\*\* oxydation: formation d'ozone, en présence d'organismes vivants qui métaboliseront par la suite ce produit.

\*\* formation de phénols (produits instables qui disparaissent relativement rapidement).

\*\* désalkylation pour donner des phosphates.

**Annexe IV**

**DETAIL DU CALCUL DE J.P. BOUCHARD**

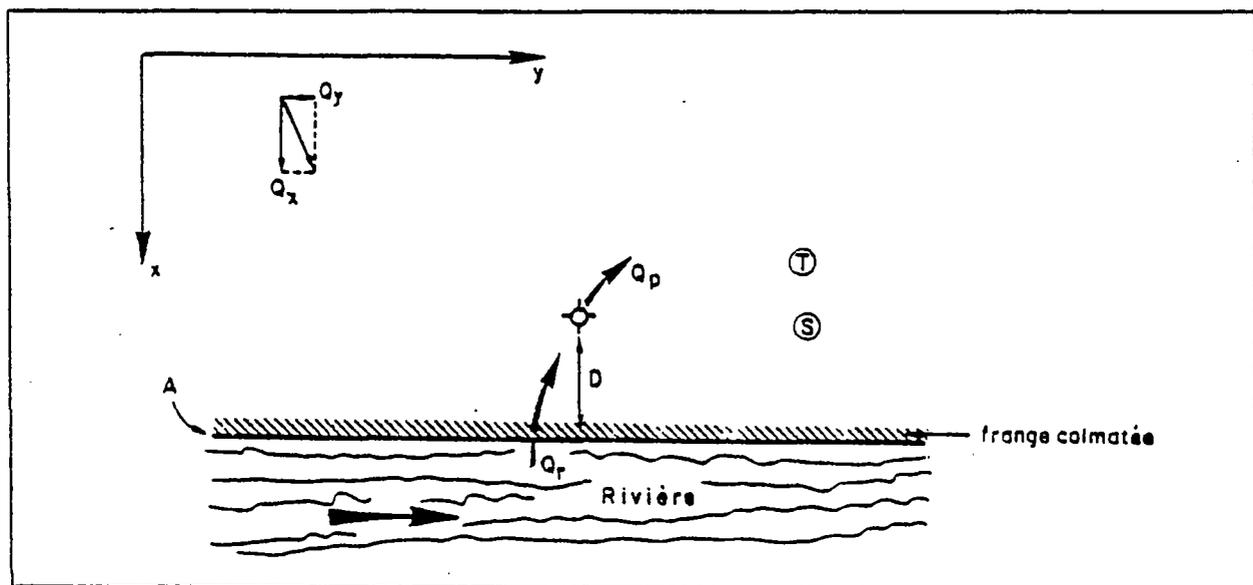
## Annexe IV : DETAIL DU CALCUL DE J.P. BOUCHARD

### SURETE DES CAPTAGES D'EAU SOUTERRAINE A PROXIMITE DES RIVIERES: ABAQUES POUR DETERMINER L'EVOLUTION DU DEBIT DE REALIMENTATION.

#### HYPOTHESES DE CALCUL:

- 1 - le domaine s'étend à l'infini dans la direction opposée à la rivière : pratiquement, il suffit que le rayon d'action du puits n'atteigne pas les limites de la nappe.
- 2 - préalablement à l'arrêt du forage, le système a atteint un état permanent.
- 3 - la rivière et le forage recourent totalement l'aquifère.
- 4 - les conditions d'application de l'approximation de Dupuis sont respectées, à savoir : l'écoulement est horizontal et il existe une transmissivité homogène sur tout le domaine.

Ces dernières conditions ne sont strictement vérifiées que pour une nappe captive. Néanmoins, la méthode s'applique aussi pour les nappes libres dans tous les cas où les rabattements sont modérés (de l'ordre de 50% de la hauteur mouillée au niveau du puits).



Données	Q <sub>p</sub>	Débit de pompage initial au puits	m <sup>3</sup> /s
	D	Distance du puits à la berge	m
	T	Transmissivité de la nappe	m <sup>2</sup> /s
	S	Coefficient d'emmagasinement	-
	Q <sub>x</sub>	Alimentation naturelle de la nappe par unité de longueur Q <sub>x</sub> : composante suivant la perpendiculaire à la rivière, Q <sub>y</sub> : composante parallèle	m <sup>2</sup> /s
	A	Coefficient de colmatage exprimé en épaisseur de terrain environnant. si $\epsilon$ et K <sub>c</sub> sont l'épaisseur et la perméabilité de la frange colmatée, et K la perméabilité de l'aquifère, A est défini par $A = \frac{K \cdot \epsilon}{K_c}$	m
	t	Temps compté depuis l'arrêt du pompage	s
Grandeurs recherchées	Q <sub>r</sub>	Débit d'infiltration d'eau de rivière dans la nappe	m <sup>3</sup> /s
	t <sub>0</sub>	Temps d'annulation du débit d'infiltration tel que Q <sub>r</sub> (t <sub>0</sub> ) = 0	s
	V	Volume d'eau infiltrée intégré depuis l'instant t = 0	m <sup>3</sup> /s

Les variables adimensionnelles sont:

$$\frac{Q_x \cdot D}{Q_p} = \text{paramètre exprimant l'alimentation latérale}$$

$$A/D = \text{paramètre de colmatage}$$

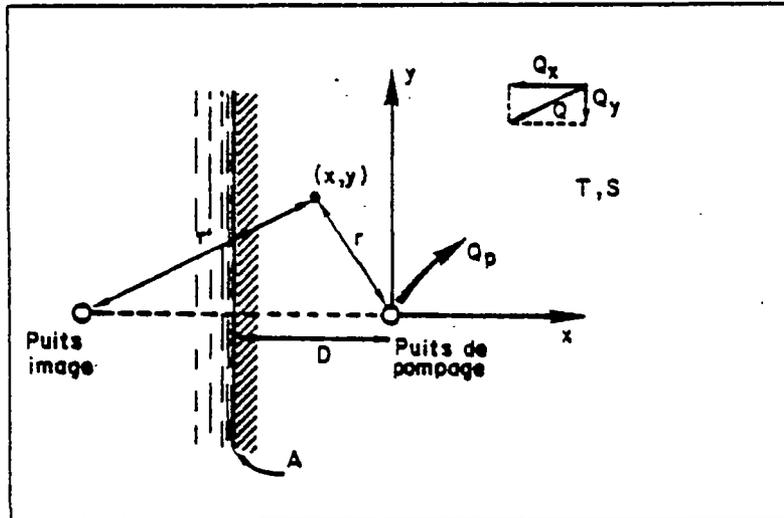
$$tr = 4Tt/D^2 = \text{temps réduit}$$

$$Q_r/Q_p = \text{débit de réalimentation de la nappe par rapport au débit du puits}$$

$$V_a = \text{volume d'eau infiltrée ramené à un volume représentatif du cône de rabattement initial.}$$

CALCUL:

Le système est défini par le schéma ci-dessous :



avec les notations suivantes :

- $Q_p$  : débit de pompage
- $Q$  : alimentation naturelle de la nappe (débit par unité de longueur) de composantes  $Q_x$  et  $Q_y$ .
- $T$  : transmissivité
- $S$  : coefficient d'emmagasinement
- $D$  : distance du puits à la berge
- $A$  : coefficient de colmatage exprimé en largeur de terrain équivalent

$$(A = \frac{Kc\epsilon}{K})$$

$Kc$  et  $\epsilon$  étant la perméabilité et l'épaisseur de la frange colmatée et  $K$  la perméabilité de la nappe

Dans un premier temps, on cherche l'expression de la hauteur piézométrique obéissant aux conditions suivantes:

\* équation de diffusivité:

$$\frac{\delta^2 h}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 h}{\delta y^2} = \frac{T}{S} \frac{\delta h}{\delta t}$$

\* condition initiale:

$$h(x, y, 0) = h - (Q_x/T).x - (Q_y/T).y$$

(nappe en écoulement uniforme de hauteur  $h$  à l'origine).

\* conditions aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \delta h / \delta r = Q_p / 2\pi T$$

$$\lim_{x \rightarrow -D} \delta h / \delta x = - Q_x / T$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \delta h / \delta y = - Q_y / T$$

et en  $x = -D$ ,  $\delta h / \delta x = (1/A) (h(-D, y, t) - h_r)$   
(équation 1) niveau de la rivière

$$\text{avec } h_r = h + (Q_x/T)(D+A) - (Q_y/T)y \quad (\text{à l'état initial})$$

A partir de la solution de HANTUSH, 1965, la solution satisfaisant à l'ensemble des équations précédentes est:

$$h(x, y, t) = h - \frac{Q_x}{T} x - \frac{Q_y}{T} y - \frac{Q_p}{4\pi T} \left[ \frac{W(r^2/4t)}{W(r'^2/4t)} - 2J(\alpha, \beta, \delta) \right]$$

$$\text{avec } \alpha = T/S$$

$$Wu = J(e^{-u^2/x}) \cdot dx$$

$$J(\alpha, \beta, \delta) = 2 \int \frac{\exp[\alpha(\tau - 1) - \beta(\tau^2 + \delta^2)]}{\tau^2 + \delta^2} d\tau$$

$$\text{avec } \alpha = (2D+X).A \quad \beta = (2D+X)^2/4t \\ \delta = y/(2D+X)$$

Après l'arrêt du pompage, le champ de potentiel est obtenu, en vertu du principe de superposition des états transitoires, par la somme du champ uniforme, du champ permanent dû au pompage  $Q_p$  et du potentiel résultant d'une injection  $-Q_p$  à l'instant  $t=0$ , soit:

$$h(x, y, t) = h - (Q_x/T)x - (Q_y/T)y - Q_p/2\pi T \left[ \log t'/t + J(\alpha, 0, \delta) \right] + Q_p/4\pi T \left[ W(t^2/4t) - W(t'^2/4t) \right] + 2J(\alpha, \beta, \delta)$$

(équation 2)

Le débit d'échange entre nappe et rivière par unité de longueur de berge,  $Q_r$ , est obtenu en appliquant (1) à l'expression (2):

$$Q_r(y) = -T \left( \delta h / \delta x \right)_{x=-D}$$

$$Q_r(y) = Q_x + Q_p/2\pi T [J(\alpha, 0, \delta) - J(\alpha, \beta, \delta)] \quad (\text{équation 3})$$

$$\text{avec } \alpha = D/A, \quad \beta = D^2/4t, \quad \delta = y/D$$

Pour obtenir le débit d'infiltration, cette expression est intégrée le long de la berge dans la partie où l'écoulement a lieu vers la nappe, soit entre les points  $y_1$  et  $y_2$  où la vitesse d'infiltration change de sens (figure ):

$$Q_r = \int_{y_1}^{y_2} q_r(y) dy$$

avec  $y_1, y_2$  tels que  $q_r(y_{1,2}) = 0$

Le volume d'eau infiltré au temps  $t$  est défini par:

$$V(t) = \int Q_r(t') dt'$$

Chaque cas de calcul comportant des intégrations successives multiples (3 niveaux d'intégration pour  $V$ ), l'établissement point par point des abaques a été allégé par des variables adimensionnelles:

après disparition de la variable  $y$  par intégration,  $Q_r$  peut être décrit par une relation de la forme :

$$F(Q_r, Q_p, Q_x, A, D, D^2/4 t) = 0$$

Cette relation comporte 6 variables dont les dimensions s'expriment en fonction de deux grandeurs fondamentales  $[L]$  et  $[T]$ : on peut donc réduire le nombre de paramètres à 4. En prenant pour base  $Q_p$  et  $D$ , la relation  $F$  devient:

$$F(Q_r/Q_p, Q_x.D/Q_p, A/D, 4 t/D^2) = 0$$

ou encore,  $Q_r/Q_p = f(Q_x.D/Q_p, A/D, 4 t/D^2)$  : fonction représentée dans les abaques 1 à 6.

De même, le volume intégré s'exprimera:

$$V = \int Q_p \cdot f(Q_x.D/Q_p, A/D, 4 t'/D^2) dt'$$

En changeant de variable pour intégrer par rapport au temps réduit,  $tr = 4 t/D^2$ , on obtient:

$$V = D^2 Q_p / 4 \int f(Q_x.D/Q_p, A/D, t'r) dt'r$$

ou  $(4/S)(VT/D^2 Q_p) = g(Q_x.D/Q_p, A/D, 4Tt/D^2 S)$  : abaques 7 à 12.

Le diagramme 13 représente le temps nécessaire pour que l'infiltration de la rivière cesse:  $t$  :

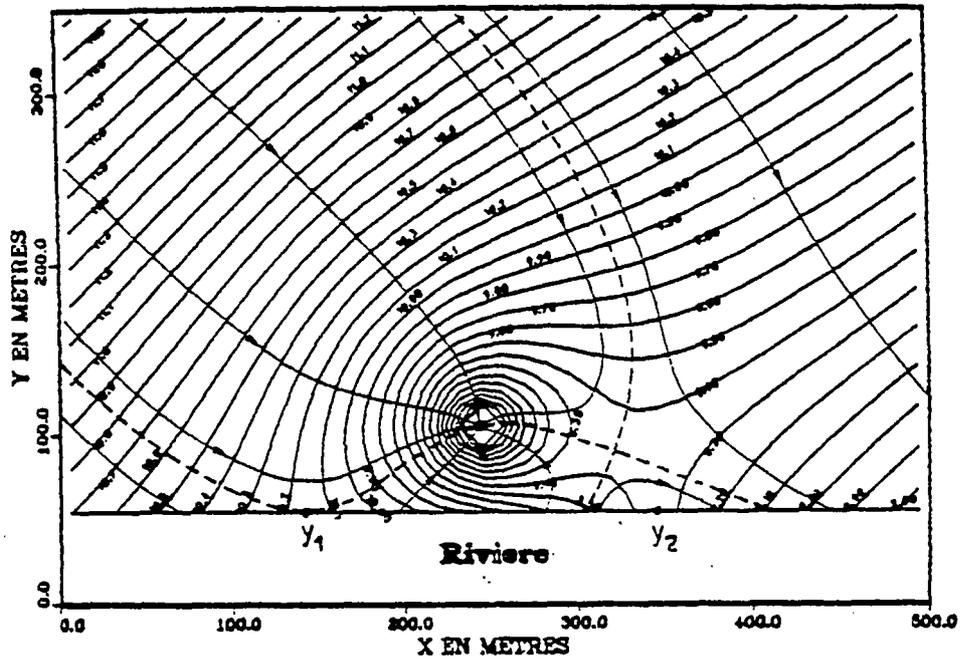
$$Q_r/Q_p = f(Q_x.D/Q_p, A/D, 4Tt/D^2 S) = 0$$

soit  $4t T/D^2 S = h(Q_x.D/Q_p, A/D)$  : abaque 13

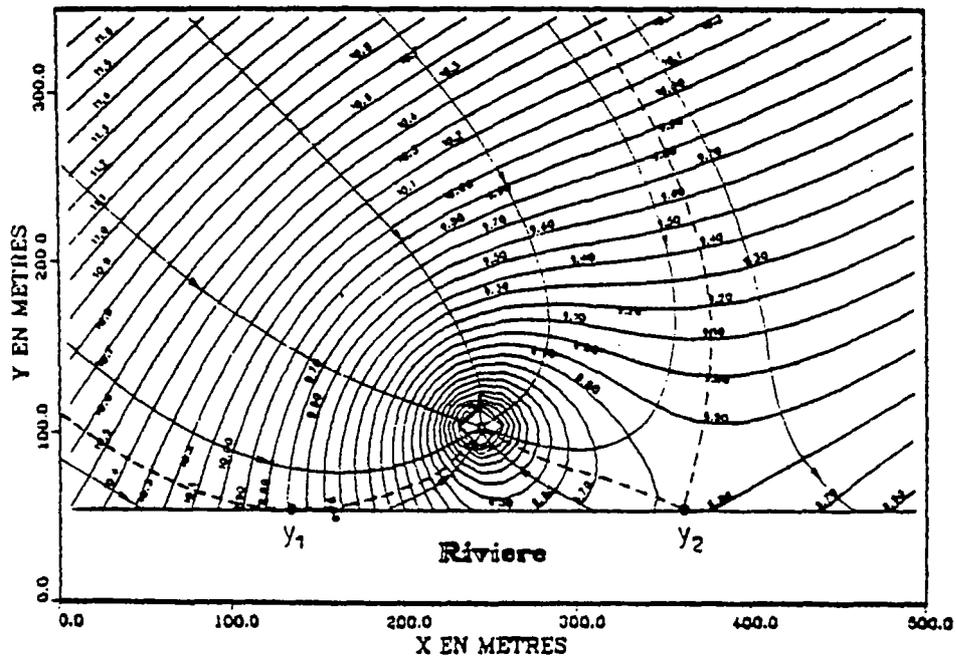
Le diagramme 14 donne le rapport  $Q_r/Q_p$  à l'instant initial:

$$Q_r/Q_p = f(Q_x.D/Q_p, A/D, 0).$$

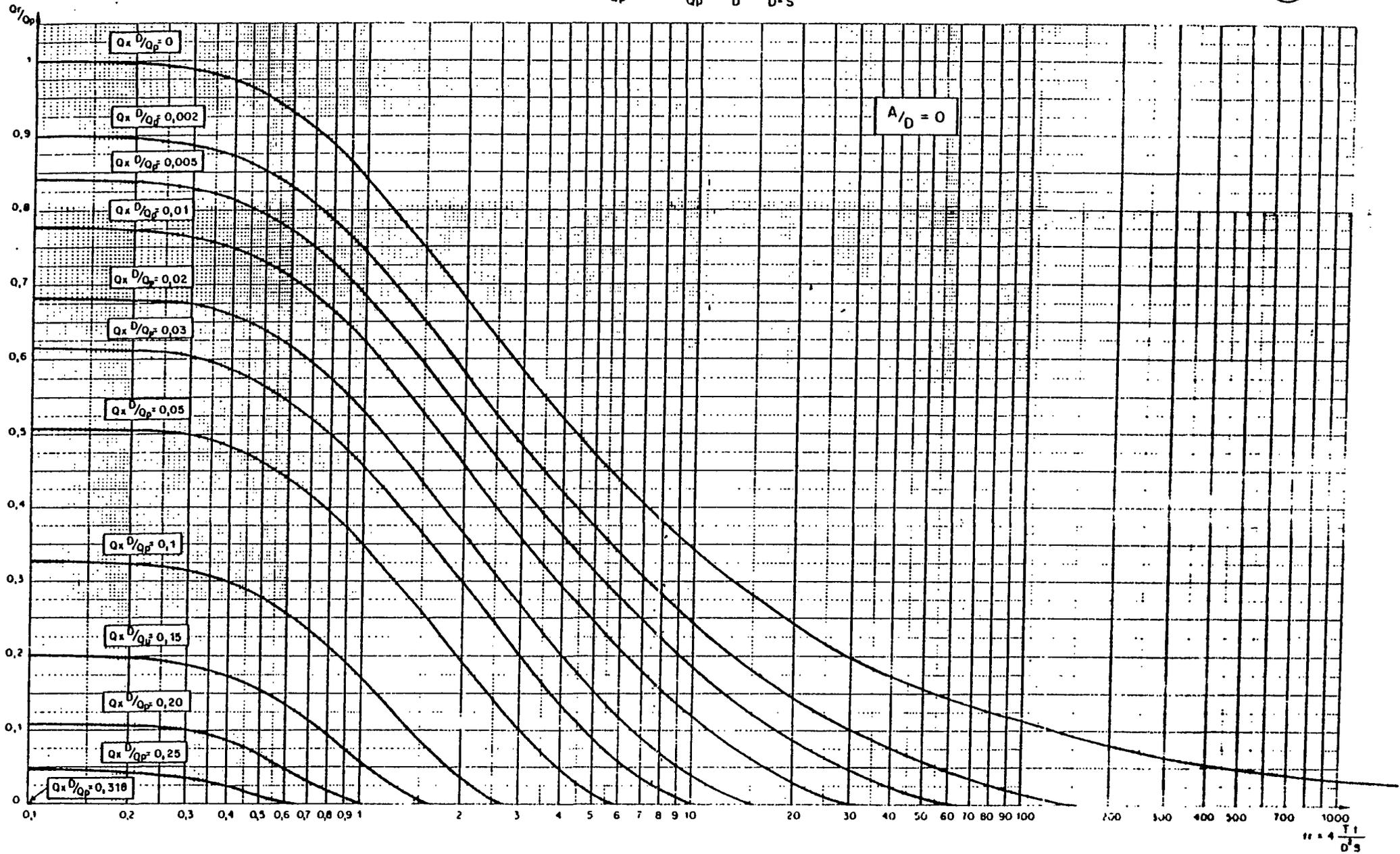
PIEZOMETRIE AUTOUR D'UN POMPAGE PRES D'UNE RIVIERE  
BERGES NON COLMATÉES



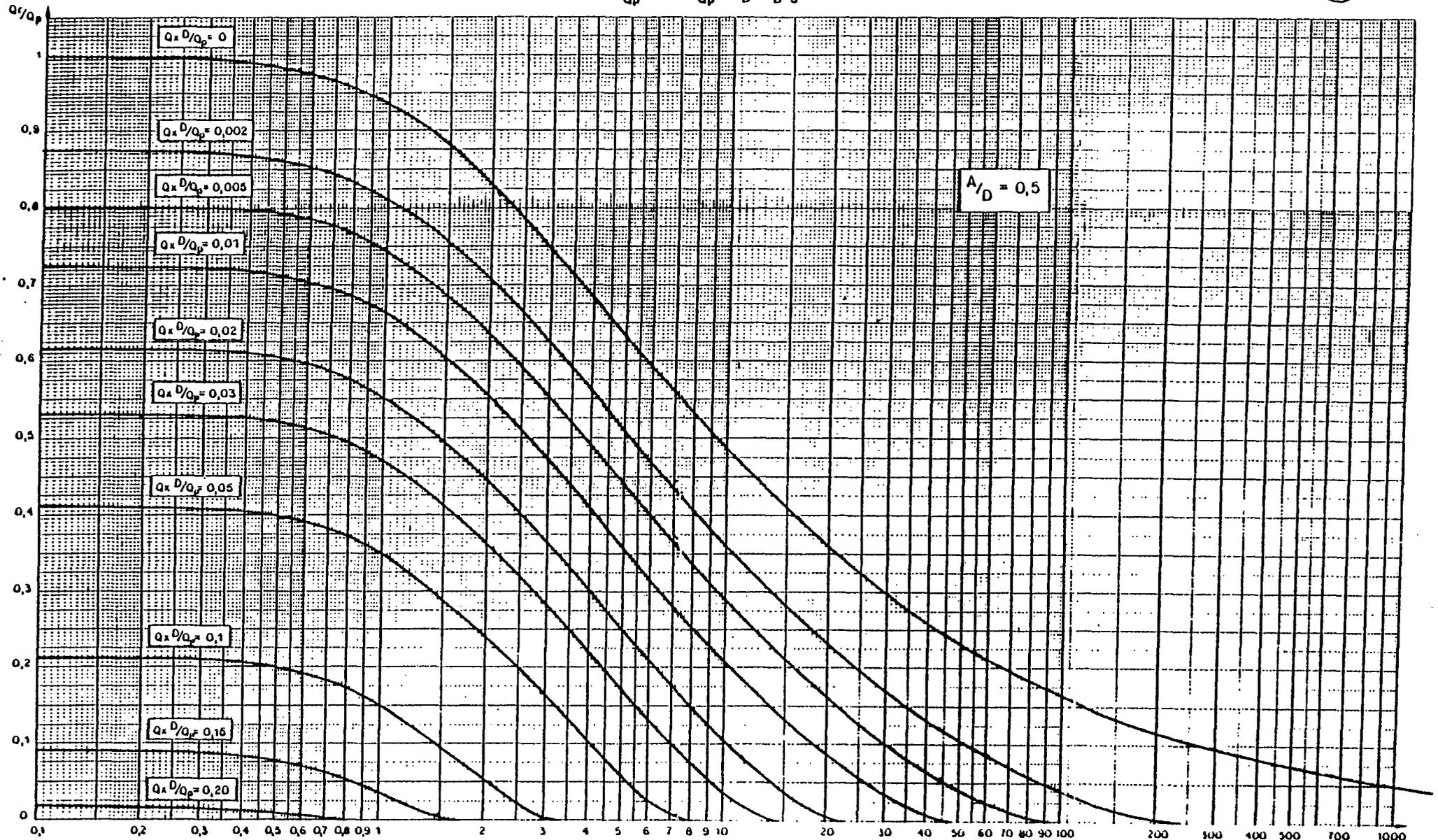
PIEZOMETRIE AUTOUR D'UN POMPAGE PRES D'UNE RIVIERE  
AVEC BERGES COLMATÉES



$$Qr/Qp = f \left( \frac{Qx D}{Qp} \cdot \frac{A}{D} \cdot \frac{4IT}{D^2 S} \right)$$

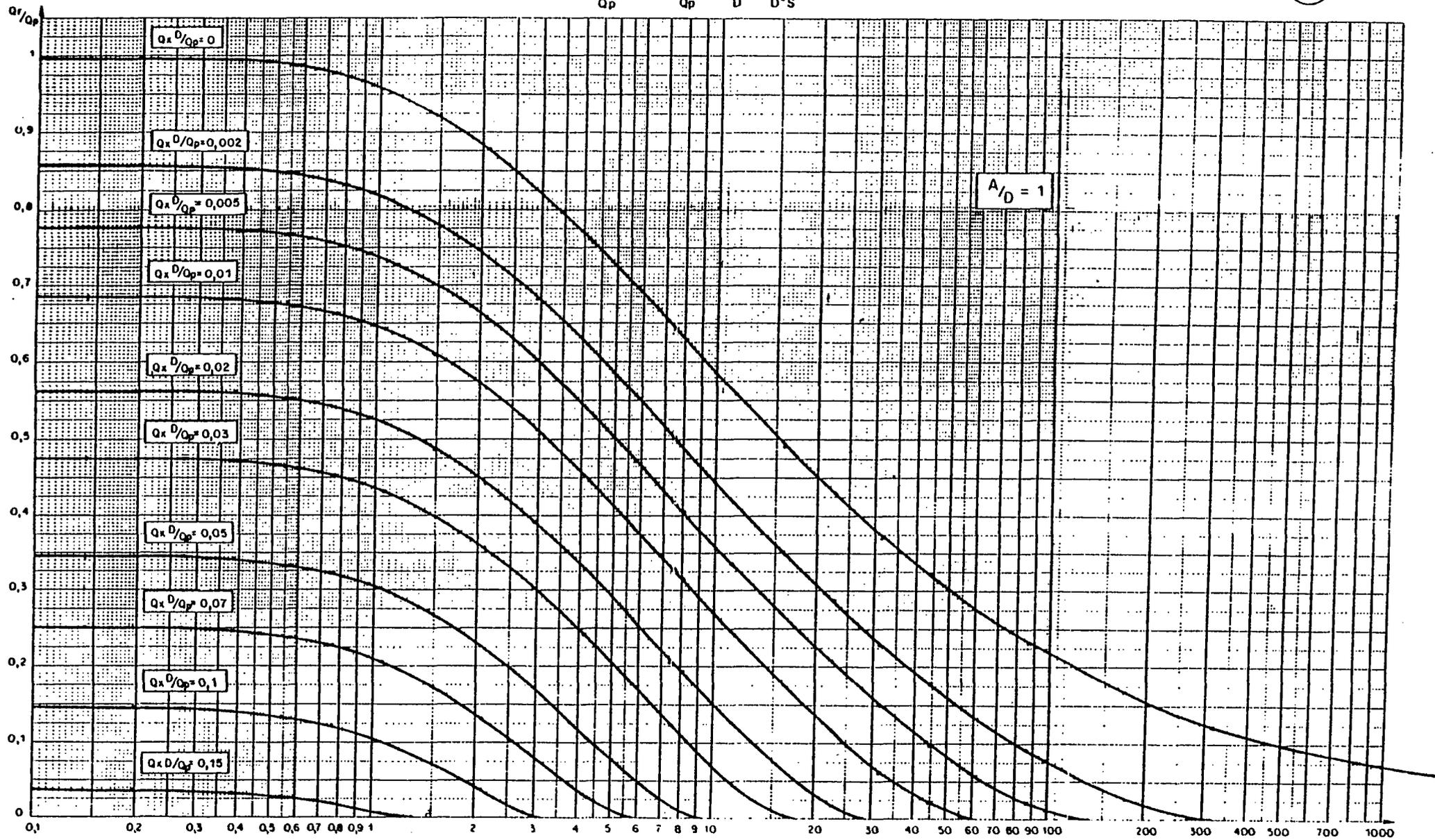


$$\frac{Q_r}{Q_p} = 1 - \left( \frac{Q_x D}{Q_p} \cdot \frac{A}{D} \cdot \frac{41T}{D^2 S} \right)$$



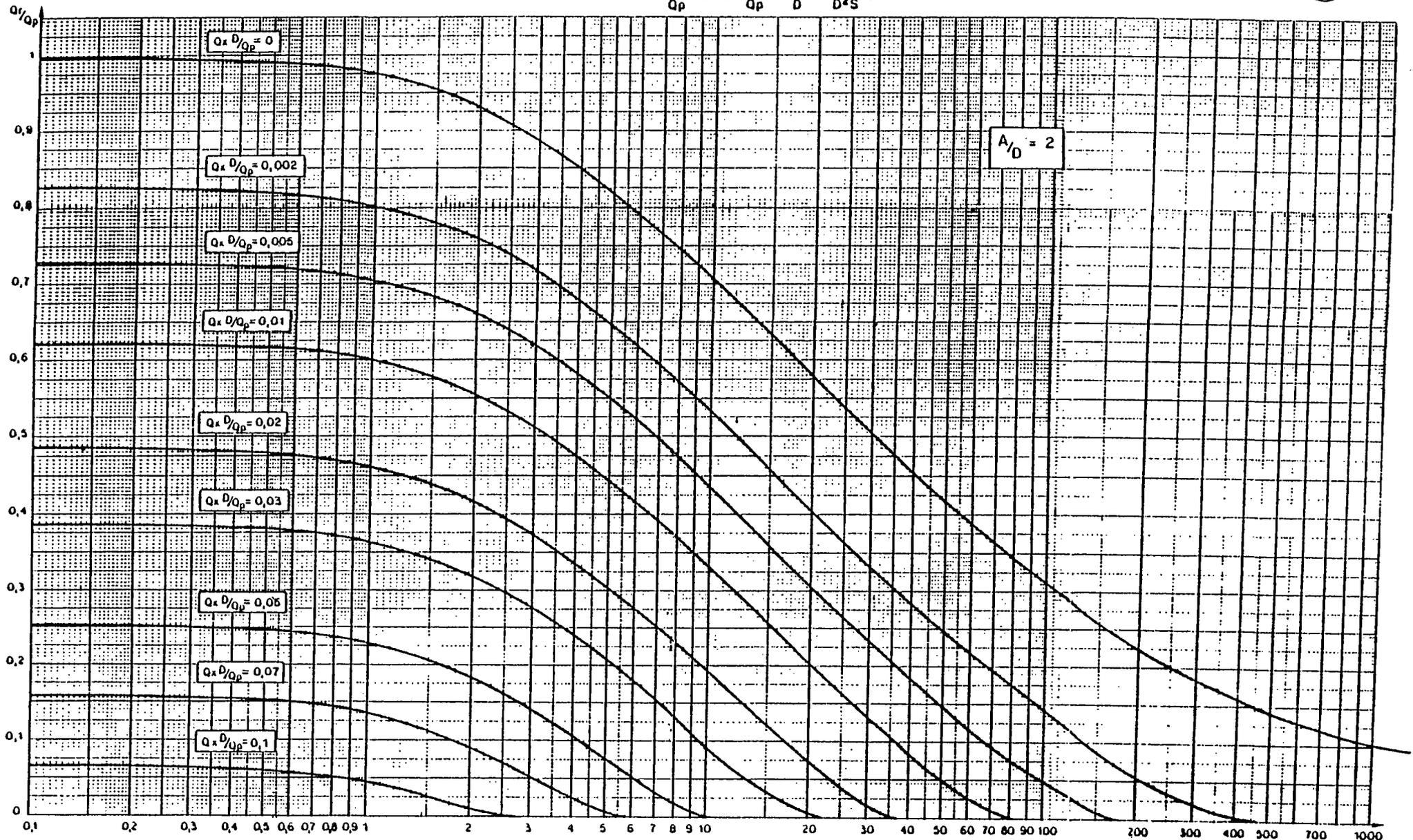
$$1r = 4 \frac{T t}{D^2 S}$$

$$\frac{Q_r}{Q_p} = f \left( \frac{Q_x D}{Q_p} \cdot \frac{A}{D} \cdot \frac{41 T}{D^2 S} \right)$$



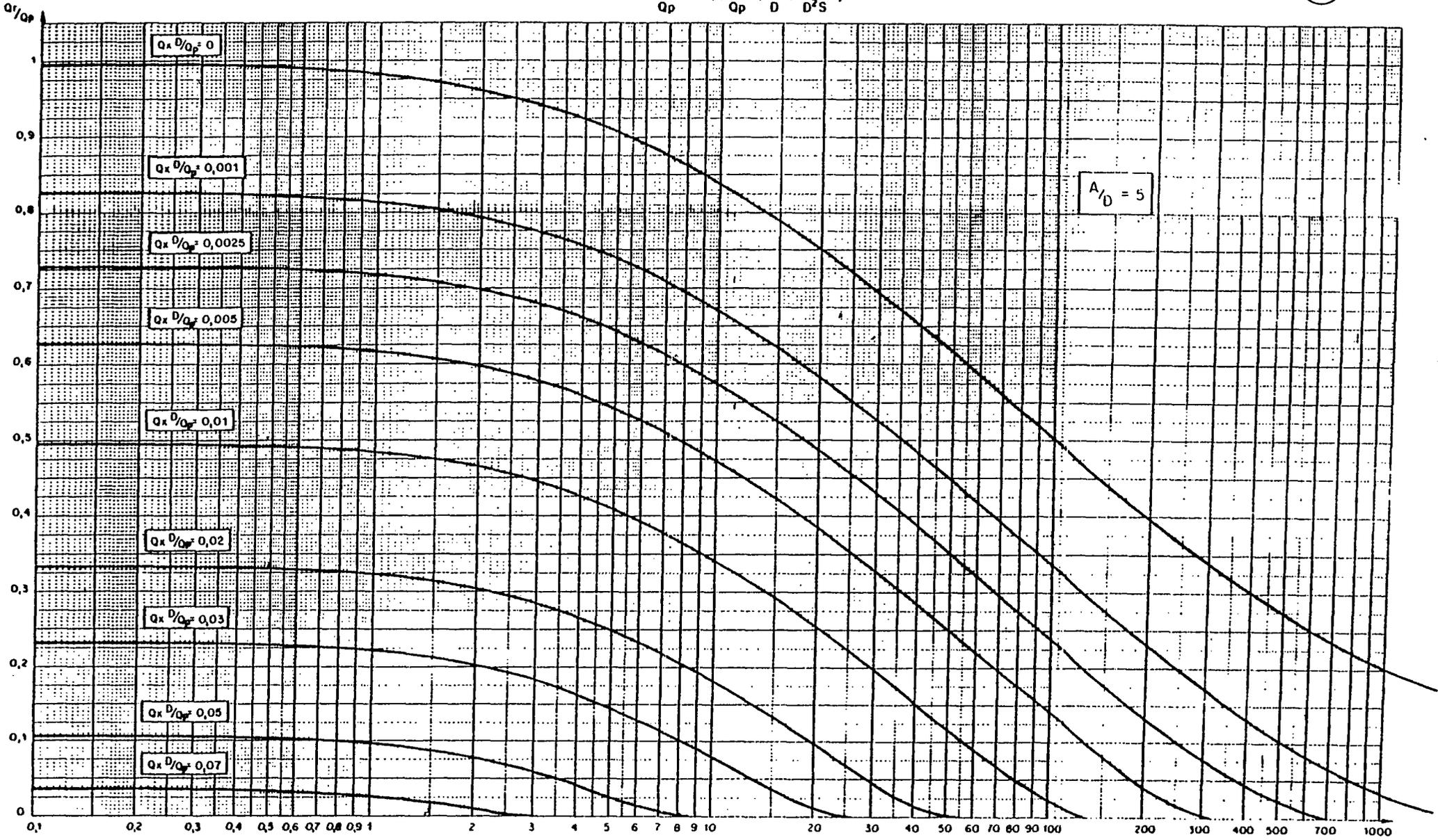
$$T = 4 \frac{T_1}{D^2 S}$$

$$\frac{Q_r}{Q_p} = f\left(\frac{Q_x D}{Q_p}, \frac{A}{D}, \frac{4lT}{D^2 S}\right)$$



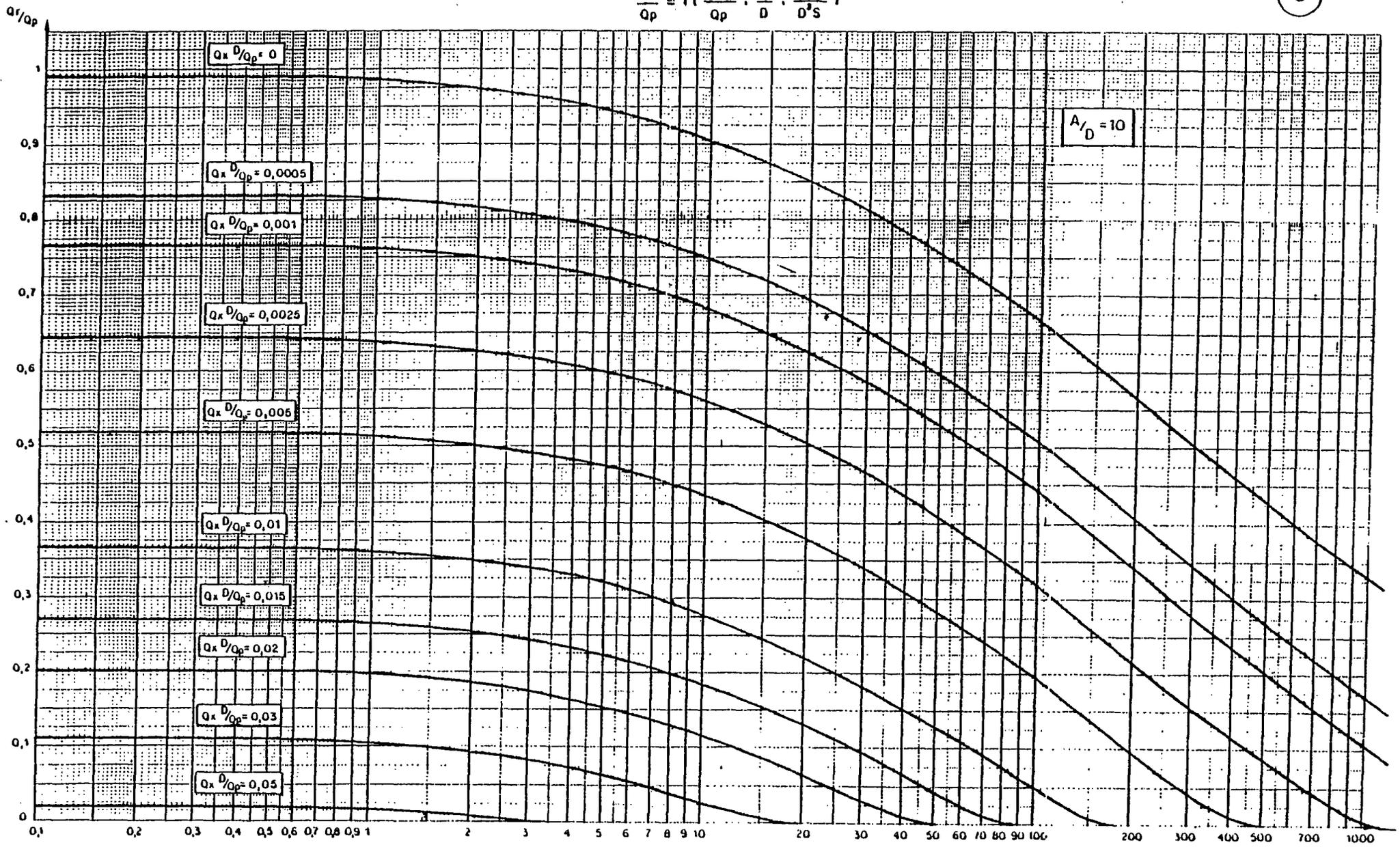
$lr = 4 \frac{Tl}{D^2 S}$

$$\frac{Q_r}{Q_p} = f\left(\frac{Q_x D}{Q_p} \cdot \frac{A}{D} \cdot \frac{41 T}{D^2 S}\right)$$



$$n = 4 \frac{T}{D^2 S}$$

$$\frac{Q_r}{Q_p} = f \left( \frac{Q_x D}{Q_p}, \frac{A}{D}, \frac{4tT}{D^2 S} \right)$$

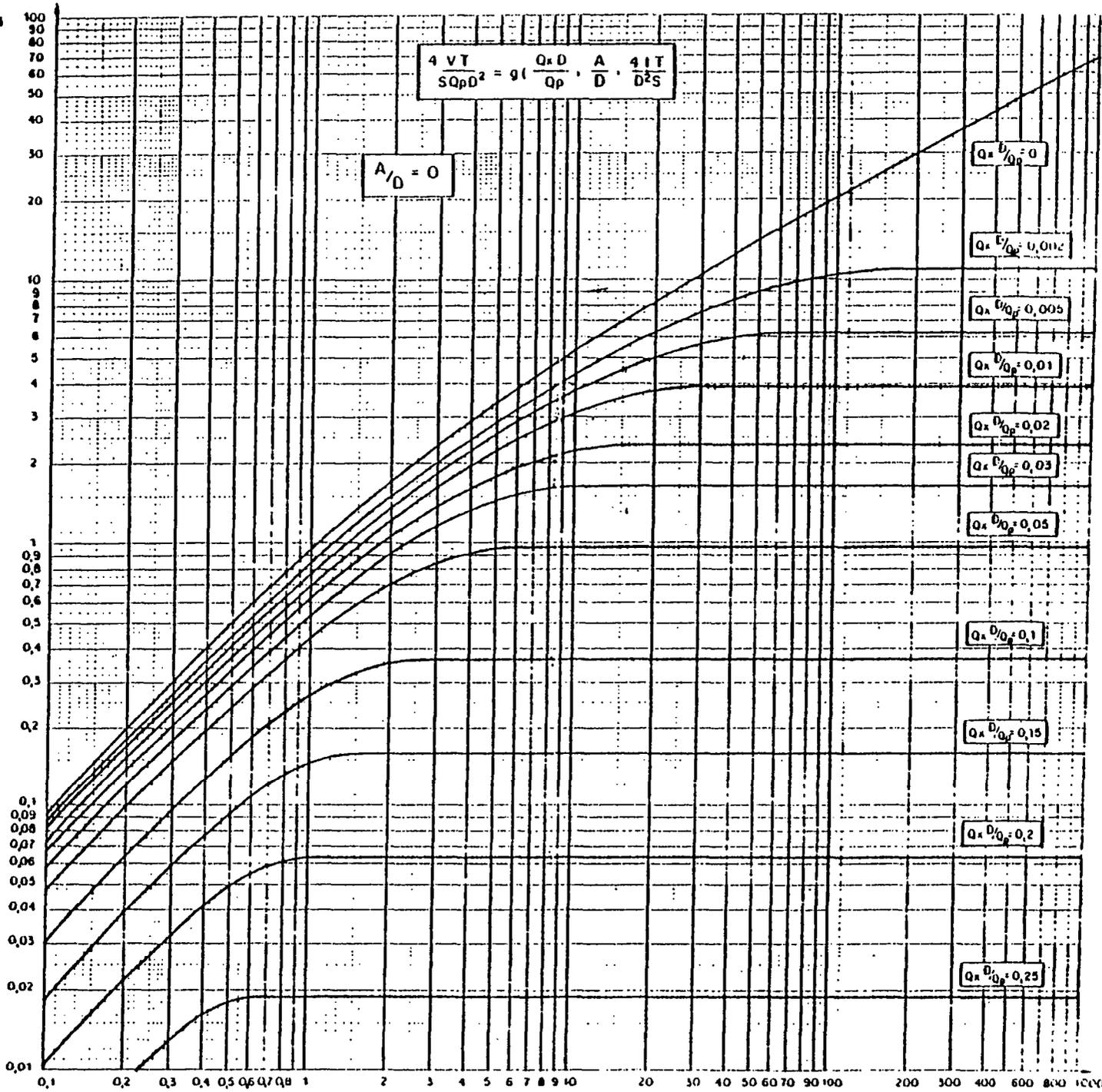


$$t_r = 4 \frac{T}{D^2 S}$$

$$v_0 = 4 \frac{VT}{SQ_p D^3}$$

$$\frac{4 VT}{SQ_p D^2} = g \left( \frac{Q_x D}{Q_p} \cdot \frac{A}{D} \cdot \frac{4 IT}{D^2 S} \right)$$

$$A/D = 0$$



$$Q_x D / Q_p = 0$$

$$Q_x D / Q_p = 0.005$$

$$Q_x D / Q_p = 0.01$$

$$Q_x D / Q_p = 0.02$$

$$Q_x D / Q_p = 0.03$$

$$Q_x D / Q_p = 0.05$$

$$Q_x D / Q_p = 0.1$$

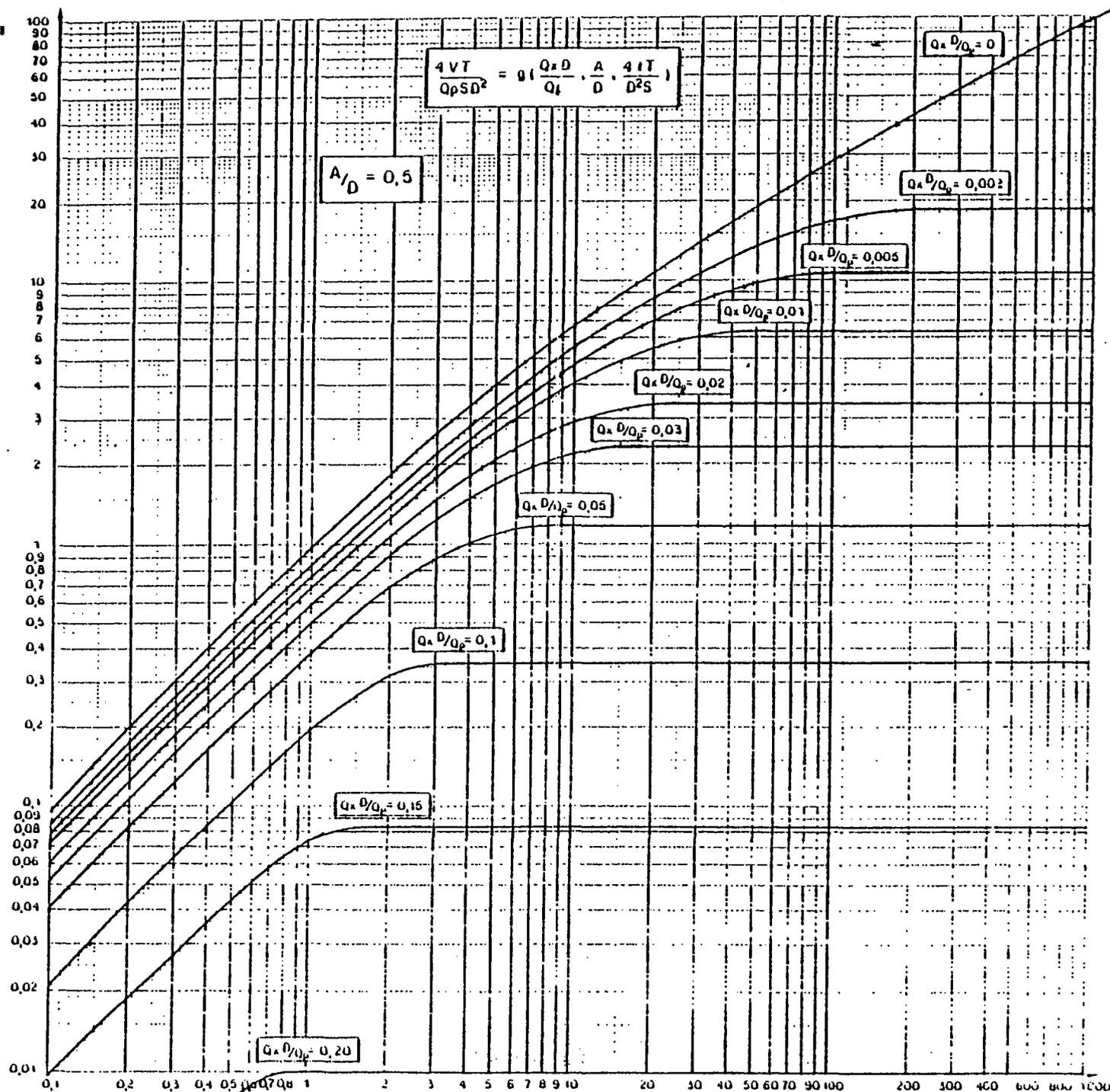
$$Q_x D / Q_p = 0.15$$

$$Q_x D / Q_p = 0.2$$

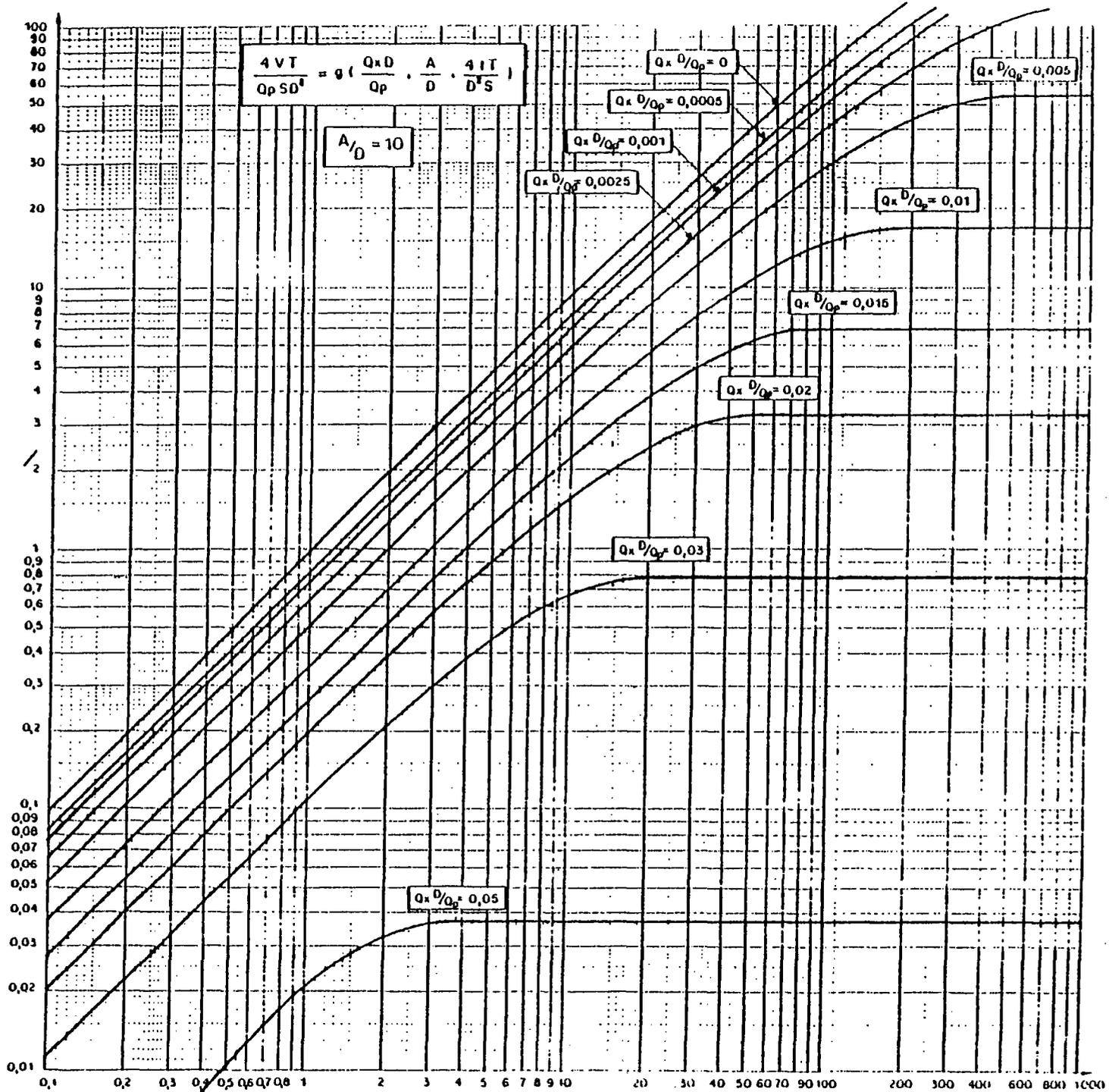
$$Q_x D / Q_p = 0.25$$

$$v_0 = 4 \frac{VT}{D^3}$$

$$v_0 = 4 \frac{VT}{SQ\rho^2}$$

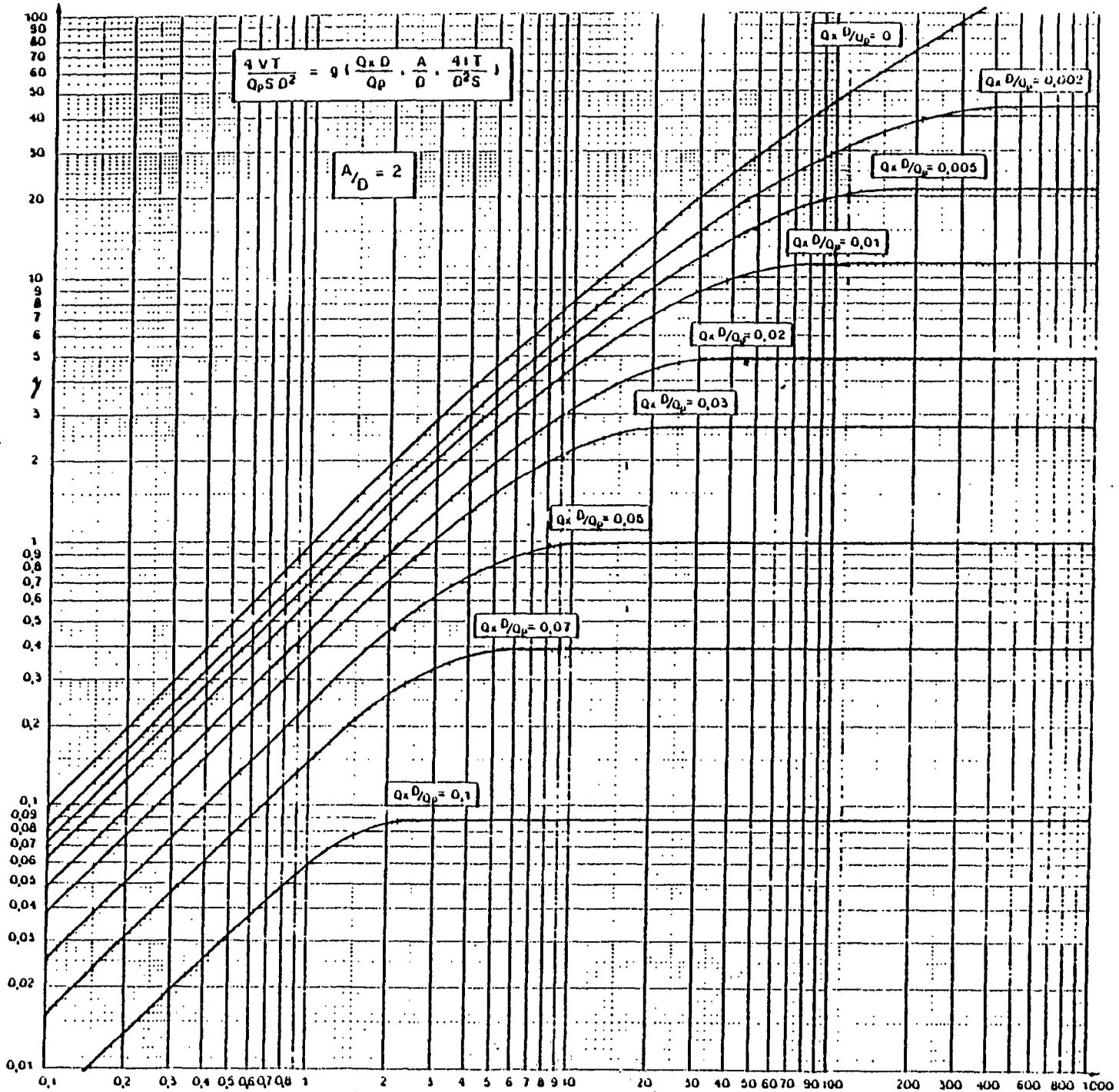


$$v_D = 4 \frac{VT}{5Q_p D^2}$$



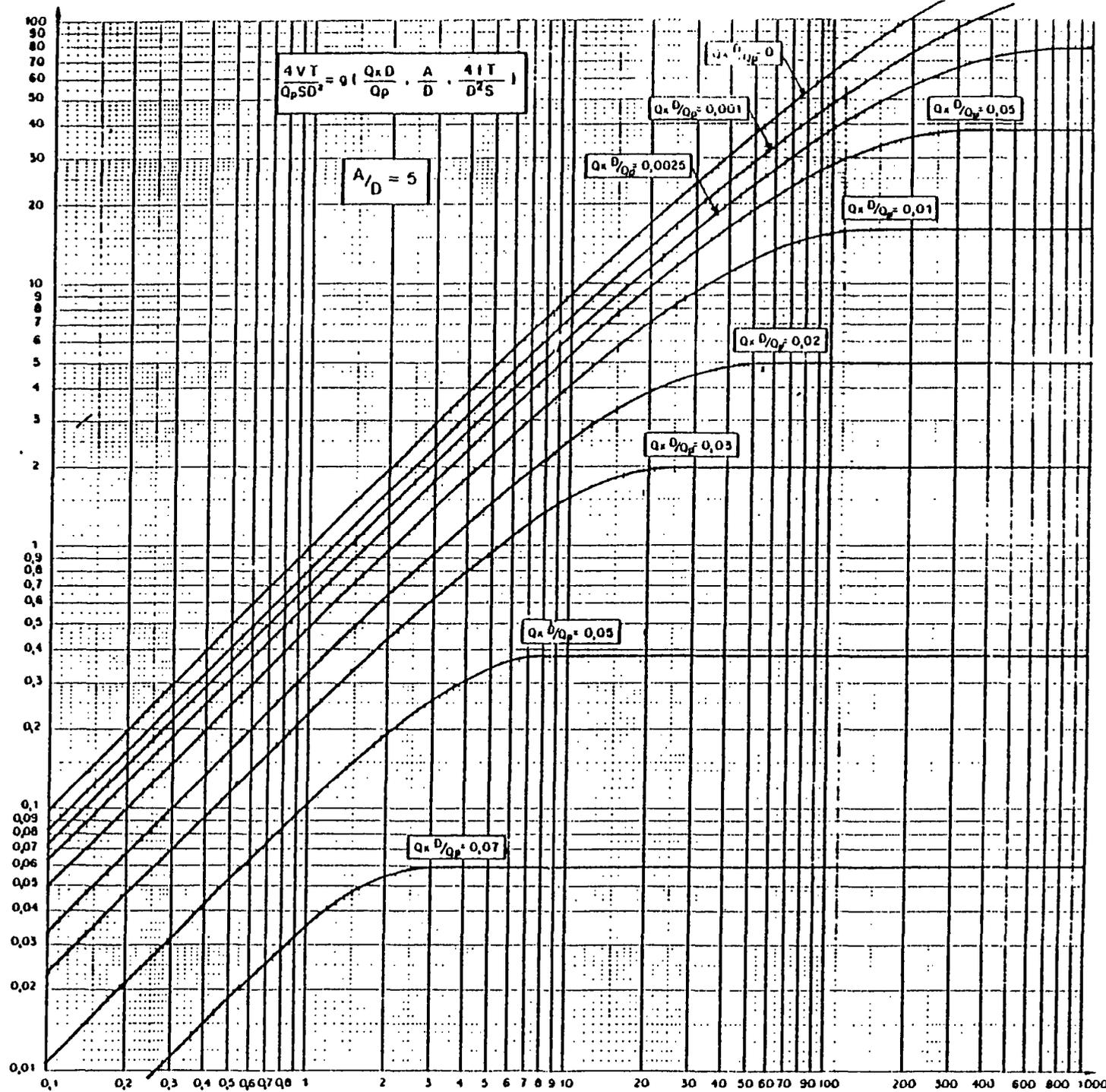
$$v_D = 4 \frac{IT}{D^2 S}$$

$$V_0 = 4 \frac{VT}{5Q_p D^2}$$

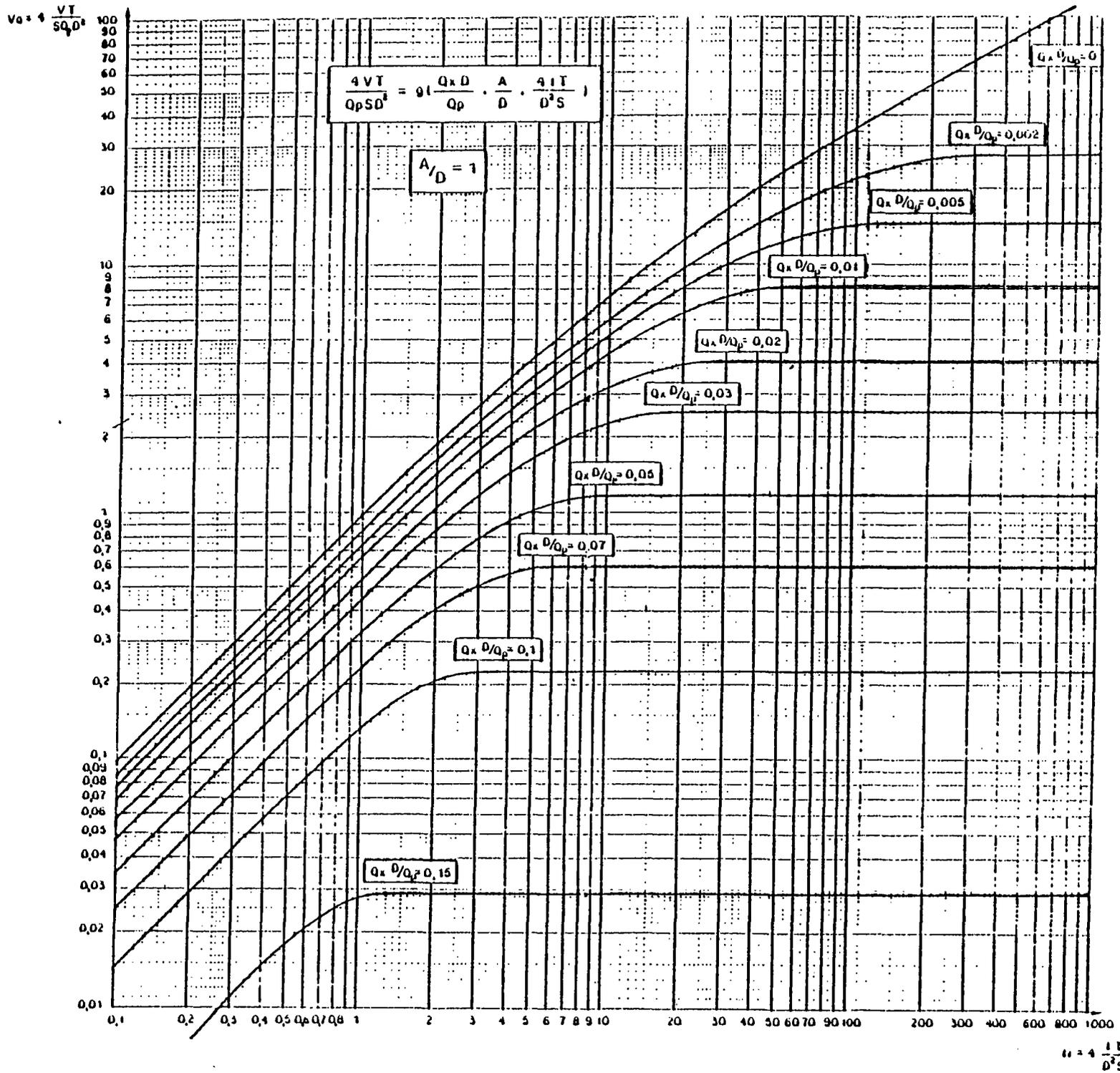


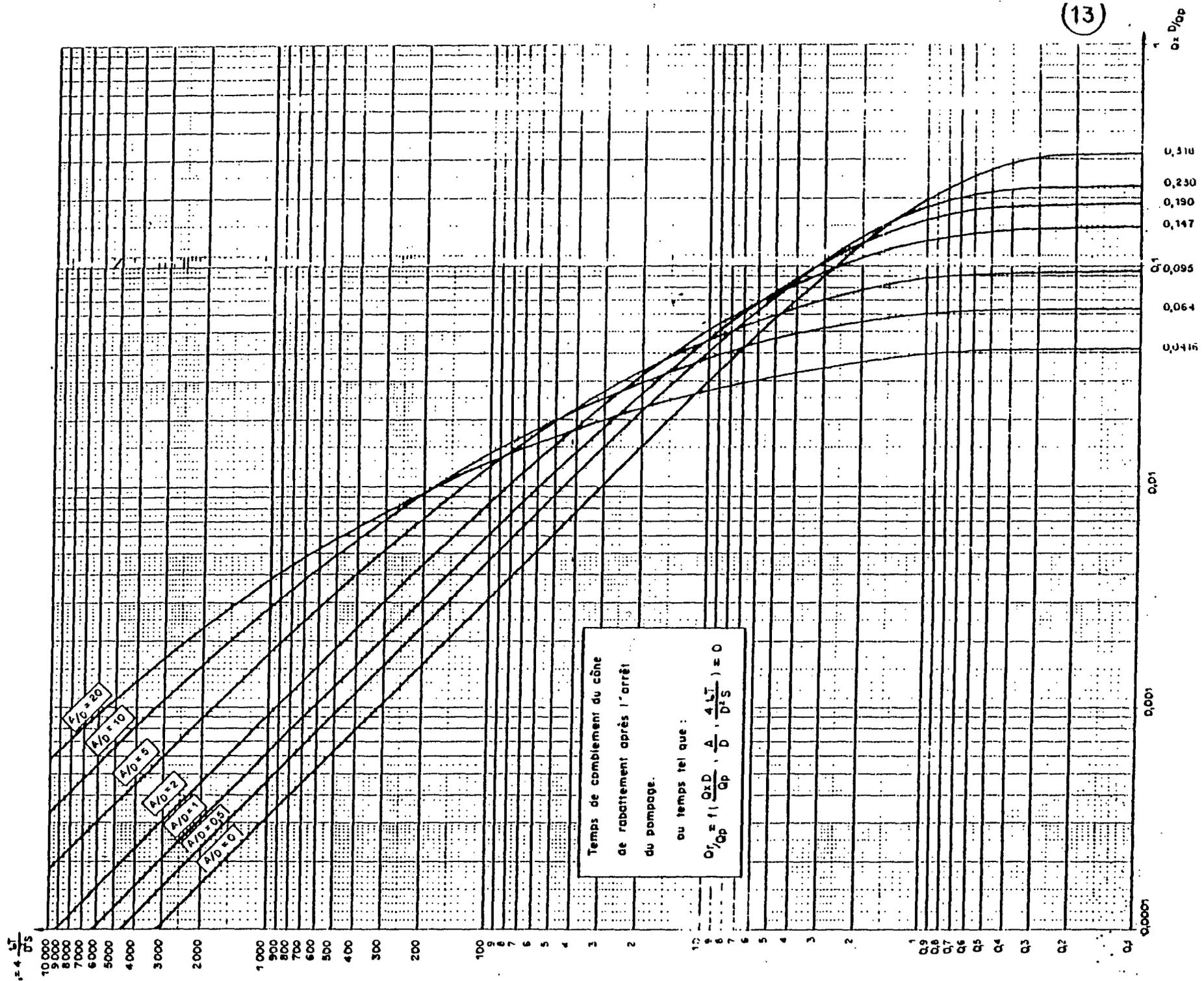
$$V_0 = 4 \frac{VT}{D^2 S}$$

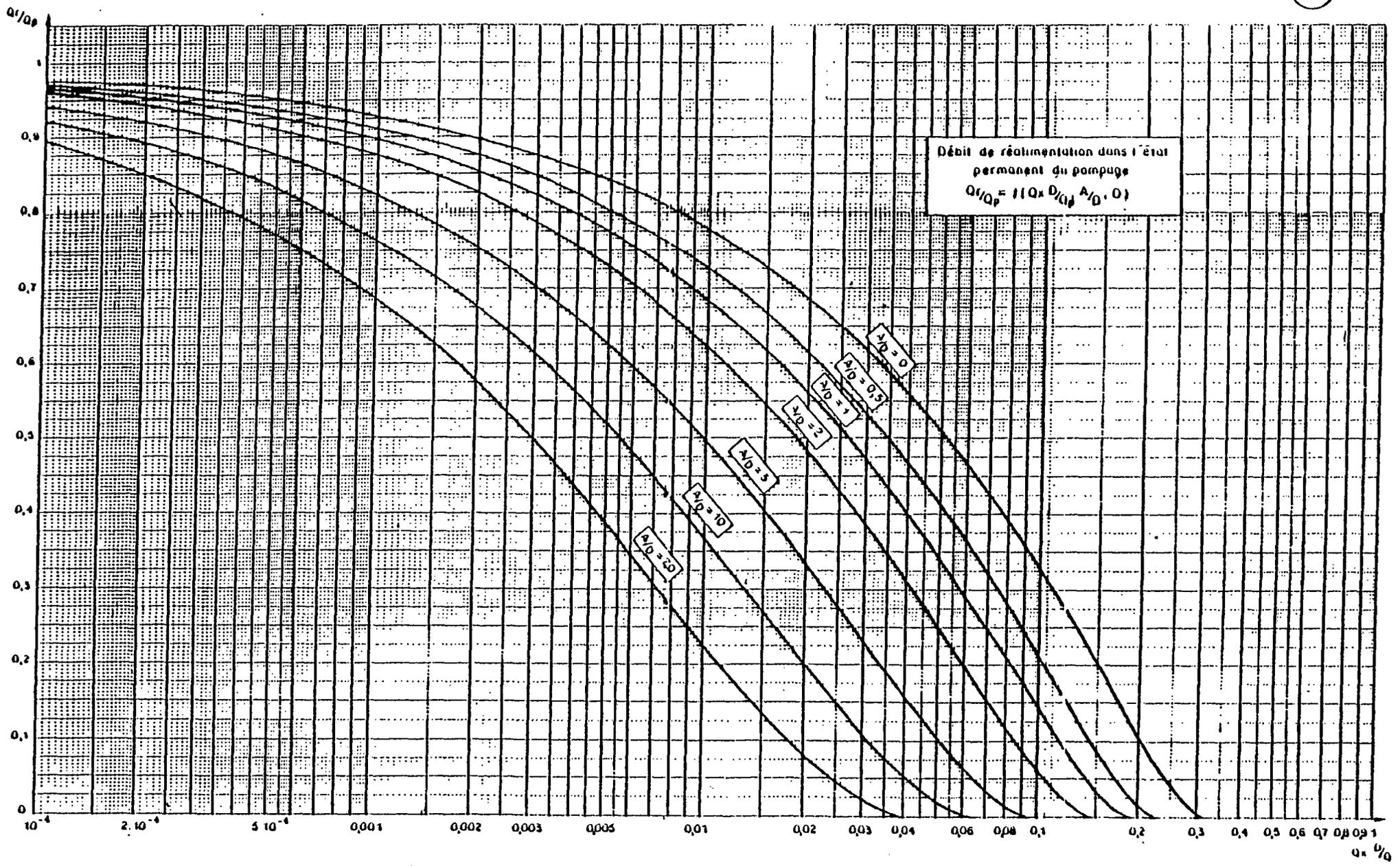
$$v_a = 4 \frac{v T}{5 Q_p D^2}$$



$$v = 4 \frac{v T}{D^2 5}$$







**Annexe V**

**GLOSSAIRE**

## Annexe V : GLOSSAIRE

### \*ACTIVITE

L'activité est reliée à la concentration par la relation:

$$\text{activité (i)} = \gamma_i \cdot \text{concentration [i]}$$

Le coefficient d'activité de l'ion i,  $\gamma_i$ , est fonction de la charge électrique et de la taille de l'espèce, ainsi que de la force ionique du milieu.

La force ionique, I, caractérise l'intensité des forces d'interaction s'exerçant entre les ions:

$$I = 0.5 \sum_i m_i \cdot Z^2 \quad \text{en moles/kg d'eau}$$

avec  $m_i$  : molalité de l'espèce i  
 $Z$  : valence de l'espèce.

Dans les solutions très diluées, activité et concentration se confondent ( $\gamma \approx 1$ ). Mais, dans les solutions concentrées, les distances entre les ions sont faibles et, les interactions entre les différents ions d'une part et, les ions et molécules du solvant d'autre part, deviennent importantes.  $\gamma$  est alors inférieur à 1.

Les coefficients d'activité peuvent être estimés pour chaque ion et chaque espèce neutre en solution.

### CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE: DIFFERENTS FORMULES UTILISEES

#### 1 - théorie de DEBYE-HUCKEL (équation étendue):

Elle suppose que l'écart à l'état idéal d'une solution donnée est entièrement du aux forces électrostatiques produites entre deux ions de charges opposées. Les autres forces intermoléculaires sont supposées négligeables.

$$-\log \gamma_i = \frac{A Z^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \cdot b \cdot i$$

correction pour solutions concentrées.

avec  $Z$  : charge de l'ion  
 $I$  : force ionique ( ou  $\mu$  )  
 $A, B$  : constantes de DEBYE-HUCKEL  
 $a$  : rayon de l'atmosphère ionique  
 $b$  : paramètre d'ajustement fonction de T et des ions.

V - 1. - Debye-Hückel "A" parameters as a function of temperature

$\tau$ , °C	WATEQ	Helgeson & Kirkham, 1974	Bradley & Pitzer, 1974	Nordstrom, All - 1984
0	0.4917	0.4913	0.4912	0.4912
10	0.4987	0.4976	0.4977	0.4976
20	0.5062	0.5050	0.5055	0.5052
30	0.5141	0.5135	0.5146	0.5139
40	0.5225	0.5231	0.5238	0.5235
50	0.5314	0.5336	0.5342	0.5342
60	0.5408	0.5450	0.5459	0.5459
70	0.5507	0.5574	0.5576	0.5584
80	0.5613	0.5706	0.5707	0.5718
90	0.5725	0.5848	0.5850	0.5859
100	0.5845	0.5998	0.6006	0.6007

V - 2 - Constantes A, B et C de la loi de Debye-Hückel

Température (°Celsius)	A**	B** x 10 <sup>-3</sup> (cm <sup>-1</sup> )	b*
0	0.4913	0.3247	0.0174
25	0.5092	0.3283	0.041
60	0.5450	0.3343	0.044
100	0.5998	0.3422	0.046
150	0.6898	0.3533	0.047
200	0.8099	0.3655	0.047
250	0.9785	0.3792	0.034
300	1.2555	0.3965	0.000

\* HELGESON et al. (1971) ; \*\* HELGESON et KIRKHAM (1974 b)

V - 3 - Constantes a° de la loi de Debye-Hückel

a°. 10 <sup>8</sup> (cm)	espèces aqueuses	a°. 10 <sup>8</sup> (cm)	espèces aqueuses
9.0	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup>	4.5	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Pb <sup>2+</sup> , CaF <sup>+</sup>
8.0	Mg <sup>2+</sup>	4.3	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6.0	Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al(OH) <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	4.0	Na <sup>+</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> espèces aqueuses*
5.4	CaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MgH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.8	KCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
5.2	CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.5	OH <sup>-</sup> , KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup>
5.0	S <sup>2-</sup> , Mn <sup>2+</sup> , LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Sr <sup>2+</sup>	3.0	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
4.6	MgF <sup>+</sup>	2.5	Cu <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

\* La valeur a° = 4 a été retenue pour toute espèce complexe ne figurant pas dans ce tableau

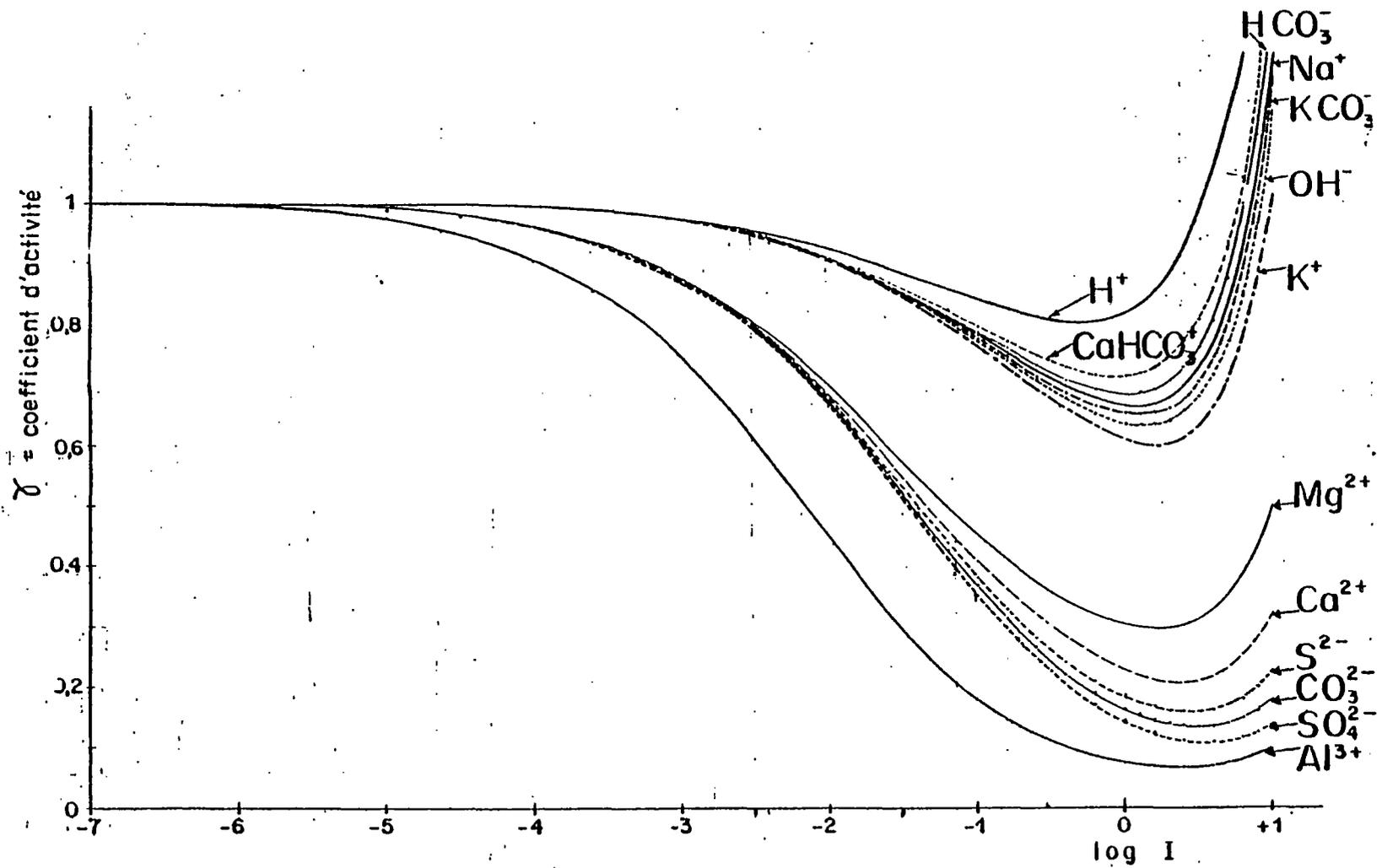


Fig. VI- Valeurs des coefficients d'activité de certains ions en fonction de la force ionique de la solution

A et B sont fonction de la densité du solvant, de la constante diélectrique et de la température:

$$A = \left( \frac{2 \pi N \rho_0}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{\epsilon K T} \right)^{\frac{3}{2}} e^3$$

$$B = \left( \frac{8 \pi N e^2 \rho_0}{1000 \epsilon K T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

avec e : charge électronique = 4.803242 e-2 esu  
 ε : constante diélectrique du solvant  
 K : constante de Boltzmann = 1.380662 e-16 erg.K  
 ρ<sub>0</sub> : densité de l'eau pure  
 N : nombre d'Avogadro = 6.022045 e-23 moles

$$\rho_0 = 1 - \frac{(t - 3.986)^2 (t + 288.9414)}{5089292.2 (t + 68.1296)} + 0.01145 \exp\left(\frac{-374.3}{t}\right)$$

avec t en degrés celsius

$$\epsilon = 2727.568 + 0.6224107 t - 466.9151 \ln t - \frac{52000.87}{t}$$

Il est possible d'utiliser la formule simplifiée :

$$-\log \gamma_i = \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4 \sqrt{I}}$$

2 - théorie de DAVIES, 1962

$$\log \gamma = - \frac{A Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I$$

ce qui se traduit par:

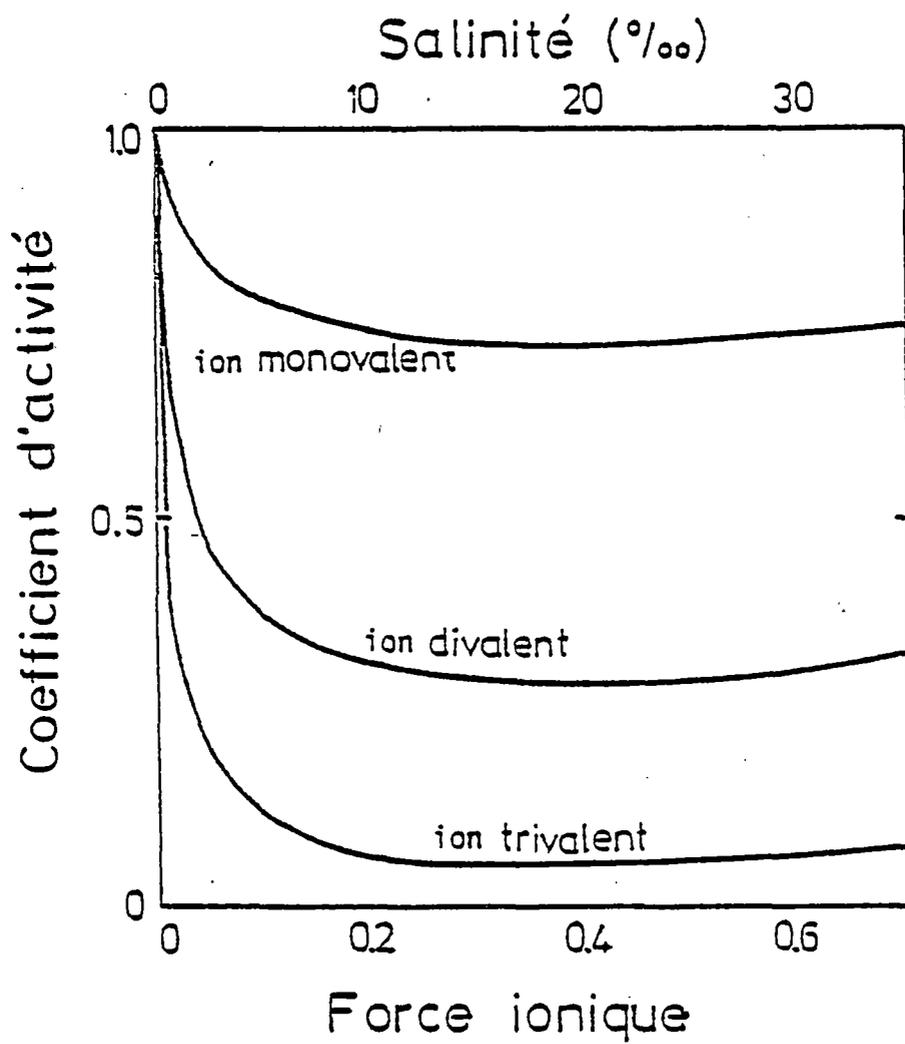


Figure d'après Bourg (1983)

L'incertitude du calcul de  $\gamma_{\pm}$ , liée aux fonctions de DEBYE-HÜCKEL ou de DAVIES, est d'autant plus grande que la force ionique est supérieure à 1.

En RESUME,

TABLE INDIVIDUAL ION ACTIVITY COEFFICIENTS		
Approximation	Equation <sup>a</sup>	Approximate Applicability [ionic strength (M)]
Debye-Hückel	$\log f = -Az^2\sqrt{I}$	(1) $< 10^{-2.3}$
Extended Debye-Hückel	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$	(2) $< 10^{-1}$
Güntelberg	$= -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$	(3) $< 10^{-1}$ useful in solutions of several electrolytes
Davies	$= -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$	(4) <sup>b</sup> $< 0.5$

<sup>a</sup>  $I$  (ionic strength) =  $\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ ;  $A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$  (where  $\epsilon$  = dielectric constant);  $A \approx 0.5$  for water at 25°C;  $z$  = charge of ion;  $B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$ ;  $B \approx 0.33$  in water at 25°C;  $a$  = adjustable parameter (angstroms) corresponding to the size of the ion. (See Table 3.4.)

<sup>b</sup> Davies has proposed 0.3 (instead of 0.2) as a coefficient for the last term in parentheses.

in STUMM et MORGAN, 1981

### 3 - méthode faisant intervenir le coefficient de HARNED

En fait, le coefficient d'activité d'un ion donné dans une solution ne dépend pas seulement de la force ionique de celle-ci mais aussi des différents électrolytes présents dans la solution.

Ceci est d'autant plus vrai que les solutions sont plus concentrées ( $I \geq 1.0$ ).

Ainsi, le coefficient d'activité d'un électrolyte (1) en mélange avec un électrolyte (2) est donné par l'équation:

$$\log \gamma_1 = \log \gamma_1^0 + \alpha_{1,2} I_2$$

- $\gamma_1$  : coefficient moyen d'activité du sel (ex:  $\gamma_{NaCl} = [\gamma_{Na^+} \cdot \gamma_{Cl^-}]^{1/2}$ )  
 $\gamma_1^0$  : coefficient d'activité de l'électrolyte (1) dans la solution de sel (1)  
 $\alpha_{1,2}$  : coefficient d'interaction de HARNED  
 $I$  : contribution du sel (2) à la force ionique totale.

Pour une solution qui contient plusieurs électrolytes, l'équation devient:

$$\log \gamma_1 = \gamma_1^0 + \sum \alpha_{1,i} I_i$$

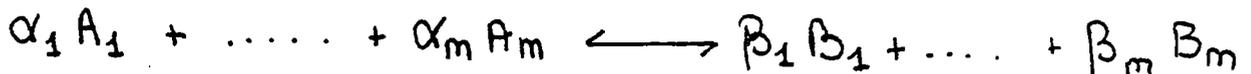
**\* EQUILIBRES CHIMIQUES EN PHASE AQUEUSE**

**1 - en phase hétérogène**

Les éléments dissous peuvent exister sous différentes formes: ions libres, molécules non dissociées ou ions complexes.

A l'équilibre, sans changement de conditions, aucune réaction chimique spontanée ne peut intervenir. La répartition des différents éléments entre les diverses phases est stable. Les lois de la thermodynamique permettent de calculer la concentration de chacune des espèces à l'équilibre à partir d'un ensemble de données d'analyses.

Toute réaction chimique peut s'écrire d'une forme générale :



- $A_m$  : corps réactifs  
 $B_m$  : corps produits  
 $\alpha_m$  : coefficients stoéchiométriques des corps réagissants.  
 $\beta_m$  : coefficients stoéchiométriques de dissolution des corps produits.

L'énergie de GIBBS pour la réaction est:

$$\Delta G_{R(T)dis} = \Delta G_{R(T)dis}^0 + RT \ln Q$$

où  $\Delta G_{R(T)}$  énergie libre de réaction de dissolution  
 $\Delta G_{R(T)}^{\circ}$  : énergie libre standard de réaction

$$Q = \frac{(B_1)^{\beta_1} \cdot (B_2)^{\beta_2} \cdot \dots \cdot (B_m)^{\beta_m}}{(A_1)^{\alpha_1} \cdot (A_2)^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot (A_m)^{\alpha_m}}$$

avec R : constante des gaz parfaits (1.987 cal/deg.mole)

D'autre part, on a :

$$\Delta G_{(R(T))\text{dis}} = \sum \Delta G_{R(T)}^{\circ} \text{ produits} - \sum \Delta G_{R(T)}^{\circ} \text{ reactifs}$$

$\Delta G^{\circ}$  est l'énergie libre standard de formation d'un composé (conditions standards : pour une pression d'une atmosphère, pour une mole de composé et pour une température de 25°C.).

A l'équilibre, on peut appliquer la loi d'action de masse, où K(T) est la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction :

à l'équilibre 
$$K(T) = \frac{(B_1)^{\beta_1} \cdot \dots \cdot (B_m)^{\beta_m}}{(A_1)^{\alpha_1} \cdot \dots \cdot (A_m)^{\alpha_m}}$$

soit 
$$\Delta G_{R(T)\text{dis}} = 0 \quad \text{et} \quad \log Q = \log k(T)$$

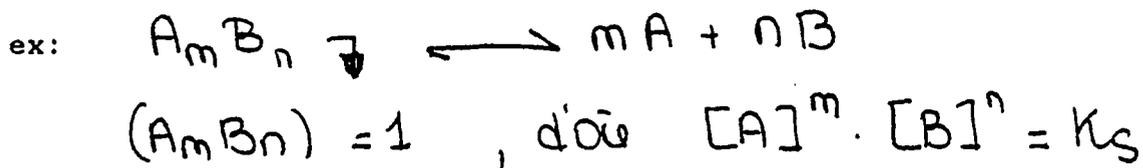
avec 
$$\Delta G_{\text{dis}}^{\circ} = -RT \ln k(T) = -1,364 \log k \text{ à } 25^{\circ}\text{C.}$$

Les constantes thermodynamiques, K, sont fonction de la température. En dehors des points tirés d'expérience, il est en principe possible de les calculer à l'aide de l'équation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d(\ln K)}{dt} = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{R \cdot T^2}$$

avec  $\Delta H^{\circ}$  : enthalpie de la réaction dans les conditions standard

$\Delta H_f^{\circ}$  : enthalpie standard de formation des constituants.



La constante,  $K_s$ , est appelée "produit de solubilité" des composés en question.

Ceci n'est valable que dans les cas de solutions diluées. Dans le cas de solutions concentrées, il convient d'utiliser les activités des ions A et B. La loi d'action de masse prend alors la forme:

$$(\gamma_m^i \cdot [A]^m) (\gamma_n^i \cdot [B]^n) = K_s$$

En fait, pour précipiter un solide, il faut une concentration plus importante pour amorcer la réaction ("état métastable de sursaturation").

## 2 - en phase homogène

Parmi les réactions d'équilibre ne faisant pas intervenir de changement de phase, on distingue deux types de réactions en phase homogène.

Il est intéressant de distinguer les sels d'acide fort (les ions dissous ne participent qu'à la minéralisation des solutions et sont indépendants du pH: Na, K, Ca, Mg, Li, I, SO<sub>4</sub>, forme un "hydrolysant" dont le produit de solubilité est généralement faible et étroitement dépendant du pH: ce sont essentiellement les hydroxydes (Fe, Mn, Al, Si, Ti, ...), les carbonates et les phosphates.

### \* POTENTIEL ELECTROCINETIQUE, DOUBLE COUCHE IONIQUE

La surface solide porte des charges dues à la dissociation de sites ioniques ou à l'adsorption d'ions. Ainsi, la plupart des particules colloïdales en suspension dans l'eau sont chargées négativement.

Ces charges peuvent être annulées par fixation d'ions de signe opposé pris dans la solution afin de satisfaire à l'électroneutralité de l'ensemble.

Ces ions se répartissent de façon décroissante dans le film d'eau entourant la particule. Cette fixation peut aller

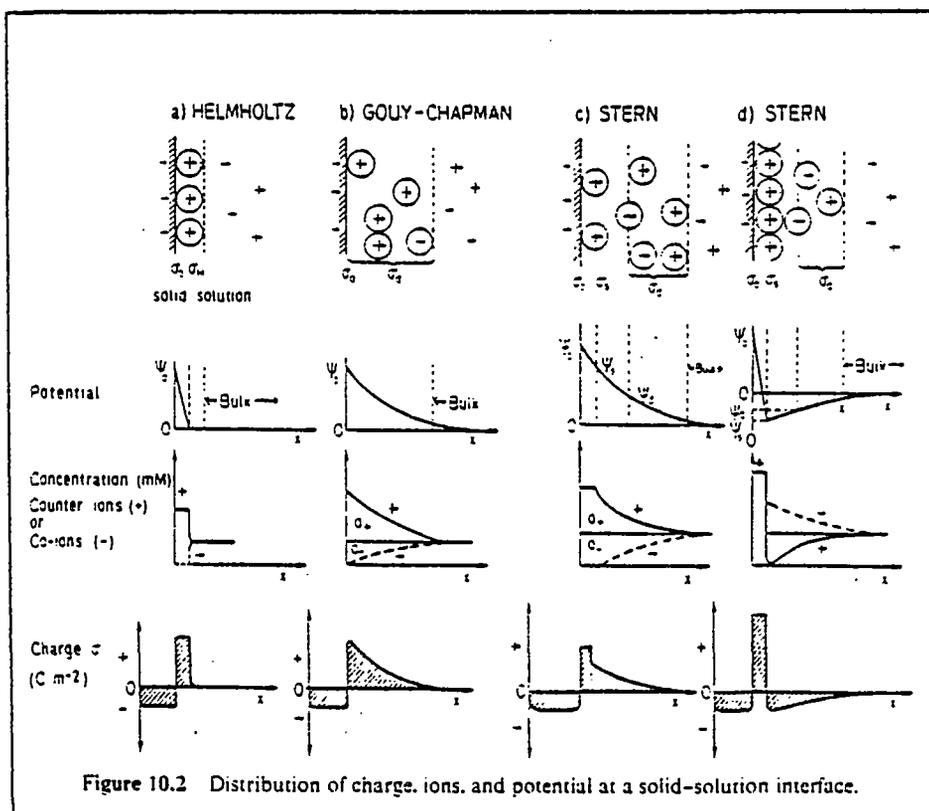
jusqu'au point isoélectrique pour lequel la charge moyenne de la particule est nulle.

Cette distribution est idéalisée sous forme de "double couche électrochimique".

Si les conditions d'équilibre statique d'une surface sont modifiées par application d'une force d'origine électrique ou mécanique, on observe des effets qualifiés d'électrocinétiques. Ainsi, quand on applique un champ électrique à un milieu qui renferme des particules chargées, celles-ci sont mises en mouvement vers l'électrode de signe opposé. Il s'agit du phénomène d'électrophorèse.

La théorie des divers effets électrocinétiques repose sur la notion de potentiel électrocinétique, encore appelé "potentiel Zéta". Par définition, c'est la valeur prise par le potentiel électrique à une certaine distance de la surface dans un plan, dit plan d'arrachement. Cette notion suppose explicitement la présence au voisinage de la particule d'une pellicule liquide qui se déplace avec elle. On est donc amené à supposer l'existence d'une discontinuité dans les caractéristiques du liquide depuis la surface de la particule jusqu'au coeur de la solution.

Plusieurs théories permettent de quantifier le phénomène:



in STUMM, MORGAN, 1981

Remarque: le potentiel Zéta dépend des sites chargés, du pH mais aussi de la force ionique du milieu ainsi que des caractéristiques propres au système tels que la viscosité et la solvation qui rendent en fait solidaires de la particule une partie des ions compensateurs et diminuent ainsi la charge nette.

\* POTENTIELS

\* Eh: potentiel d'oxydoréduction (en volts)

$$E_h = E + \frac{R T}{n F} \log \frac{[ \text{oxydés} ]}{[ \text{réduits} ]}$$

avec E : potentiel standard  
 R : constante des gaz parfaits = 4.18 J.  
 T : température en degrés kelvins  
 n : nombre d'électrons impliqués  
 F : un Faraday = 96 500 coulombs.

$$E_h = \frac{2.303 R T}{F} p_e \quad \text{en volts}$$

Il varie en fonction de la température, du pH et de la concentration en éléments présents.

\* p<sub>e</sub>: potentiel électronique ou potentiel d'électron.

$$p_e = - \log (e)$$

\* pH: potentiel d'hydrogène

$$pH = - \log (H^+)$$

\* rH: logarithme de la pression d'hydrogène moléculaire régnant dans un milieu.

Il permet d'en exprimer l'activité réductrice ou oxydante, tout comme le pH en exprime l'activité acide ou alcaline.

$$rH = \text{colog} \frac{P}{P_0} \quad P = 1 \text{ atmosphère}$$

La valeur du rH de l'eau pure est de 27.7:



à la neutralité oxydoréductrice,  $p\text{O}_2 = p\text{H}_2 = 1 \text{ e-}27.7$

$$rH = \frac{2}{K} (A + Eh + K.pH)$$

avec  $K = 0.00019842 T$ ,  $T$  en degrés kelvins.

$A$  : potentiel de l'électrode de référence

$$\text{ou } rH = \frac{Eh}{0.03} + 2 pH \quad (\text{formule approchée}).$$

Éléments et milieux naturels correspondants	rH <sub>2</sub>
Eaux courantes, pauvres en matières organiques, agitées et aérées	36 - 30
$\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^-$	29 - 27
Neutralité d'oxydo-réduction	28
$\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NH}_3$	27 - 25
$\text{Fe}^{+++}$ , formes insolubles, ex. : $\text{FePO}_4$ , $\text{Fe(OH)}_3$	> 21
$\text{Fe}^{++}$ , formes solubles	< 21
Formation de $\text{CO}_2$	18 - 12
Matière organique en voie de putréfaction	17 - 13
$\text{SO}_4^{--} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	
Formation de $\text{H}_2\text{S}$	12 - 10
Formation de $\text{Fe S}$ , $\text{Mn S}$ , $\text{CH}_4$	< 8
Correspond à un milieu saturé d'hydrogène moléculaire à la pression atmosphérique. Conditions réalisées en laboratoire et non observées dans les milieux naturels.	0

Valeurs du rH dans les milieux naturels

**Annexe VI**

**LISTE DES SYMBOLES**

Référence	Paramètre	Dimension	Signification
HANTUSH p.7	a	m	coefficient de retard du lit semi perméable colmatant = $K/(Kc/bc)$
BANSCHER p.21	$\alpha$	sans	coefficient de colmatage = $1/KCo (e_0 + 1 (1 - \gamma))$
BEREND p.22	$\alpha'$	sans	coefficient exprimant les propriétés colmatantes du milieu vis à vis de l'eau (ne doit pas être constant)
HANTUSH p.12	bc	m	épaisseur de la couche colmatante
BOURG p.38	$*\beta H$	?	constante d'hydrolyse
p.37	$*\beta S$	?	constante de surface
p.25	C	mg/l, mole/l	concentration en élément étudié
BERAUD p.21	Co	s	rapport caractéristique du lit colmatant $bc/Kc$
GAUDET p.31	Cim	mg/l, mole/l	concentration dans la phase immobile
p.36	Cl	"	" " liquide
p.31	Cm	"	" " mobile
p.36	Cs	"	" " solide
THIRRIOT p.17	d	m	diamètre des particules du milieu poreux
p.17	dp	m	diamètre des particules mobiles
HANTUSH p.12	D	m	hauteur d'eau ds un piézomètre parfait ( $\approx$ hauteur de la surface libre au-dessus de la base horizontale de l'aquifère).
HANTUSH p.12	DO	m	hauteur saturée initiale dans l'aquifère (en l'absence de pompage).
SCHWARZEN -BACH p.46	D'	sans	$= f_{oc} + 1,05 (K_{ow}) \frac{0,82 \quad 1}{1 + K_a/[H^+]}$
p.28	Dap	m/s	coefficient de diffusion apparent
p.26	Dm	m/s	coefficient de diffusion moléculaire.
HANTUSH p.12	e	m	distance du puits à la rivière (cas réel).

Référence	Paramètre	Dimension	Signification
BANSCHER p.21	$e_0$	m	profondeur de l'aquifère.
HANTUSH p.12	erfc	sans	erreur fonction complémentaire (tabulée) : $\text{erfc}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_Z^{\infty} e^{-t^2} dt$
p.12	exp (e)	sans	fonction exponentielle.
SCHWARZEN -BACH, p44	foc	mg/l	taux en matières organiques.
BANSCHER p.21	$\gamma$	sans	amplitude de la réponse piézométrique par rapport à $e_0$ .
BERAUD p.11	h	m	variation du niveau piézométrique à la distance X de la berge par rapport au niveau moyen de la rivière.
p.10	$h_0$	m	demi-amplitude de la variation sinusoïdale de la rivière.
p.10	$h_x$	m	amplitude de la variation dans l'aquifère.
BIZE p.23	H	m	épaisseur de l'aquifère.
BEREND p.22	$\Delta H_t$	m	perte de charge totale.
p.22	I'	sans	indice de filtration du milieu vis à vis de l'eau.
p.119	I		force ionique de l'eau.
HANTUSH p.12	Im[f(Z)]	sans	partie imaginaire de la fonction analytique de la variable complexe f(Z).
p.12	$i^n \text{erfc}$	sans	intégrale d'ordre n de la fonction erreur complémentaire.
p.7	K	m/s	perméabilité de DARCY de l'aquifère.
p.7	Kc	m/s	perméabilité du lit colmatant.
p.23	Kh	m/s	perméabilité horizontale.
SCHWARZEN -BACH p.44	Kow	sans	coefficient de partition octanol - eau des composés organiques.

Référence	Paramètre	Dimension	Signification
p.44	Kp	sans	coefficient de partition solide/liquide.
p.49	Ks	sans	constante de solubilité.
p.23	Kv	m/s	perméabilité verticale.
BIZE p.23	L	m	extension latérale de la plage d'infiltration.
BANSCHER p.21	l	m	demi largeur de la rivière.
HANTUSH p.12	m	sans	moyenne pondérée de la hauteur saturée.
GAUDET p.26	$\varphi$		flux massique.
BEREND p.23	$\Phi$	sans	fraction de M.E.S. retenues à l'interface solide/liquide.
p.22	q	m / s	flux par unité de surface.
p.22	q'	m / s	taux d'infiltration instantané.
p.22	qa	m	colonne d'eau infiltrée instantanée.
HANTUSH p.12	Q	m / s	débit de pompage (constant).
p.12	Qr	m / s	débit prélevé à la rivière à tout moment à partir du début du pompage.
p.12	Re[f(Z)]	sans	partie réelle de la fonction analytique f(Z).
SCHWARZEN -BACH p.47	Rf	sans	facteur de retard : $Rf = 1.f.Kp.\varphi(1-\theta)/\theta$ .
BEREND p.22	R1	s	résistance hydraulique à l'entrée de la colonne.
p.22	R3	s	résistance hydraulique à la sortie de la colonne.
p.47	$\rho$		densité de la solution.
HANTUSH p.12	r	m	distance radiale du puits à tout point du domaine d'écoulement: $r = [x^2 + (y - y_0)^2]^{1/2}$ .

Référence	Paramètre	Dimension	Signification
HANTUSH p. 12	$r'$	m	distance radiale du puits image à tout point du domaine d'écoulement $= [(2x+x)^2 + (y-y_0)^2]^{1/2}$ .
p. 12	s	m	valeur approchée du rabattement de la surface libre.
p. 10	S	sans	coefficient d'emmagasinement de l'aquifère.
p. 37	$S'$	mg/l	concentration maximale adsorbée.
p. 10	t	s	temps.
p. 12	$t^*$	s	période continue de pompage.
BERAUD p. 10	tx	s	temps de propagation d'un maximum ou d'un minimum de l'hydrogramme entre la berge et un puits à la distance X.
p. 10	T	$m^2/s$	transmissivité de l'aquifère.
BERAUD p. 10	$T^*$	s	période de la variation sinusoïdale de la rivière.
p. 21	$\theta$		porosité de l'aquifère.
GAUDET p. 31	$\theta_m$		teneur en eau mobile.
p. 31	$\theta_{im}$		teneur en eau immobile.
HANTUSH p. 12	U		$= X^* / (4vt)^{1/2}$ .
p. 12	$U^*$		$= X^* / (4vt^*)^{1/2}$ .
BANSCHER p. 21	$V_f$	m/s	vitesse de filtration à travers la couche colmatée.
HANTUSH p. 12	$V_r$	m	volume appelé à la rivière pendant une période continue $t^*$ .
p. 29	VP		volume de pores.
BEREND p. 23	v	mg/l	concentration en M.E.S.
HANTUSH p. 12	$W(u)$	sans	fonction de puits $= \int_u^{\infty} \exp(-y) dy / y$ .
p. 12	w	sans	$= (vt)^{1/2} / a = (x^* / 2a)^2 / U$ .
p. 12	$w^*$	sans	valeur de w pour $t=t^*$ .

Référence	Paramètre	Dimension	Signification
BERAUD p.21	$W'$	$s^2$	résistance hydraulique causée par la couche colmatée.
p.10	$x,y$		coordonnées rectangulaires du système de référence.
p.13	$X,Y,Z$		coordonnées spatiales.

Annexe VII

**BIBLIOGRAPHIE**

ALESII (B.A.), FULLER (W.H.), BOYLE (M.V.) - 1980 - Effect of leachate flow rate on metal migration through soil- J. Envir. Qual., 9, 1 : 119 - 126.

ARANYOSSY (J.F.) - 1978 - Contribution des transferts d'eau et de solutés dans la zone non saturée par traçage cationique et isotopique- Thèse troisième cycle, PARIS VI.

BAILEY (S.M.), HELZ (G.R.), HARRIS (R.L.) - 1975 - Investigation of the transport of metals and orthophosphates away from a sewage treatment plant outfall - Environmental Letters, 10, 2 : 159 - 169.

BANSCHER (E.) - 1976 - Gesetzmäßigkeiten der Kolmationsentwicklung - Wasserwirtschaft, wassertechnik, 9 : 320 - 323.

BARNES (H.L.) - 1967 - Geochemistry of hydrothermal ore deposits - Holt - Rinehart and Winston, Inc., 670 p.

BERHA (Ph.) et al. - 1984 - Le mercure, micropolluant métallique, peut-il migrer à travers un milieu poreux saturé en eau? - Hydrogéologie, géologie de l'ingénieur, 3 : 259 - 274.

BERAUD (J.F.), CLOUET D'ORVAL (M.) - 1975 - Etude du colmatage du lit d'une rivière en relation avec une nappe souterraine - Rapport BURGEAP R 162 - E - 185.

BEREND (J.E.) - 1967 - An analytical approach to the clogging effect of suspended matter - Bull. Intern. Ass. Scient. Hydrol., 12, 2 : 42 - 55.

BIZE (J.), GRENET (B.), MANEGLIER (H.) - 1981 - Le pouvoir épurateur du complexe alluvial en bordure de rivière - T.S.M., l'eau, juillet : 393 - 401.

BLAIR (H.A.) - 1974 - Le colmatage des couches superficielles pendant la recharge artificielle - Bull. B.R.G.M. (2<sup>e</sup> série), III, n° 2 : 199 - 202.

BONNET (M.), MARGAT (J.) - Aide mémoire sur l'évaluation des ressources en eau des aquifères subordonnés aux cours d'eau - Bull. B.R.G.M., section III, n° 3/4.

BOUCHARD (J.P.) - 1985 - Sureté des captages d'eau souterraine à proximité de rivières: abaques pour déterminer l'évolution du débit de réalimentation - La Houille Blanche, 1 : 53 - 71.

BOURG (A.) - 1982 - Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide - liquide dans les systèmes aquatiques - document du B.R.G.M. n° 62.

BOURG (A.) - 1984a - Adsorption of trace elements by suspended particulate matter in aquatic systems - Rapport B.R.G.M. 85 DAM 019 GMX.

BOURG (A.) - 1984b - Capacité du substratum à retenir des éléments traces toxiques (barrières géochimiques) - Rapport B.R.G.M. n° 83 ENV 012.

B.R.G.M. - 1983 - Eléments de microbiologie des eaux - Rapport B.R.G.M. n° 83 SGN 386 EAU.

BURGEAP - 1980 - Etude des données existantes sur l'hydrogéologie et l'hydrochimie des stations de pompage exploitant le complexe alluvial nappe - rivière . Voyages d'études en Suisse et en R.F.A. - Rapport BURGEAP n° R 397 E 708.

CADILLON (R.), PORTER (J.) - 1977 - Quelques résultats expérimentaux sur le pouvoir épurateur de sols soumis à l'épandage d'effluents - Colloque National "protection des eaux souterraines captées pour l'alimentation humaine", ORLEANS (2) : 65 -74.

CALVET (R.) - 1982 - Les processus associés au transport des solutés dans les sols - PIREN eau - CNRS "modélisation et simulation de systèmes dans l'environnement . Dominante: aquifères alluviaux", STRASBOURG, juin 1982.

CALVET (R.), CHAUSSIDON (J.) - 1978 - Données générales sur l'adsorption des pesticides et métaux lourds. Conséquences sur leur transport dans les sols - XV<sup>e</sup> journées de l'hydraulique, TOULOUSE, question III, rapport n°10.

CASTANY (G.), MARGAT (J.) - 1977 - Dictionnaire français d'hydrogéologie - Editions du B.R.G.M.

CAVALLARO (N.), MAC BRIDE (M.B.) - 1980 - Copper and Cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils - Soil Sci. Soc. Amer. J., 42 : 550 - 556.

COATS (K.H.), SMITH (B.D.) - 1964 - Dead-end pore volume and dispersion in porous media - Soc. of Petroleum Eng. J., mars : 73 - 83.

CORAPCIOGLU (M.Y.) - 1979 - Diffusion of dissolved gas in consolidating porous media - W.R.R., 15, n° 3 : 563 - 568.

De GROOTS (A.J.), ALLERSMA (E.) - 1973 - Field observations on the transport of heavy metals in sediments - Proc. of Intern. Conf. "heavy metals in the aquatic environment", NASHVILLE, session III : 85 - 101.

DREVER (J.I.) - 1982 - The geochemistry of natural waters - Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 07632, 388 p.

FARRAH (H.), PICKERING (W.F.) - 1977 - Influence of clay - solute interaction on aqueous heavy metal ion levels - Water, Air and Soil pollution, 8 : 189 - 197.

FARRAH (H.), PICKERING (W.F.) - 1979 - PH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays - Chem. Geol., 25 : 317 - 326.

FOURNEAUX (J.C.) - 1975 - Etude des échanges nappe - rivière. La nappe de la plaine de l'ISERE dans l'ombilic de GRENOBLE - Thèse doctorat d'état, GRENOBLE.

FRENETTE (M.) - 1964 - Etude du colmatage dans un milieu poreux de granulométrie étendue - Thèse 3° cycle, GRENOBLE.

FRITZ (B.) - 1975 - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales - Mémoire ULP STRASBOURG n° 41.

GARCIA-MIRAGAYA (J.), PAGE (L.) - 1976 - Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite - Soil Sci. Soc. Amer. J., 40 : 658 - 663.

GARDINER (J.) - 1974 - The chemistry of Cadmium in natural waters:

I - a study of cadmium complex formation using the cadmium specific ion electrode.

II- the adsorption of Cadmium on river muds and naturally occurring solids.

- Water Research, vol. 8 : 23 - 30 et 157 - 164.

GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.) - 1965 - Solutions, minerals and equilibria - Harper International Reprint n° 1817, 450 p.

GAUDET (J.P.) - 1978 - Transferts d'eau et de soluté dans les sols non saturés. Mesures et simulation - Thèse d'état, I.N.P. GRENOBLE.

GONSOWSKI (P.) - 1983 - Selbstdichtung von gewässern - Wasser und Boden, 9 : 404 - 409.

GOUGOUSSIS (C.) - 1982 - Assainissement individuel et aptitude des sols à l'élimination des effluents domestiques - Documents du B.R.G.M. n° 38.

GRAY (D.H.), REX (R.W.) - 1965 - Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration - Proc. of 14th National Conference, "clays and clay minerals" : 355 - 366.

HANTUSH (M.S.) - 1965 - Pompages d'essais dans un puits à proximité d'une rivière colmatée - Bull. B.R.G.M. (2), III, n° 3/4 : 139 - 149.

HEM (J.D.) - 1972 - Chemistry and occurrence of Cadmium and Zinc in surface water and groundwater - W.R.R., vol. 8, n°3 : 661 - 679.

HERZIG (J.P.), LECLERC (D.M.), LeGOFF (P.) - 1970 - Flow of suspensions through porous media. Application to deep filtration - Industrial and Engineering Chemistry, 62, n° 5 : 8 -35.

JENNE (E.A.) - 1968 - Controls on Fe, Mn, Ni, Co, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Fe and Mn oxides - in "trace inorganics in water" R.E. BAKER Ed., Advanced in chemistry, series n° 73, American chemical society WA, DC: 337 - 387.

JENNE (E.A.) et al. - 1980 - Geochemical modeling: apparent solubility control on Ba, Zn, Cd, Pb, and F in waters of the MISSOURI tri-state mining area - 14th Nat. Conf. "traces substances in environmental health", COLUMBIA, MISSOURI : 353 - 360.

LALLEMAND-BARRES (F.) - 1985 - Colmatage - décolmatage - Rapport B.R.G.M. 85 SGN 030 EAU.

LAMATHE (J.), MAIRE (G.), MAGURNO (Ch.) - 1979 - Méthodes de controle de la pollution des eaux, les pesticides et leur détermination dans les eaux de surface - Rapport L.C.P.C. n° 88.

MAC BRIDE (M.B.) - 1980 - Chemisorption of Cd<sup>2+</sup> on calcite surface - Soil Sci. Soc. Amer. J., 44 : 26 - 28.

MALCOLM (R.L.), KENNEDY (V.C.) - 1970 - Variation of cation exchange capacity and rate with particle size in stream sediment - J. Water Pollut. Control. Fed., 42, n° 5 : 153 - 160.

MANTOURA (R.F.C.) et al. - 1978 - The complexation of neutrals with humic materials in natural waters - Estuar. Coastal Marine Sci., 6 : 387 - 408.

MUNGAN (N.) - 1965 - Permeability reduction through changes in pH and salinity - J. of Petroleum Technology, decembre : 1149 - 1453.

MURALI (V.), AYLMOORE (L.A.G.) - 1980 - No flow equilibration and adsorption dynamics during ionic transport in soil - Nature, vol. 283 : 467 - 469.

NIELSEN (D.R.), BIGGAR (J.W.) - 1962 - Miscible displacement, III: theoretical considerations - Soil Sci. Soc. Proc., 26, n° 3 : 216 - 221.

OGATA (A.), BANKS (R.B.) - 1961 - A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media - Geol. Surv. Profess. paper 411 A.

OKUBO (T.), MATSUMOTO (J.) - 1983 - Biological clogging of sand and changes of organic constituents during artificial recharge - W.R.R., 17, 7 : 813 - 821.

REIMERS (R.S.) et al. - 1973 - Sorption phenomenon in the organics of bottom sediments - Proc. of Intern. Conf., NASHVILLE "heavy metals in the aquatic environment", session III : 117 - 136.

SANTILLAN-MEDRANO (J.), JURINAK (J.J.) - 1975 - The chemistry of Lead and Cadmium in soil: solid phase formation - Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol. 39 : 851 - 856.

SCHELLENBERG (K.) et al. - 1984 - Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials - Envir. Sci. Technol., 18 : 652 - 657.

SCHWARTZ (F.W.), DOMENICO (P.A.) - 1973 - Simulation of hydrodynamic patterns in regional groundwater flow - W.R.R., 9, 3 : 707 - 720.

SCHWARZENBACH (R.P.), WESTALL (J.) - 1984 - Sorption of hydrophobic trace organics in groundwater systems - Congrès COPENHAGUE : 39 - 55.

SCHWEICH (D.), SARDIN (M.) - 1981 - Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns. A review - J. of Hydrology, 50 : 1 - 33.

SCHWING (J.P.) - 19 - Chimie générale: la réaction chimique. Etude d'électrolytes - Ed. Claude Hermant.

SIMPSON (E.S.) - 1962 - Transverse dispersion in liquid flow through porous media - Geol. Surv. Profess. paper 411 C.

SINGH (M.V.), ABROL (I.P.) - 1985 - Solubility and adsorption of Zinc in a sodic soil - Soil Sci., vol. 140, n° 6 : 406 - 411.

SOUCHAY (P.) - 19 - Chimie physique, thermodynamique chimique - Ed. MASSON & cie.

STUMM (W.), MORGAN (J.J.) - 1981 - Aquatic chemistry - Ed. WILEY & sons.

THIRRIOT (C.) - 1973 - Dispersion, dépôt et dynamique des fluides - 15<sup>e</sup> congrès de l'A.I.R.H., ISTANBUL, C.R. n° 6 : 367 - 408.

VALOCCHI ( ), STREET ( ), ROBERTS ( ) - 1981 - Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation - W.R.R., 17, 5 : 1517 - 1527.

VAN GENUCHTEN (M.Th.), WIERENGA (P.J.) - 1976 - Mass transfer studies in sorbing porous media: analytical solution - Soil Sci. Soc. Amer. J., 40, n° 4 : 473 - 480.

WATSON (K.K.), JONES (M.J.) - 1982 - Hydrodynamic dispersion during adsorption in a fine sand (2): the constant flux case - W.R.R., 18, 5 : 1435 - 1443.