



HAL
open science

Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques Applications en assainissement routier

Bertrand Durin

► **To cite this version:**

Bertrand Durin. Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques Applications en assainissement routier. Génie des procédés. Université de Nantes, 2006. Français. NNT : . tel-00104567

HAL Id: tel-00104567

<https://theses.hal.science/tel-00104567>

Submitted on 7 Oct 2006

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

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

Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE
MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL

Année 2006

Thèse de DOCTORAT

Discipline : SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR
Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Présentée et soutenue publiquement par :

BERTRAND DURIN

Ingénieur des travaux publics de l'État

le 2 juin 2006

au laboratoire central des ponts et chaussées à Bouguenais, Loire-Atlantique

TITRE

Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques

Applications en assainissement routier

JURY

Rapporteurs :	M ^{me} Marie-Odile SIMONNOT	Professeur, Institut national polytechnique de Lorraine
	M. Michel BAUDU	Professeur, Université de Limoges
Examineurs :	M ^{me} Cécile DELOLME	Ingénieur divisionnaire des TPE (HDR), École nationale des travaux publics de l'État
	M. Patrick LEGENTILHOMME	Professeur, IUT de St Nazaire, Université de Nantes, président du jury
	M. Pierre LE CLOIREC	Professeur, École des mines de Nantes, directeur de thèse
	M. Michel LEGRET	Directeur de recherche, Laboratoire central des ponts et chaussées, co-directeur de thèse
Invité :	M ^{me} Béatrice BÉCHET	Chargée de recherche, Laboratoire central des ponts et chaussées, conseillère d'étude

Directeur de thèse :	Pr. Pierre LE-CLOIREC
Laboratoire :	GÉPEA-UMR CNRS 6144 École des mines de Nantes, 4 rue Kastler, BP 20722, 44307 Nantes CEDEX 3
Directeur de thèse :	Dr. Michel LEGRET
Laboratoire :	Division eau et environnement Laboratoire central des ponts et chaussées, route de Bouaye, BP 4129, Bouguenais CEDEX

N° ED 0367 – 226

© *Bertrand DURIN.*

Université de Nantes, GÉPEA-UMR CNRS 6144.

<http://gepea.univ-nantes.fr/>

Division eau et environnement,

Laboratoire central des ponts et chaussées (LCPC), Bouguenais, France.

http://www.lcpc.fr/fr/presentation/organigramme/div_eau/index.php

Tous droits réservés.

« L'EAU est la chose la plus nécessaire à l'entretien de la vie, mais il est aisé de la corrompre... Car pour la terre, le soleil, les vents, ils ne sont pas sujets à être empoisonnés, ni détournés, ni dérobés, tandis que tout cela peut arriver à l'eau, qui, pour cette raison, a besoin que la loi vienne à son secours. »

Platon, *Les lois*, Livre VIII, 400 av. J.-C.

« L'EAU n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel. »

Directive du parlement européen et du conseil de l'union européenne,
2000/60/CE, 23 octobre 2000

Production scientifique

Conférences

- B. DURIN, B. BÉCHET ET M. LEGRET,
« Spatial and granulometric distribution of trace metals in the sediment of a retention pond basin receiving highway runoff »,
Dans *EGU*, Nice, France, 2004a.
- B. DURIN, B. BÉCHET ET M. LEGRET,
« Mobilisation of heavy metals from a retention pond sediment »,
Dans *Novatech*, vol. 2, p. 1277–1284, Lyon, France, 2004b.
- B. DURIN, B. BÉCHET ET M. LEGRET,
« Colloid-mediated release of heavy metals from a retention-infiltration pond sediment »,
Dans *8th ICOBTE*, Adelaide, Australia, 2005a.
- B. DURIN, B. BÉCHET, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,
« Colloidal speciation of heavy metals in runoff and interstitial waters of a retention/infiltration pond »,
Dans *10th ICUD*, Copenhagen, Denmark, 2005b.
- B. DURIN, B. BÉCHET, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,
« Organic matter-mediated release of heavy metals from a contaminated retention pond sediment »,
Dans *INTERURBAN II “Water and Organic matter in Anthropogenic Soils: Dynamics and Processes”*, Berlin, 2006.

B. DURIN, P. LE COUSTOMER, B. STOLPE, B. BÉCHET, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,

« Colloidal characterisation of leachate from a contaminated retention pond sediment column »,

Dans *4th Conference interfaces against pollution*, Granada, Spain, 2006.

Séminaires

B. DURIN,

« Infiltration / retention urban pond : role of bacteria and heavy metals colloidal transport »,

Dans *World Wide Workshop for Young Environmental Scientists*, Val-de-Marne, France, Cereve, 2003.

B. DURIN,

Étude des mécanismes du transfert colloïdal des éléments traces en milieu routier : cas de trois métaux lourds dans un bassin d'infiltration des eaux pluviales,

Dans *Revue Française de Génie Civil*, vol. 8, p. 110, Lavoisier, Paris, 2004a.

B. DURIN,

« Étude des mécanismes du transfert colloïdal des éléments traces dans un bassin d'infiltration des eaux pluviales »,

Dans *Doctoriales des Pays de la Loire*, La Roche-sur-Yon, Université de Nantes, 2004b.

Reuves à comité de lecture

C. DELOLME, J.-P. BEDELL, B. DURIN, D. CINIER, C. DILLENNE ET M. GHIDINI,

« Description of the microbial compartment at the surface of a stormwater infiltration basin in an urban area »,

The Science of the Total Environment, Soumis.

B. DURIN, B. BÉCHET, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,

« Mobilisation par changement de salinité des métaux lourds d'un sédiment de bassin d'infiltration »,

La Houille Blanche, vol. 5, 2005c.

B. DURIN, B. BÉCHET, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,
« Colloid-mediated release of heavy metals from contaminated retention
pond sediments »,
Water Resources Research, Soumis.

Autres

B. DURIN,
*Relation existant entre la mesure de la respiration microbienne et la qualité du
sol d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales*,
Rapport de diplôme d'étude approfondie, Université Claude Bernard, Lyon,
2002.

Sommaire

Production scientifique	i
Sommaire	v
Glossaire	ix
I Présentation et résultats	1
1 Introduction générale	3
<hr/>	
1.1 Contexte	4
1.2 Objectif du travail	9
1.3 Plan du mémoire	11
2 Contexte scientifique	13
<hr/>	
2.1 Eaux de ruissellement	15
2.2 Particules colloïdales des sols	21
2.3 Rôle des colloïdes dans la mobilisation des métaux traces	38

3	Matériels et méthodes	55
<hr/>		
3.1	Site expérimental de Cheviré	57
3.2	Étude de la mobilisation des métaux traces à partir du sédiment . .	71
3.3	Méthodes d'analyse et de caractérisation	80
3.4	Outils d'analyse	92
4	Approche géochimique d'un bassin de rétention-infiltration	95
<hr/>		
4.1	Caractérisation des eaux du bassin	97
4.2	Caractérisation du sédiment et du sol sous-jacent	125
4.3	Conclusion du chapitre	145
5	Simulation hydrogéochimique d'un bassin d'infiltration	147
<hr/>		
5.1	Distribution des temps de séjour	149
5.2	Choc de salinité	150
5.3	Cycles d'arrêt-reprise du flux	159
5.4	Caractérisation colloïdale des éluats	169
5.5	Conclusion du chapitre	203
6	Conclusion générale et perspectives	205
<hr/>		
6.1	Rappels des objectifs et principaux résultats	206
6.2	Recommandations méthodologiques relatives à ce travail	208
6.3	Développement et perspectives	209
	Liste des figures	211
	Liste des tableaux	219
	Index	223

Remerciements	225
Bibliographie	227
II Annexes	271
A Quelques rappels mathématiques et compléments théoriques	275
<hr/>	
A.1 Équation de Poisson-Boltzmann	276
A.2 Équation de Gouy-Chapman	279
A.3 Modèles de double couche	283
B Résultats complémentaires d'ACP	287
<hr/>	
B.1 Fraction dissoute	287
B.2 Total	289
C Compléments sur les techniques analytiques	291
<hr/>	
C.1 Techniques spectroscopiques	291
C.2 XPS-ESCA	294
C.3 Résultats complémentaires	299
D Calcul de la vitesse d'infiltration	303
<hr/>	
E Prélèvement automatisé	305
<hr/>	
E.1 Présentation	305
E.2 Fonctionnement	306
E.3 Configuration du préleveur	308

F	Protocoles détaillés	311
<hr/>		
F.1	Matériel de terrain : routine	311
F.2	Filtration-Ultrafiltration	312
F.3	Notion de seuil de coupure	316
G	Détails des propriétés de l'Äktaprime	319
<hr/>		
H	Calcul de la répartition des particules	323
<hr/>		
I	Tableaux complémentaires	327
<hr/>		
J	Rapports CHES	335
<hr/>		
J.1	GC1	335
J.2	GC2	341
J.3	GC3	348
J.4	Eau de ruissellement (été)	353
J.5	Eau de ruissellement (hiver)	359
J.6	Eau de surface	364
J.7	Eau interstitielle (printemps)	368
J.8	Eau interstitielle (été)	372

Glossaire

κ C'est l'inverse de la longueur de Debye λ_D , qui correspond au paramètre définissant l'épaisseur de la double couche ou plus exactement de la couche diffuse. Le détail du calcul et de l'expression est fournie au paragraphe

[A.1.4](#)

ϵ_0 La permittivité du vide; $\epsilon_0 = 8,854\,187\,817 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ($\text{m}^{-3}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^4.\text{A}^2$)

Å Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

ACP Analyse en composantes principales

AF Acides fulviques

AGLAE Association générale des laboratoires d'analyse de l'environnement

AH Acides humiques

ANOVA *Analyse of variance*, analyse de la variance

ASR *Aquifer storage and recovery*, technique consistant à injecter l'eau pluviale dans le sol en hiver, pour pouvoir la pomper en été

atm Il s'agit d'une unité représentant la pression exercée par l'atmosphère.
 $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)

BCR Bureau communautaire de référence

CHESS Il s'agit de l'acronyme de *chemical equilibrium of species and surfaces*. CHESS est un code géochimique, une présentation plus précise est fournie au paragraphe [3.4](#)

CNTP Conditions normales de température et de pression: 25 °C ($298,15 \text{ K}$), $1013,25 \text{ hPa}$ ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$)

Colloïde Ensemble particulaire présentant dans une direction au moins une taille comprise entre 1 nm et $1 \text{ }\mu\text{m}$. Cette notion sera plus largement développée au paragraphe [2.2](#)

COT Carbone organique total, se mesure généralement en mg.L^{-1} ou mg.kg^{-1}

CQI Contrôle qualité interne

Da Dalton, unité de masse atomique, c'est à dire un douzième de la masse d'un atome de ^{12}C , soit $1,66056 \times 10^{-24}$ g environ.

DEAS Diffraction électronique à aire sélectionnée

DLS *Dynamic light scattering*, il s'agit d'une technique s'appuyant sur les propriétés de diffraction et de diffusion des ondes électromagnétiques permettant d'avoir accès à la taille, de 2 à 500 nm, et la masse molaire des macromolécules (dans certaines conditions...)

DIVO Théorie développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

DO Densité optique. On la mesure en unité d'absorbance, *Absorbance unit*, Au

DRX Diffraction des rayons X

DTS Distribution des temps de séjour

e La charge élémentaire ; $e = 1,60217646 \times 10^{-19}$ C (s.A)

EDS *Energy dispersive spectroscopy*, spectroscopie à dispersion d'énergie

F La constante de Faraday ; $F = N_A \times e = 96485,3415$ C.mol $^{-1}$ (s.A.mol $^{-1}$)

FCC Fond clair contrasté

FFF *Field flow fractionation*, fractionnement par flux et champ, le principe est décrit au paragraphe 2.2.3.2 page 28

GC/MS *Gas Chromatography / Mass Spectroscopy*, chromatographie gazeuse couplée à de la spectroscopie de masse

h Constante de Planck ; $h = 6,626068 \times 10^{-34}$ m 2 .kg.s $^{-1}$

HAP Hydrocarbure aromatique polycyclique

HcT Hydrocarbures totaux

HPLC *High performance liquid chromatography*, chromatographie liquide à haute performance, CLHP

ICP-AES *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, spectrométrie d'émission atomique avec source plasma à couplage inductif

ICP-MS *Inductively coupled plasma mass spectroscopy*, spectrométrie de masse avec source plasma à couplage inductif

IRTF Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

k_B Constante de Boltzmann ; $k_B = 1,3806505(24) \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$ (m 2 .kg.s $^{-2}$.K $^{-1}$)

LCPC Laboratoire central des ponts et chaussées

LZT Lysimètre zéro-Tension : les lysimètres zéro-tension sont des outils destinés à collecter l'eau circulant dans le sol sous l'action de la gravité ; *Zero-tension lysimeter (ZTL)*

M C'est l'unité de la molarité. $1 \text{ M} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

MALLS *Multi angle laser light scattering*, la méthode consiste à enregistrer la diffusion à plusieurs grands angles et à extrapoler à angle nul pour obtenir l'information sur la masse molaire. L'extrapolation à angle nul fournit aussi l'information sur le rayon de giration des macromolécules tout au long de la distribution et donc une information sur leur taille.

MEBE Microscope électronique à balayage environnemental, *ESEM, Environmental scanning electronic microscopy*

MES Matière en suspension

MET Microscope électronique à transmission, *STEM, Scanning transmission electronic microscopy*

N_A Nombre d'Avogadro ; $N_A = 6,022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

PCN Point de charge nulle, c'est le point de pH pour lequel la densité surfacique de charge est nulle, il se détermine par titrage potentiométrique

PCS *Photon correlation spectroscopy*, spectroscopie de corrélation de photons, voir DLS

PEH Plan externe de Helmholtz, plan défini comme étant le lieu des centres des ions non spécifiquement adsorbés au niveau de la couche de Stern

PH cf. PIH

PIE Point isoélectrique, il se détermine avec un zêtamètre : c'est la valeur du pH pour lequel le potentiel zêta est nul, c'est à dire que les espèces spécifiquement adsorbées à la surface de la particule neutralisent complètement la charge « intrinsèque » de la particule

PIH Plan interne de Helmholtz, plan défini comme étant le lieu des centres des ions spécifiquement adsorbés au niveau de la couche de Stern

R La constante des gaz parfaits ; $R = N_A \times k_B = 8,314\,510 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$

RST Réseau scientifique et technique ; il s'agit de l'ensemble des organismes d'études et de recherche placés sous la tutelle du ministère en charge de l'équipement : laboratoire central des ponts et chaussées, centre d'études techniques de l'équipement, centre d'études des tunnels, etc.

SÉQ-EAU Système d'évaluation de la qualité des eaux

SAA Spectroscopie d'absorption atomique

SDS Dodécylsulfate de sodium

Solution du sol Il s'agit de la solution aqueuse circulant ou non dans les pores de la matrice du sol, en d'autres termes, de l'eau interstitielle, eau de pore, etc.

Surface spécifique Surface totale par unité de masse de produit accessible aux atomes, molécules, ions, complexes ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

T La température du système, en Kelvin (K)

UF Ultrafiltration

V_p Volume poreux, $V_p = V \times \theta$, V étant le volume total et θ la porosité du milieu

XPS *X ray photo electron spectroscopy*, spectroscopie de photo-électron X

Première partie

Présentation et résultats

Introduction générale

Ce premier chapitre d'introduction a pour objectif de définir le contexte social et technique de l'étude. Concrètement, il s'agit de présenter la problématique de l'assainissement pluvial par l'intermédiaire des bassins d'infiltration des eaux de ruissellement et plus particulièrement en milieu routier. Nous ferons un rapide tour d'horizon des besoins réglementaires et opérationnels et des questions qui en découlent.

D'un point de vue théorique, nous nous intéresserons aux travaux qui ont pu être faits dans le domaine en dégagant les perspectives qui s'offrent alors. Enfin le plan de ce mémoire est présenté.

— Aujourd'hui nous recevons trois éducations différentes ou contraires : celles de nos pères, celles de nos maîtres, celle du monde. Ce qu'on nous dit dans la dernière renverse toutes les idées des premières —

Charles Louis de Secondat, baron de La Brède et de Montesquieu, De l'esprit des lois, 1748.

Contenu

1.1 Contexte	4
1.1.1 Loi sur l'eau et décrets sur l'assainissement pluvial . . .	4
1.1.2 Les bassins d'infiltration des eaux pluviales	5
1.1.3 Problématiques de gestion	6
1.1.3.1 Qualité des eaux à infiltrer	6
1.1.3.2 Entretien des bassins	7
1.1.3.3 Impact sur le milieu	7
1.2 Objectif du travail	9
1.3 Plan du mémoire	11
1.3.1 Rappels bibliographiques	11
1.3.2 Matériels et méthodes	11
1.3.3 Résultats	11
1.3.4 Conclusion	11

1.1 Contexte

1.1.1 Loi sur l'eau et décrets sur l'assainissement pluvial

La question de l'opportunité de revoir la « Loi sur l'eau » de 1992 s'est posée dès 2000 [François-Poncet, 2000]. Depuis plusieurs années, la dégradation des eaux de surface [Miquel, 2003] a conduit les responsables politiques à se pencher vers de nouvelles approches en considérant la qualité des rejets dans les milieux.

Par ailleurs, la demande sociale, même si elle n'est pas toujours clairement définie, va toujours vers une prise en compte plus grande des préoccupations environnementales. La préservation d'un cadre de vie sain et durable est une évidence et cette attitude joue un rôle de plus en plus tangible dans la prise de décision des acteurs publics.

Ce contexte a abouti à la refonte du Code de l'Environnement [Loi, 2004] qui stipule que les composantes de notre environnement font partie du patrimoine commun de la nation et que toutes les actions de préservation de l'environnement doivent s'appuyer sur quatre grands principes : précaution, action préventive et de correction, pollueur-payeur et participation du public.

Il s'agit là d'une première étape vers la considération de l'absolue nécessité d'établir un développement de nos sociétés en adéquation avec le milieu naturel. En d'autres termes, l'espèce humaine n'est qu'une espèce parmi d'autres et sa survie dépend de la préservation de sa niche écologique. Ces grands principes ont été énoncés dans la Charte de l'environnement [Parlement français, 2005] qui modifie la Constitution, inscrivant solennellement ces considérations dans la politique de la France.

Comme il n'est jamais trop tard pour bien faire, les recommandations de Platon [-400] ont donc été traduites par le législateur français qui a fixé au début des années soixante (du XX^e siècle...), un certain nombre de règles concernant les espaces et ressources communs. La gestion des eaux, au sens large du terme, en fait implicitement partie. Ainsi, tout maître d'ouvrage doit tenir compte, aujourd'hui, dans la réalisation de son infrastructure de l'impact qu'aura celle-ci sur la qualité des eaux. Ainsi, il doit mettre en place une structure qui ne perturbe pas de manière significative le milieu naturel récepteur.

En France, la nouvelle « Loi sur l'eau » devrait être discutée et votée dans le courant de l'année 2006, afin, entre autres, de se conformer aux dispositions prises par les instances européennes [Dir, 2000].

Ces directives amènent à considérer de nouveaux enjeux et de nouvelles technologies pour y faire face, les bassins d'infiltration ayant toute leur place dans la gestion des eaux pluviales [Boller, 2004].

1.1.2 Les bassins d'infiltration des eaux pluviales

La détermination des impacts des infrastructures de transport sur l'environnement est une des prérogatives du ministère en charge de l'Équipement. En septembre 2005, lors de journées techniques, le ministre a rappelé que le rôle de ce ministère est de préparer l'avenir et en ce sens d'avoir une connaissance fine des territoires et des risques qui y sont liés. Qu'il s'agisse d'un environnement urbanisé, ou rural, le ruissellement sur la chaussée génère des volumes d'effluents plus ou moins pollués [Baladès et coll., 1984 ; Falahi-Ardakani, 1984 ; Flores-Rodriguez, 1992] qu'il faut traiter. Même faiblement contaminés, les volumes à traiter sont souvent importants ce qui exclut un raccordement à un système classique de réseau [Chocat, 1997]. Depuis une trentaine d'années, les bassins de retenue des eaux pluviales sont devenus un moyen courant d'assainissement pour la collecte des flux d'eaux sur les surfaces imperméabilisées et pour diminuer les rejets directs de polluants dans les milieux naturels [Nightingale, 1974, 1987 ; Wigington Jr. et coll., 1983 ; Yousef et coll., 1990, 1994a]. C'est dans cette optique que sur les ouvrages autoroutiers neufs, la construction de bassins de rétention-infiltration des eaux de ruissellement de chaussée est devenue obligatoire. L'enjeu est alors d'assurer un fonctionnement correct de ces bassins pour que l'eau finalement rejetée dans le milieu naturel soit de qualité suffisante.

Les bassins sont souvent situés dans des zones où le sol¹ a été remanié, portant la trace des activités humaines [Fischer et coll., 2003 ; Graney et Eriksen, 2004]. Ainsi les propriétés (granulométrie, composition chimique, etc.) du substratum de ces bassins diffèrent de celles que l'on peut retrouver dans des sols naturels (prairie, forêt, etc.) ou agricoles [Mercier et coll., 2000] ce qui en fait *un objet d'étude particulier*. Ce sol récepteur doit répondre à des critères précis :

- être suffisamment perméable pour permettre l'infiltration ;
- permettre un écoulement de l'eau assez lent pour que l'épuration puisse se faire [Chocat, 1997] ;
- ne pas être trop proche de la zone saturée de la nappe phréatique.

1. La définition de « sol » est multiple que l'on se place du point de vue de l'historien, du pédologue, du technicien du génie civil, etc. Dans notre cas, on définira le sol comme étant le milieu récepteur des eaux pluviales [Martinelli, 1999].

1.1.3 Problématiques de gestion

Si Lind et Karro [1995] considèrent la technique d'infiltration des eaux de ruissellement comme «écologiquement adaptée» la question de l'efficacité reste posée. Il convient de vérifier que le fonctionnement du bassin est correct tant au niveau mécanique (infiltration, colmatage, etc.) que pour sa fonction de rétention des polluants dans le long terme.

1.1.3.1 Qualité des eaux à infiltrer

La qualité des eaux d'infiltration est très variable d'un événement pluvieux à l'autre (période de temps sec ou non), d'un bassin versant à l'autre (zone routière, industrielle, d'habitation, etc.) [Bardin et coll., 2001 ; Forster, 1990, 1999, 1996 ; Person et coll., 1993 ; Thevenot, 1992]. Ceci s'explique par le fait que les eaux de ruissellement se chargent d'abord au contact des polluants atmosphériques [Azimi et coll., 2003 ; Galloway et coll., 1982 ; Garnaud et coll., 1999 ; Pacyna, 1984] puis sur les surfaces imperméables rencontrant ainsi des types (organique, métallique) et des concentrations de polluants différents selon le lieu (FIG. 1.1) [Yuan et coll., 2001]. Les eaux pluviales peuvent ainsi véhiculer d'importantes quantités de polluants divers (métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, bactéries, éléments nutritifs) [Benfenati et coll., 1992], sous forme dissoute ou particulaire [Chebbo, 1992 ; Gosse, 1997 ; Gromaire-Mertz, 1998].

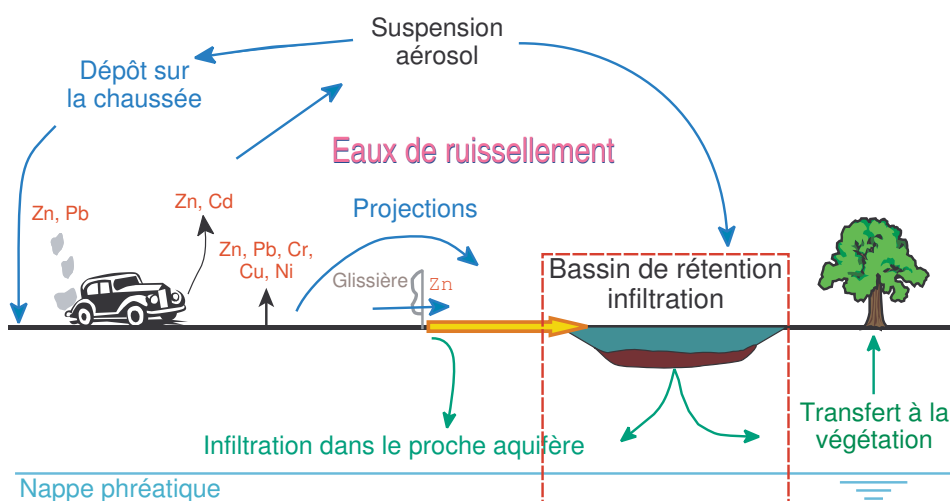


FIGURE 1.1 – Formation de la charge polluante des eaux de ruissellement.

1.1.3.2 Entretien des bassins

Plusieurs problèmes se posent quant à l'entretien des bassins sur le long terme en vue de conserver leurs propriétés hydrauliques. La principale préoccupation concerne le colmatage, les particules fines venant combler les pores du sol des bassins, obligeant à un travail d'excavation régulier [Dechesne, 2002]. Par ailleurs, les sédiments, riches en nutriments, sont des terrains propices au développement de la végétation parfois importante ce qui oblige là encore à une action de curage. Enfin le rôle épurateur doit être conservé car les modifications de la matrice peuvent engendrer une remobilisation des polluants [Pontier et coll., 2004].

1.1.3.3 Impact sur le milieu

À côté de la fonction de collecte et d'infiltration des flux d'eaux, l'objectif des bassins est également de retenir la charge polluante contenue dans les eaux de ruissellement et de la fixer afin que l'effluent qui quitte le bassin n'ait pas d'impact négatif sur le milieu naturel.

Deux questions sont alors à se poser :

- quelle est réellement l'efficacité du système ?
- que faire des sédiments pollués ?

L'efficacité du système semble avoir été démontrée [German, 2003] dans la mesure où après quelques dizaines de centimètres [Roesner, 1999], les concentrations en polluants dans les sols des bassins sont telles que les matériaux ne sont plus considérés comme pollués [Dechesne, 2002 ; Winiarski et coll., 2001]. Étant donné qu'en France aucune norme à ce jour ne permet d'estimer le degré de pollution d'un sol, on se référera à la « norme hollandaise » qui détermine un niveau « cible » et « d'intervention » pour chaque élément en fonction des caractéristiques du sol : pourcentage de particules inférieures à 2 μm (argiles) et le taux de matière organique [Baize, 1997 ; Spierenburg et Demanze, 1995].

Par ailleurs, les études menées au sein du RST² et notamment au LCPC montrent que la majeure partie de la pollution reste bien piégée dans les bassins. En effet le bilan de masse, bien que grossier, entre les apports — c'est-à-dire le produit du volume de ruissellement et de la concentration — et l'accumulation — c'est-à-dire le produit du volume de sédiment et de la concentration — tend à s'équilibrer [Durand, 2003 ; Pagotto, 1999].

2. Réseau scientifique et technique, cf. le glossaire.

Pourtant, les concentrations importantes en éléments traces dans les sédiments [Delmas-Gadras, 2000; Durand et coll., 2004b; Lee et coll., 1997; Yousef et coll., 1994a] attestent de leur contamination et amènent à s'interroger sur leur toxicité et dangerosité potentielle [Boxall et Maltby, 1995; Chenhall et coll., 1992] à diverses échelles de temps. La question sous jacente est la suivante : ***dans quelle mesure la pollution « fixée » sur ces sédiments peut elle être mobilisée ?***

Ces questions de possible mobilité des polluants et du devenir de ces matériaux ont été abordées par Durand [2003] qui définit par un schéma d'extraction séquentielle de type Tessier et coll. [1979], la spéciation des différents éléments et donc en particulier leur *biodisponibilité*.

Pour autant cette étude, comme d'autres [Yousef et coll., 1994b], ne prend pas en compte les aspects dynamiques que l'on trouve dans la matrice poreuse et ne fait intervenir que les espèces solubles ou solubilisables.

Or, dès la fin des années soixante, Champlin et Eichholz [1968] suggèrent que des polluants, en l'occurrence des radionucléïdes, pourraient être transportés sous une forme particulière dans un aquifère simulé. Aussi, depuis plusieurs années [Amrhein et coll., 1993; MacCarthy et Zachara, 1989], le rôle de la fraction colloïdale³ dans le transfert de polluants a été mis en avant et d'ailleurs Dechesne [2002]; Sutherland [2000]; Winiarski et coll. [2001] soulignent de la même façon le rôle potentiellement joué par les colloïdes dans le transfert des éléments traces dans des ouvrages d'infiltration des eaux de ruissellement ou des sols urbains.

3. Cette notion sera définie en détail au § 2.2.

1.2 Objectif du travail

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'ensemble des études menées au niveau français sur le fonctionnement et l'impact des bassins d'infiltration.

Dans ce contexte d'interrogation par rapport aux risques de transfert des polluants métalliques dans les sols des bassins, *le but de cette étude est de préciser le rôle de la fraction colloïdale.*

Si quantité de travaux ont été menés sur le transfert colloïdal, notamment dans le cadre de la recherche sur les conditions de conservation « stables » des éléments radioactifs [Castaing, 1991 ; De Windt et coll., 2004 ; Harmand, 1996 ; Kersting et coll., 1999 ; van der Lee et coll., 1993 ; Saunders et Toran, 1995 ; Smith et Degueldre, 1993], ils sont essentiellement axés sur des *milieux modèles* [Bergendahl et Grasso, 2000 ; Harmand, 1996 ; Roy et Dzombak, 1996]. L'originalité de cette étude est de composer avec un *matériau réel*, un sédiment issu de l'assainissement pluvial, en faisant un parallèle entre *terrain et conditions contrôlées*.

L'alternance des saisons et des périodes pluviales rythme le cours de l'année. C'est sans doute une constatation triviale, mais c'est ce qui engendre les principales variations des eaux de ruissellement tant sur le plan quantitatif que qualitatif et également ce qui va entraîner la mobilisation de fractions colloïdales dans le sédiment que les colloïdes soient générés dans le sédiment ou issus de l'infiltration des eaux de ruissellement. En effet, le salage hivernal provoque une augmentation de la salinité des eaux de ruissellement et *a priori* de celle des eaux d'infiltration. L'alternance des périodes de pluie et de temps sec modifie les conditions d'infiltration des eaux dans le bassin.

La démarche générale de l'étude a consisté à évaluer l'importance de la fraction colloïdale dans les transferts des polluants métalliques depuis la source, c'est-à-dire les eaux de ruissellement, jusqu'aux colloïdes présents dans les eaux interstitielles destinées à rejoindre l'aquifère.

La partie « terrain » concernera, d'une part les eaux et d'autre part le sédiment.

Eaux Le recueil des eaux sur le terrain a pour but de *déterminer le comportement de la fraction colloïdale vis-à-vis des métaux et si elle est présente dès son arrivée dans le bassin ou si elle est générée au sein du sédiment.* On procédera plutôt d'une manière macroscopique à travers une approche intégrée.

Sédiment On cherchera à *décrire la structure du sédiment* en fonction de la zone géographique (amont, milieu et aval), de la granulométrie et de l'épaisseur du sédiment, afin de mieux comprendre la répartition de la pollution et *estimer les conditions propices à la génération de particules colloïdales porteuses de contaminants métalliques.*

Dans les deux cas il s'agira de comparer avec les résultats obtenus sur des sites similaires et contrôler l'évolution temporelle du sédiment.

Certaines difficultés sont pourtant à prévoir, les conditions de sollicitation de l'ouvrage n'étant pas contrôlées. Ainsi, la qualité et la quantité des volumes d'effluents sera aléatoire, le rôle des cycles climatiques et biologiques non maîtrisé. C'est pourquoi il apparaît nécessaire de passer à des expériences de laboratoire pour étudier plus précisément l'impact des sollicitations physico-chimiques sur le relargage des métaux à partir du sédiment.

Sur un sédiment issu de l'assainissement routier, l'objectif des expériences conduites au laboratoire est :

1. *d'évaluer l'influence d'un choc de force ionique sur la mobilisation d'éléments traces métalliques sous forme colloïdale ;*
2. *d'estimer le rôle des cycles d'arrêt-reprise de l'infiltration sur la mobilisation des éléments traces métalliques.*

Puis d'apporter des éléments de caractérisation physico-chimique des phases colloïdales issues de la lixiviation d'une colonne de sédiment stimulée par un choc de force ionique.

1.3 Plan du mémoire

1.3.1 Rappels bibliographiques

Si cette introduction générale avait pour but de présenter le cadre de l'étude, ce chapitre a pour vocation d'inscrire ce travail dans un contexte scientifique. L'objectif est de fournir les éléments de base à la compréhension du travail expérimental conduit dans cette étude notamment au regard de la physico-chimie des colloïdes.

1.3.2 Matériels et méthodes

Pour nos expériences de terrain, nous avons choisi le site du bassin de Chevire car il est proche du laboratoire et bénéficie d'un suivi depuis sa mise en service. Par ailleurs des références sur des sites similaires de la région nous permettent d'avoir un regard critique sur nos résultats. Nous avons choisi de suivre les éléments majeurs et les cinq principaux métaux car leur concentration pour chacun d'entre eux, dépasse toujours ou ponctuellement les seuils admissibles tant en phase aqueuse que solide avec comme référence respectivement le seuil de potabilité et la valeur cible de la norme hollandaise. En fonction des expériences nous avons également mesuré le taux de carbone organique total. Ce chapitre décrit également le matériel, les outils et les protocoles utilisés dans cette étude.

1.3.3 Résultats

Cette partie, essentielle, se décompose en deux chapitres, l'un étant consacré aux résultats de terrain, l'autre à ceux obtenus lors des expériences de laboratoire.

1.3.4 Conclusion

Ce chapitre s'attache à fournir une *synthèse de nos résultats* en confrontant la partie terrain à la partie laboratoire ainsi que des *recommandations méthodologiques* et nos conclusions quant au rôle de la fraction colloïdale dans le transfert des éléments traces en milieu routier dans une perspective de *gestion des bassins d'infiltration des eaux pluviales*.

Contexte scientifique

Après les considérations générales décrites précédemment, on va ici se concentrer sur une revue du contexte scientifique dans lequel se situe ce travail. Trois parties composent ce chapitre.

La première traite de la problématique des *eaux de ruissellement* et plus particulièrement du rôle qu'elles jouent dans le transport de contaminants, notamment en milieu routier.

La seconde a pour but de mieux définir le *concept de colloïde*, de préciser leur origine en milieu naturel¹ et de lister les principales *méthodes de caractérisation* aujourd'hui employées.

Enfin, la troisième met en évidence la position particulière et centrale des *colloïdes dans les équilibres chimiques* en solution aqueuse et l'impact qu'ils peuvent avoir sur le transport des éléments traces.

— *L'expérience est la mémoire de beaucoup de choses.* —

Denis Diderot, Hobbisme, Article de l'Encyclopédie, Tome VIII, 1765.

1. Il faut ici comprendre naturel par opposition à synthétique ou contrôlé. Ainsi le colloïde pourra être considéré comme naturel même s'il est issu d'une activité anthropique.

Contenu

2.1 Eaux de ruissellement	15
2.1.1 Origine et nature des polluants	15
2.1.2 Caractérisation physique et chimique des eaux de ruissellement	18
2.1.2.1 Analyses globales	18
2.1.2.2 Rôle de la fraction colloïdale	19
2.2 Particules colloïdales des sols	21
2.2.1 Définitions	21
2.2.2 Origine et nature des particules colloïdales	22
2.2.3 Caractérisation et isolement des particules colloïdales	26
2.2.3.1 Tailles des colloïdes	26
2.2.3.1.1 Technique à source photonique	26
2.2.3.1.2 Techniques à source électronique	27
2.2.3.2 Séparation des colloïdes	28
2.2.4 Charges de surface et interactions entre métaux traces et colloïdes	29
2.2.4.1 Adsorption des ions lourds métalliques: modèles empiriques	30
2.2.4.1.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	31
2.2.4.1.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	32
2.2.4.2 Modèles semi-empiriques mécanistes	33
2.2.4.2.1 Potentiel zêta	33
2.2.4.2.2 Modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame	34
2.2.4.3 Mécanisme de sorption	36
2.2.4.4 Échange d'ions	37
2.3 Rôle des colloïdes dans la mobilisation des métaux traces	38
2.3.1 Ions métalliques en milieu aqueux	39
2.3.2 Processus physico-chimiques de mobilisation des colloïdes	41
2.3.2.1 Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)	41
2.3.2.2 Influence des paramètres	44
2.3.2.2.1 Constante de Hamaker	44
2.3.2.2.2 Influence de la force ionique	45
2.3.2.2.3 Influence du rayon des particules	45
2.3.2.2.4 Influence du potentiel de surface	46
2.3.3 Transport facilité des métaux traces par les colloïdes du milieu poreux	47
2.3.3.1 Mécanisme de mobilisation	51

2.3.3.1.1	Force ionique	51
2.3.3.1.2	Rôle du flux	51
2.3.3.2	Mécanisme d'élimination	52

2.1 Eaux de ruissellement

Les eaux de ruissellement se forment lorsque l'intensité de la pluie est supérieur à la capacité d'infiltration de la surface² sur laquelle elle tombe.

En milieu urbain et routier, les surfaces imperméables³ sont nombreuses, les coefficients d'imperméabilisation pouvant atteindre 70 %. La pluie, déjà chargée en diverses substances atmosphériques va « s'enrichir » des espèces chimiques rencontrées au sol.

2.1.1 Origine et nature des polluants

Le trafic routier, les infrastructures routières connexes⁴, leur construction, leur entretien et le maintien de la viabilité peuvent être la source de pollution des eaux de ruissellement. Différents types de pollution peuvent être à l'origine de nuisances en milieu routier et elles se classent en quatre grandes catégories [SÉTRA, 1995a,b] :

Pollution chronique Émission des véhicules, usure des pneus et des revêtements routiers [Gaber, 1993] ;

Pollution accidentelle Déversement de produits dangereux, fréquemment des hydrocarbures [Griffond, 1993] ;

Pollution saisonnière Salage hivernal [Choupas et coll., 1995] ;

Pollution temporaire Pollution en phase de travaux, les eaux de ruissellement sont fortement chargées en matières en suspension (MES) [SÉTRA, 1993].

Seules les pollutions de types saisonnier et chronique sont considérées dans cette étude.

2. Ce terme générique est volontairement choisi pour représenter les sols (agricoles, de pâture, etc.), la chaussée, les toitures, les trottoirs, etc.

3. L'imperméabilité est une vue de l'esprit, elle n'est jamais totale. Par abus, on désigne par imperméables les milieux ayant une perméabilité très faible, inférieure à 10^{-19} m².

4. Il s'agit là du mobilier urbain : panneaux de signalisation, glissières de sécurité, marquages, etc.

Au 1^{er} janvier 2004, la France métropolitaine compte 7 840 km d'auto-
routes concédées et 2 543 km autoroutes non concédées ainsi que 26 625 km de
routes nationales. Au 1^{er} janvier 2003, les routes départementales représentent
359 644 km et les voies communales 604 308 km.

Le réseau routier français comporte donc plus d'un million de kilomètres de
routes revêtues (1 000 960 km au 1^{er} janvier 2004).

D'après les données établies annuellement par le Ministère des trans-
ports [DAEI-SESP, 2005], le parc de véhicules usuels en 2004 est de l'ordre
de 35,834 millions (voitures particulières, véhicules utilitaires légers et lourds)
(+ 1,3 %), 559,9 milliards de kilomètres ont été parcourus en 2004 (+ 0,5 %) (76
sur autoroutes concédées (+ 2,6 %), 45 sur les autres autoroutes (+ 3,1 %), 96
sur les routes nationales (+ 1,1 %), et le reste (342) sur les autres voies (- 0,4 %))
avec une consommation moyenne de 7,9 L/100 km tous véhicules confondus
(- 0,2 %). La consommation de carburants est évaluée à 51,907 millions de m³
(*idem*) dont 36,402 (+ 2,2 %), soit 70 %, de gazole.

Ces données nous indiquent que la consommation globale de carburant
reste stable — donc les émissions d'aérosols aussi — et que le trafic s'accroît sur
les axes autoroutiers ou assimilés (2×2 voies). Les émissions sur les axes à voies
rapides (chaussées séparées) sont ainsi en progression.

L'estimation des flux de polluants liés au trafic routier est difficile en raison
de la complexité des différentes sources de pollution par les véhicules et du dé-
pôt des polluants dans un environnement ouvert soumis aux actions physiques
et chimiques atmosphériques (pluie, vent, air, lumière). Les principales sources
de pollution liée au trafic et à l'entretien des routes (réfection et viabilité) sont
les suivantes [Legret, 2001] :

- les aérosols (gaz) provenant de la combustion des carburants ;
- l'abrasion des pneus et des garnitures de freins ;
- la corrosion des véhicules ;
- l'usure du revêtement routier ;
- la corrosion des barrières de sécurité et du mobilier routier (panneaux de
signalisation).

Tous ces processus contribuent à l'émission vers l'environnement de divers
polluants : métaux lourds, particules, hydrocarbures (dont HAP), en quantité
très variable selon la source et les facteurs géographiques et environnementaux
[Azimi et coll., 2003 ; Davis et coll., 2001 ; Fernandez Espinosa et coll., 2002 ; Gar-
naud et coll., 1999 ; Sorme et Lagerkvist, 2002].

Face à la diversité des sources, des bilans sur site permettent d'évaluer de façon un peu plus globale les apports de polluants métalliques. Pagotto [1999] propose un bilan par kilomètre de route (12 000 véhicules/jour, 2×2 voies) pour cinq métaux (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) pour un an, entre 1997 et 1998 (TAB. 2.1).

TAB. 2.1 – Estimation des émissions polluantes en (g/km/an) [Pagotto, 1999].

	Véhicules			Infrastructures		Entretien	Total
	Pneumatiques	Garnitures de frein	Échappement et fluides	Chaussée	Glissières	Sel de déverglaçage	
Plomb	2,6	438	7227	0,01	2,0	8,5	7678
Zinc	3798	2462	48,6	1,5	978	1,3	7289
Cuivre	0,7	16080	19,9	1,4	0,2	3,4	16106
Cadmium	0,9	0,3	0,04	0,002	0,2	0,6	2,0
Chrome	0,2	18,4	1,5	4,3	-	-	24,4

Les émissions en plomb, issues principalement du carburant, sont en nette diminution depuis 1989, date à laquelle la teneur limite dans les essences est passée de 0,5 à 0,15 g.L⁻¹. Cette diminution est renforcée par l'usage obligatoire de carburant sans plomb (teneur limite ≤ 0,013 g.L⁻¹) à partir de 2000. Le plomb employé sous forme de dérivés alkylés comme antidétonant a été remplacé par du potassium. Durant la combustion, le plomb était relargué sous forme de sulfates ou carbonates insolubles, oxydes peu solubles ou halogénures très solubles comme le bromo-chlorure de plomb (BrPbCl). Cette diminution de teneur dans les carburants est également sensible pour les autres éléments traces comme le cuivre ou le zinc. Par ailleurs, la teneur en métaux a également décru fortement dans les sels de déverglaçage d'un facteur 8 pour le plomb et le zinc dans la période 1975-2000 [Delmas-Gadras, 2000].

Le zinc est très présent dans les huiles moteur et les lubrifiants comme antioxydant [Falahi-Ardakani, 1984], mais une part importante provient de la lixiviation des revêtements des glissières de sécurité galvanisées [Baladès et coll., 1984 ; Pagotto, 1999] jusqu'à 100 g.km⁻¹.

Les émissions en particules solides, HcT et HAP, sont estimées en 2003 au niveau national à respectivement 124 900 (dont 45,8 pour les particules de moins de 1 µm, 54,6 pour les particules de moins de 2,5 µm et 73,0 pour les particules de moins de 10 µm), 315 000, et 22 tonnes par an.

À partir de ces sources, les apports au milieu environnant vont être répartis dans trois phases :

- en phase gazeuse : aérosols, micro-gouttelettes contenant des HcT et des métaux lourds ;
- en phase liquide : huiles, carburants, sels ;

- en phase solide : particules provenant de l'usure des véhicules (pneus, garnitures de freins, corrosion), sur des particules minérales provenant des dépôts de matériaux fixés sur les véhicules, particules contenues dans les gaz d'échappement, particules déposées par voie aérienne et dégradation des barrières de sécurité, particules minérales.

2.1.2 Caractérisation physique et chimique des eaux de ruissellement

2.1.2.1 Analyses globales

De nombreuses études ont été menées depuis une vingtaine d'années afin de définir physiquement et chimiquement les eaux de ruissellement tant au niveau national [Barraud et coll., 2002 ; Colandini, 1997 ; Gromaire-Mertz et coll., 1999 ; Legret et Pagotto, 1999 ; Pagotto et coll., 2000] qu'international [Harrison et Wilson, 1985a, 1986, 1985b ; Hoffman et coll., 1984 ; Lee et Bang, 2000 ; Lord, 1987 ; Montrejaud-Vignoles et coll., 1996 ; Morrison et coll., 1990 ; Pitt et Field, 1977].

Il s'avère que l'ensemble des paramètres est très influencé par le trafic et par des variables liées aux conditions climatiques et géographiques des sites concernés.

Dans la région nantaise, une étude a été menée sur l'évaluation de la charge polluante des eaux de ruissellement sur le pont permettant à l'autoroute A11 de franchir l'Erdre [Pagotto, 1999]. Ce site a servi de référence pour le choix de certains paramètres expérimentaux du fait de sa proximité géographique et physique du site de Cheviré, lequel sera présenté en détail au paragraphe 3.1 page 57.

Une campagne de mesures a été réalisée entre mars 1995 et février 1996, sur une cinquantaine d'événements pluvieux. Les résultats sont fournis dans le tableau 2.2. Le pH des eaux varie peu et reste autour de la neutralité, mais la conductivité varie fortement entre l'été et l'hiver. L'utilisation des sels de déverglage influe sur cette valeur, sur la teneur en chlorure et la teneur en particules insolubles. Les concentrations les plus importantes en métaux lourds sont notées pour le zinc et le plomb, les teneurs en cadmium et cuivre sont faibles. Près de 39 % des concentrations en plomb sont supérieures à la valeur limite pour les eaux destinées à la consommation humaine ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$). Comme pour les MES, on observe une augmentation des concentrations en Pb, Cd et Zn pendant la période hivernale. La concentration moyenne en hydrocarbures totaux ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) est assez élevée et variable. La concentration en HAP est faible in-

TABLEAU 2.2 – Résultats des analyses des eaux de ruissellement de l'A11 à Nantes (1 an de mesure, 50 prélèvements) [Pagotto, 1999].

Paramètre	pH	Cond. $\mu\text{S.cm}^{-1}$	MES mg.L^{-1}	DCO $\text{mgO}_2\text{.L}^{-1}$	Cl mg.L^{-1}	Hc mg.L^{-1}	Pb $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cu $\mu\text{g.L}^{-1}$	Cd $\mu\text{g.L}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.L}^{-1}$
Moyenne	7,3	1356	71	103	388	1,2	58	45	1	356
Gamme	6,3-7,9	60-17620	16-267	21-507	2,7-6424	0,14-4,2	14-188	11-188	11-146	104-1544
Écart-type	0,27	3122	61	83	1197	0,94	44	27	0,86	288

férieure à 100 ng.L^{-1} sauf pour le fluoranthène et le benzo(3,4)pyrène présents à des concentrations supérieures à la limite de détection.

Les eaux de ruissellement en milieu routier constituent un vecteur de pollution tant organique que métallique. La variabilité est forte dépendant autant du lieu que de la saison. Les analyses sur les métaux traces sont effectuées généralement sur la phase dite dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$), quelques études fournissant également des valeurs dites totales.

2.1.2.2 Rôle de la fraction colloïdale

Très peu d'études formalisées sont axées sur la caractérisation colloïdale des eaux de ruissellement en milieu routier ou même urbain. Pourtant quelques résultats peuvent être mis en avant. Morrison et coll. [1990] indiquent que dans des eaux de système séparatif, le cadmium et le zinc sont plutôt sous forme soluble (ions libres ou complexes de petites tailles) alors que le plomb et le cuivre sont respectivement présents sous forme de colloïdes ferro-humiques et de complexes organiques ne présentant pas, directement, de toxicité majeure. Sansalone et coll. [1996] ont étudié des eaux de ruissellement issues d'autoroutes et montrent que Cd, Cu, Ni et Zn sont plutôt sous forme dissoute, Al et Fe sous forme particulaire, Cr ainsi que Pb ayant un comportement intermédiaire, ce résultat s'appuyant sur une séparation classique à $0,45 \mu\text{m}$. Dans une étude ultérieure, Sansalone et Glenn [2000] montrent, cette fois, que dans des eaux de ruissellement de type routier, la majorité des éléments traces, se trouvent sous forme dissoute, y compris le plomb, pourtant réputé plutôt insoluble. Grout et coll. [1999] révèlent que dans des eaux de ruissellement urbaines, la fraction colloïdale est prépondérante pour les majeurs (Al, Fe) et importante pour les éléments traces (Cr, Zn) avec des variations saisonnières marquées. Enfin, Tuccillo [2005] montre que dans des eaux de ruissellement routières, le cuivre et le zinc présentent un caractère colloïdal (70 % inférieur à $5 \mu\text{m}$), le plomb et le chrome présentent un comportement plutôt particulaire (majoritairement associés avec des particules de plus de $5 \mu\text{m}$), le fer, la silice et l'aluminium ont pour leur part un comportement intermédiaire (70 % associés à la fraction $0,45\text{-}5 \mu\text{m}$).

On constate donc que la répartition des éléments traces dans les eaux de ruissellement en milieu routier entre les fractions dissoutes, colloïdales et particulaires, ainsi que les coupures par taille délimitant ces fractions sont très variables d'une étude à l'autre. Le rôle de la fraction colloïdale et sa définition pour les eaux de ruissellement reste donc à préciser.

2.2 Particules colloïdales des sols

Après avoir présenté le contexte, il convient de définir plus précisément l'objet d'étude. On commencera par une définition, puis seront présentés l'origine et les sources de formation des particules colloïdales, les modèles d'interaction entre métaux traces et particules colloïdales et enfin, les méthodes d'isolement et de caractérisation.

2.2.1 Définitions

Une définition des colloïdes consiste à les présenter comme une substance constituée de fines particules portant chacune une charge électrique de même signe en suspension dans un milieu ne traversant pas les ultrafiltres et réfléchissant les rayons lumineux quand le milieu de suspension est liquide. L'étymologie du terme remonte à 1845 en médecine sous la forme « *cancer colloïde* ». Cependant en terme chimique, la paternité en revient à l'écosais Thomas Graham en 1861 qui forme le mot à partir du grec *kolla* « *κολλα* » (colle) et *eidos* « *ειδος* » (forme) [Roux, 2000]. L'anglais « *colloid* » étant antérieurement attesté comme terme de médecine (1847-1849), la chronologie des attestations laisse plutôt supposer que Graham a précisé ce terme mais n'en est pas le créateur [Atilf, 2002]. Graham distingue les solutions colloïdales des solutions moléculaires par leur différence de vitesse de diffusion à travers une membrane poreuse [Harmand, 1996].

Les colloïdes ou « solutions » colloïdales, sont des mélanges (liquide, gel) qui contiennent, en suspension, des particules. Ces particules, ou objets colloïdaux, ont une taille supérieure aux molécules qui les constituent (taille supramoléculaire) mais suffisamment petite pour que le mélange demeure homogène.

Un consensus assez large [Hayes et Bolt, 1991 ; Kaplan et coll., 1997 ; Kretzschmar et coll., 1999 ; Mills et coll., 1991], repris par l'International Union for Pure and Applied Chemistry, IUPAC, s'est formé autour de la définition selon laquelle un colloïde est une particule, molécule ou édifice polymoléculaires, ayant dans au moins une direction, une dimension comprise entre 10^{-9} m et 10^{-6} m (entre 1 nm et 1 μ m). La définition peut être étendue à 5 μ m [Citeau, 2004] et même 10 μ m [Baumann et coll., 2002] suivant la technique de séparation utilisée.

On considère donc ici les colloïdes à partir d'une notion de taille [MacCarthy et Zachara, 1989] ce qui est une conception arbitraire. Il est également possible de les classer selon leur poids ou selon le nombre d'atomes les constituant par

exemple. Ce sont également des entités assez petites pour ne pas sédimenter dans un laps de temps assez long (TAB. 2.3) [Buffle et coll., 1998], c'est-à-dire que l'influence des forces de gravitation est négligeable devant celle du mouvement Brownien (leur vitesse de sédimentation est inférieure à 10^{-2} cm.s⁻¹ [Sigg et coll., 2000]). Enfin, leurs propriétés chimiques sont parfois invoquées pour les définir (hydrophobie, hydrophilie, etc.) [Marechal, 1996].

Les colloïdes se trouvent positionnés entre deux classes de matériaux, entre les espèces constituées de quelques atomes (petites molécules, ions) et les macromolécules polyatomiques. Ils possèdent ainsi les caractéristiques des deux classes

TABLEAU 2.3 – Temps de décantation.

Diamètre du colloïde		Temps de décantation pour 1 m d'eau à 20 °C
en mm	en micron	
10^{-4}	0,100	2 ans
10^{-5}	0,010	20 ans
10^{-6}	0,001	200 ans

d'espèces. La figure 2.1 présente le positionnement d'un certain nombre d'espèces que l'on peut rencontrer en milieu naturel et le tableau 2.3 le temps théorique de décantation en fonction de la taille des colloïdes. On constate donc que la gravité n'est pas un paramètre influent pour ce type de matériau.

2.2.2 Origine et nature des particules colloïdales

Les colloïdes naturels sont rencontrés dans beaucoup de situations et en forte concentration ($> 10^6$ particules cm⁻³ [Stumm et Morgan, 1995]; jusqu'à 100 mg.L⁻¹ [Ryan et Elimelech, 1996]): eaux douces de surface, eaux souterraines, mers et océans, ainsi que dans les eaux interstitielles des sédiments. McCarthy et Degueudre [1993], Filella et Buffle [1993] concluent même à l'ubiquité des colloïdes dans les eaux superficielles et souterraines.

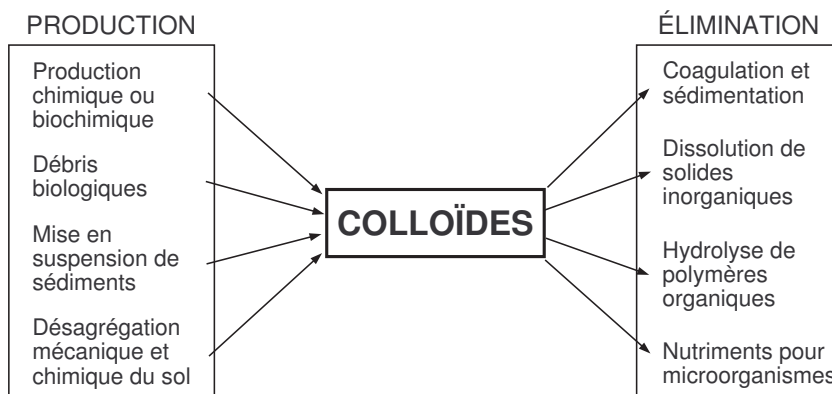


FIGURE 2.2 – Origine des colloïdes dans la solution du sol (adapté d'après Buffle et Leppard [1995a]).

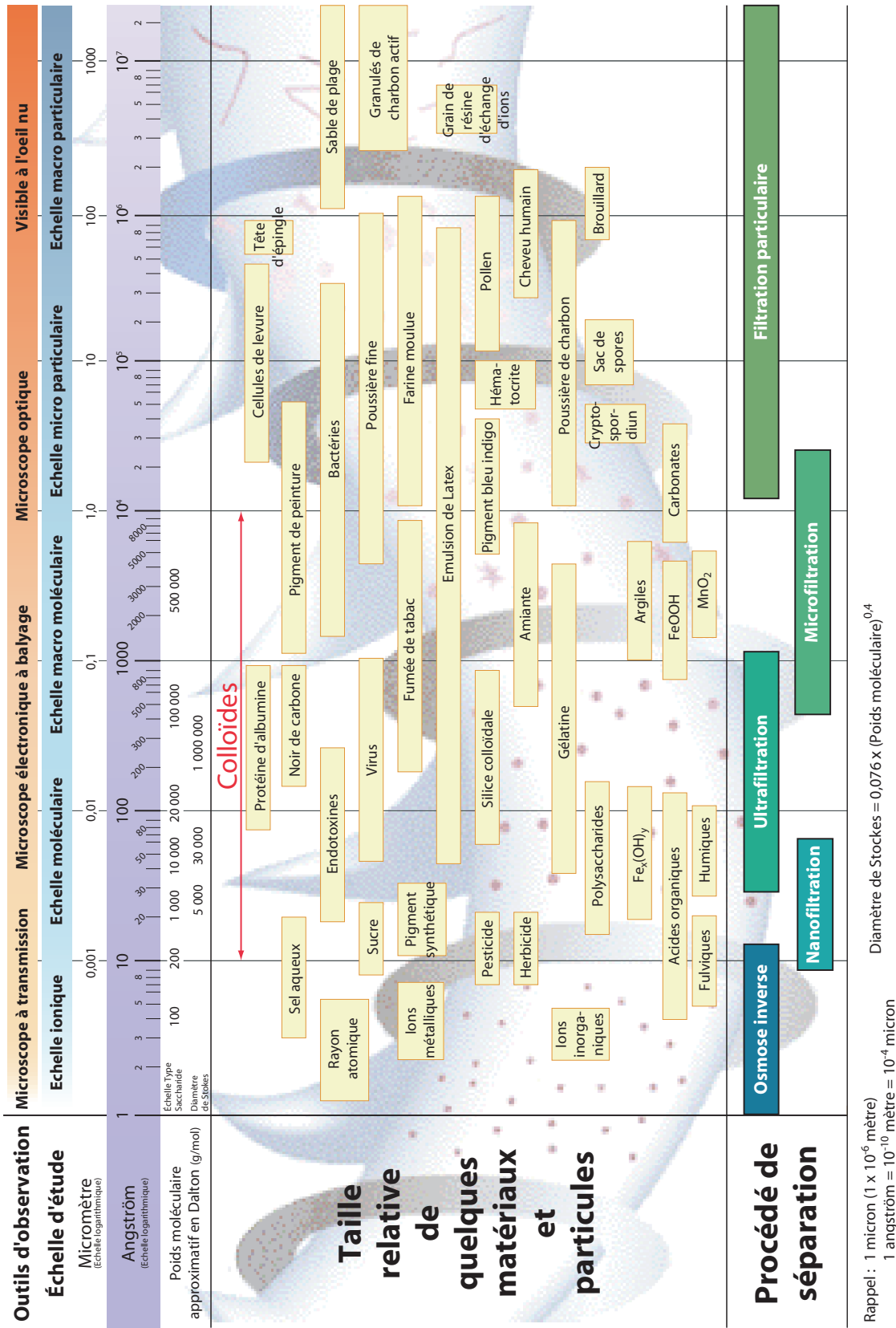


FIGURE 2.1 – Taille relative de quelques matériaux et particules (adaptée d'après Buffle et coll. [1992]; Osmonics [1996]; Sigg et coll. [2000]; TIA [2005]).

La génération de colloïdes dans la solution du sol est due à deux principaux phénomènes [Kretzschmar et coll., 1999; Ryan et Elimelech, 1996], illustrée sur la figure 2.2 :

Mobilisation des particules colloïdales existantes Il s'agit là de particules provenant de l'altération de la roche mère, des biocolloïdes (bactéries), macromolécules organique (AH, AF), mise en solution de particules de sol suite à la dissolution de la matrice, etc.

Précipitation *in situ* de phase en sursaturation On trouve ici, les espèces formées par la modification des conditions physico-chimiques de la solution du sol (oxyhydroxydes de fer, etc.), formation de complexe argilo-humique.

Les tableaux 2.4 et 2.5 présentent les caractéristiques des principaux colloïdes que l'on peut « naturellement » rencontrer dans les eaux et sols.

TABLEAU 2.4 – *Caractéristiques des principaux colloïdes inorganiques d'après Buffle et coll. [1998].*

Nature du solide	pH _{PCN}	Densité de site ^a (nm ⁻²)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
am-SiO ₂	3,0–3,5	4,5–12	40–260
am-FeOOH	7,9–8,1	0,1–0,9 mol par mol de Fe	160–700
am-Al ₂ O ₃	≈ 9,4 ^b	2–12	
am-MnO ₂	≈ 2,3	6–20	260
allophanes		0,4–1,2	500–700
kaolinite	3,3–4,6 ^c	0,6–3,6	10–20
chlorite		0,6–2,4	92–97
illite		0,9–2,7	90–130
smectites	≤ 2,5 ^c	0,5–1,0	750–800
vermiculites		0,9–1,6	750–800

^aLa densité de site correspond au maximum de densité de charges négatives pour pH ≫ pH_{PCN}.

^bSigg et coll. [2000] donnent 9,1 pour α-Al₂O₃.

^cValeur au point isoélectrique (PIE) et non au point de charge nulle pH_{PCN}.

La nature des colloïdes présents dans les solutions naturelles est donc variée et complexe, ce qui induit des comportements multiples. Par ailleurs, dans nos matrices, on trouvera des polymères organiques de type hydrocarbures qui n'ont pas été listés ici.

TABLEAU 2.5 – *Caractéristiques des principaux colloïdes organiques d'après Buffle et coll. [1998].*

Nature	Masse Molaire (Da)	Dimensions (nm)	Structure supramoléculaire	Charge électrique pour les sites totalement dissociés (meq.g ⁻¹)	Temps moyen de dégradation
Biopolymères rigides					
Mucopolysaccharides	10 ⁴ → 10 ⁵	Épaisseur : 1-3	Structure fibreuse construite sur une double ou triple hélice	Minimum (en module) : 0	Quelques mois pour les eaux de surfaces
Peptidoglycane		Longueur : 100-1000	Parfois des spires ou des gels dépendant de la nature du cation, du pH, ou de la force ionique	Typiquement : -0,35 à -0,83	Plusieurs siècles pour les eaux profondes
Hémicellulose				Maximum (en module) : -6	
Composés peptiques (pa- rois cellulaire + produit ex- tracellulaire)					
Composés fulviques dérivés des sols					
Fraction fulvique issue du lessivage d'un sol	500-5000	Rayon de Stokes = 0,4-1,4 (pH 1-10)	Sphéroïdes, agrégats de sphéroïdes, occasionnellement des gels	-6 à -11	Environ 450 ans dans les sols
	Typiquement : moyen 1000	Rayon de giration = 0,5-1,4 suivant les échantillons			
Biopolymères flexibles					
Matière organique (AROM) (recombinaison d'acides aminés, sucres, etc.)	500-800		Flexibles	-2,1 à -5,5	De 10 à 7000 ans
Polysaccharides de réserve (ATP contenu dans les cellules)			Flexibles		Quelques heures au plus quelques jours
Protéines	Parfois 10 ⁴		Flexibles		Quelques jours au plus quelques semaines

2.2.3 Caractérisation et isolement des particules colloïdales

2.2.3.1 Tailles des colloïdes

2.2.3.1.1 Technique à source photonique

Les particules colloïdales sont, comme on l'a écrit, définies comme appartenant à la frange 1 nm–1 μ m, aussi, on se trouve à la limite des possibilités offertes par la granulométrie laser classique.

Dès que le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde, la technique de diffraction laser doit céder la place à la spectrométrie par corrélation de photons. Pour des particules de taille proche de la longueur d'onde utilisée, la théorie de [Mie \[1908\]](#), qui correspond à une solution exacte des équations de Maxwell reliant l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière, devient nécessaire. En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, mais aussi réfléchi et diffusée. Ainsi le faisceau laser traversant la cellule d'analyse va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice de la phase continue. Ce changement d'indice va créer une réfraction du faisceau laser. Cette partie réfractée de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Le faisceau lumineux va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation [[Ferréol, 2005](#)].

On peut ainsi montrer que le profil d'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion présente des minima et des maxima qui dépendent de la taille des particules. Au moyen d'une détection angulaire de l'intensité diffusée, il est alors possible de connaître la distribution de la taille des particules dans la suspension analysée.

Cette technique est de plus en plus employée pour caractériser les solutions colloïdales [[Barringer et coll., 1984](#); [Borochoy et Peled, 1995](#); [Quirantes et coll., 1996](#)] qu'elles soient à dominante organique ou inorganique. [Alvarez-Puebla et Garrido \[2005\]](#) ont étudié les acides humiques gris avec cette technique et montrent que leur taille diminue avec l'augmentation du pH ce qui s'explique par l'ionisation des groupes phénoliques. [Jores et coll. \[2004\]](#) ont utilisé cette technique dans le cadre de l'étude des particules lipidiques nanométriques. [[Perret et coll., 1994](#)] mettent en évidence la faible contribution massique des particules colloïdales mais leur grande importance volumique dans l'eau du Rhône. [Gustafsson et coll. \[2000\]](#) ont mesuré en différents points d'une rivière, de l'amont vers l'aval, la distribution des particules colloïdales à base de

fer et de silice. Leurs résultats montrent que dans chaque échantillon on trouve une distribution bimodale. Un premier mode est commun de 40 à 120 nm, le second est dans une gamme de 200 à 400 nm pour les points situés en amont et dans une gamme de 200 à 600 voire 1000 nm pour les points situés en aval. La modification de la salinité le long du profil de mesure serait à l'origine de ces écarts.

2.2.3.1.2 Techniques à source électronique

Microscope à transmission Le microscope à transmission présente le grand avantage de permettre l'observation de structures très petites car la résolution est de l'ordre de l'Ångström. On a accès à la morphologie (image en deux dimensions) et l'utilisation de sondes autorise, au moins qualitativement, à identifier les éléments présents. Par ailleurs le DEAS permet d'étudier la structure de la particule et de déterminer s'il s'agit d'un cristal ou d'une espèce amorphe [Teodorescu et coll., 1997]. L'analyse nécessite de rendre conducteur l'échantillon qui ne peut excéder quelques nanomètres d'épaisseur, sans quoi les électrons ne pourraient traverser la structure. Les échantillons liquides peuvent être analysés après dépôt sur une grille, c'est ce protocole que l'on a suivi (cf. § 3.3.6.3), ou être coulés dans une résine qui sera ensuite découpée par une pointe en diamant. Par ailleurs, des techniques colorimétriques permettent de mettre en évidence la matière organique qui est naturellement peu dense aux électrons et donc difficilement observable par microscopie électronique. La coloration de Thiéry consiste à « densifier » les structures organiques par addition d'éléments denses comme Ag ou U. Les grains de taille nanométrique se lient de manière spécifique, aux groupes glycols des polysaccharides acides et neutres. Par combinaison de différents colorants, il est possible de différencier plusieurs types de matières organiques. L'outil, dans son ensemble est assez polyvalent est donc bien adapté pour l'étude des colloïdes [Citeau et coll., 2003 ; Jores et coll., 2004].

Microscope à force atomique Le microscope à force atomique (AFM) permet d'étudier la topographie des surfaces (minérales, organiques) avec une résolution de l'ordre du nanomètre et parfois plus dans les meilleurs cas. Cette faible résolution en fait un outil bien adapté à l'étude des colloïdes. Balnois et coll. [1999] ; Wilkinson et coll. [1999] l'ont employé pour examiner la morphologie des acides humiques et fulviques. Plaschke et coll. [1999] ont utilisé cette méthode pour une étude *in situ* des acides humiques colloïdaux à différents pH. Mais l'AFM convient aussi pour l'étude des minéraux [Chada et coll., 2005] et des argiles [Schlegel et coll., 1999].

D'après la géométrie en 3 dimensions des particules argileuses isolées, l'AFM permet également de déterminer leur surface spécifique théorique et présente l'avantage de ne nécessiter qu'une faible quantité d'échantillon par rapport à la technique classique de surface BET [Bickmore et coll., 2002].

2.2.3.2 Séparation des colloïdes

Différentes techniques existent pour isoler la matière colloïdale.

Évaporation rotative sous vide L'évaporation rotative sous vide conduit à la concentration de toutes les espèces dissoutes. La technique est limitée aux solutés non volatiles et nécessite d'utiliser de très larges volumes d'eau pour obtenir seulement quelques milligrammes de colloïde [Grimal, 2003].

Solvant Il s'agit d'une procédure qui sera utilisée pour l'extraction des composés organiques. C'est une technique très sélective pour certaines classes de composés tels que les hydrocarbures, les pesticides, ou les acides gras. Sa limitation réside principalement dans la lourdeur et la longueur du procédé qui reste peu efficace [Grimal, 2003].

Field flow fractionation Il s'agit d'une technique dont le schéma de principe est donné sur la figure 2.3. La suspension colloïdale est introduite dans un capillaire avec un certain débit. Puis le flux est arrêté et un champ perpendiculaire au flux, le plus souvent gravitaire (centrifugation), est appliqué. Parfois le champ perpendiculaire est un autre flux, on parle alors de *Cross field flow fractionation*. Les particules sont donc soumises aux forces de gravité, de viscosité, et aux phénomènes de diffusion. Or ces différentes actions n'ont pas la même intensité selon la taille des particules. Ainsi les forces de gravité seront prépondérantes pour les plus grosses particules et les phénomènes de diffusion prépondérants pour les particules les plus petites.

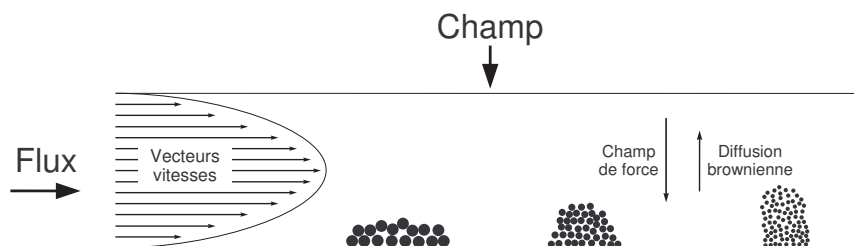


FIGURE 2.3 – Principe de la FFF.

À la reprise du débit, les particules les plus fines sortiront en premier puisqu'elles sont plus proches de l'axe du flux, là où le champ de vitesse est le plus intense. Couplé à un système d'analyse (ICP-MS, HPLC, MET, PCS, etc.), on peut alors avoir la répartition granulométrique des particules ainsi que leur identification et les phases (hydrocarbures, éléments traces, etc.) qui y sont associées [Amarasiriwardena et coll., 2001 ; Jores et coll., 2004 ; Kammer et Forstner, 1998 ; Ranville et coll., 2005]. Cette technique, assez délicate à mettre en œuvre est pourtant très performante et permet de trier des particules de 1 nm à 100 μm [Buffle et Leppard, 1995b].

Techniques membranaires : osmose inverse, dialyse et nano-ultrafiltration

Ces systèmes permettent de traiter de grands volumes d'effluent en un laps de temps relativement court ($\approx 1 \text{ L.h}^{-1}$) [Eyrolle et Charmasson, 2000]. Les méthodes de filtration telles que l'ultrafiltration (UF) peuvent être employées pour conjointement concentrer la matière colloïdale (rétentat) et en réaliser le fractionnement physique (filtrat). Ces techniques relativement faciles d'emploi souffrent des effets de concentration et polarisation en surface de la membrane avec la formation possible d'un gel [Buffle, 1988] et une modification de la porosité de la membrane [Gaucher et coll., 2002], Droppo et coll. [1995] soulignant une contamination possible de la membrane avec les métaux, des artéfacts dus aux protocoles employés et l'altération des structures du fait de la pression appliquée [Yuan et Zydney, 2000, 1999].

2.2.4 Charges de surface et interactions entre métaux traces et colloïdes

Les colloïdes sont caractérisés par une grande surface spécifique [Perret et coll., 1994] ce qui en fait des éléments très réactifs, sièges de nombreuses réactions de surface.

La charge de surface des colloïdes dépend de la valeur du point de charge nulle, ou point isoélectrique PIE⁵ [Sposito, 1989]. Le pH va donc jouer un rôle fondamental en gouvernant la densité des groupes fonctionnels déprotonés [Tombacz et coll., 2004]. Pour les colloïdes inorganiques type argile, la charge dépend également des substitutions isomorphiques dans les feuillets. La plupart du temps, pour des pH naturels (5-9), la charge de surface des colloïdes est négative sauf dans de rares cas de figures.

Par ailleurs, les structures colloïdales, contrairement à la phase dissoute

5. Point isoélectrique, cf. le glossaire.

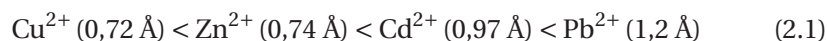
stable ou stabilisable par addition de réactifs chimiques (acide pour les métaux traces), sont en perpétuelle évolution. La stabilité des phases colloïdales est l'objet du paragraphe 2.3.2. L'obtention de résultats caractéristiques des conditions naturelles nécessite beaucoup de précautions, pas toujours aisées à respecter [Buffle et Leppard, 1995a]. On s'est efforcé dans cette étude de suivre les recommandations formulées par Buffle et Leppard [1995b], c'est-à-dire notamment de raccourcir au maximum le délai entre l'échantillonnage et l'analyse afin d'éviter que le mouvement brownien (10^{21} collisions par seconde en CNTP [Harmand, 1996]) ne conduise à la coagulation des particules et à leur sédimentation.

2.2.4.1 Adsorption des ions lourds métalliques : modèles empiriques

Il convient, en premier lieu, de rappeler ce que recouvre la notion d'*adsorption*. Le phénomène repose essentiellement sur la base de l'électroneutralité d'une solution. Ainsi une particule, chargée négativement en surface (par exemple) va chercher l'équilibre en attirant à elle des édifices chargés positivement.

Deux types d'interactions sont à distinguer :

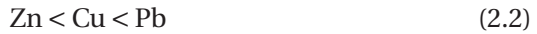
- soit l'espèce conserve sa sphère d'hydratation et l'interaction est purement électrostatique coulombienne ; on parle alors de *complexe de sphère externe, ou adsorption non spécifique* (FIG. 2.4) ou physisorption [Yong et coll., 1992] ou plus communément échange ionique. L'enthalpie d'adsorption est ici de l'ordre de 30 kJ.mol^{-1} . Plus la charge du cation est grande, et plus l'affinité est forte. À charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé. En effet, son rayon hydraté est lui d'autant plus petit du fait que le cation attire à lui les molécules d'eau avec plus d'intensité [Kaoser et coll., 2005], d'où⁶ :



- soit l'espèce perd sa sphère d'hydratation et l'interaction est de type ionique, covalente ou une combinaison des deux ; on parle alors de *complexe de sphère interne, ou adsorption spécifique* (FIG. 2.4) ou encore chimisorption. L'enthalpie d'adsorption est ici de l'ordre de 200 kJ.mol^{-1} . Plusieurs études montrent que les oxy-hydroxydes métalliques et les aluminosilicates amorphes sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les réactions d'adsorption spécifiques. Delmas-Gadras [2000] dans

6. Les valeurs entre parenthèses dans l'équation 2.1 correspondent au rayon non hydraté de l'espèce considérée.

sa synthèse bibliographique fait référence aux travaux de Alloway [1995]; Mason et coll. [1999]; Yong et coll. [1992] qui définissent l'ordre suivant d'affinité des métaux pour les oxydes :



Les oxydes de manganèse sont réputés pour leur grande sélectivité envers certains ions métalliques comme Pb^{2+} , Cu^{2+} ou Ni^{2+} . Le métal est retenu par coordination directe avec l'oxygène et l'accumulation du métal apparaît comme le résultat de la force de la liaison covalente formée avec le site de surface [McBride, 1989, dans [Delmas-Gadras, 2000]].

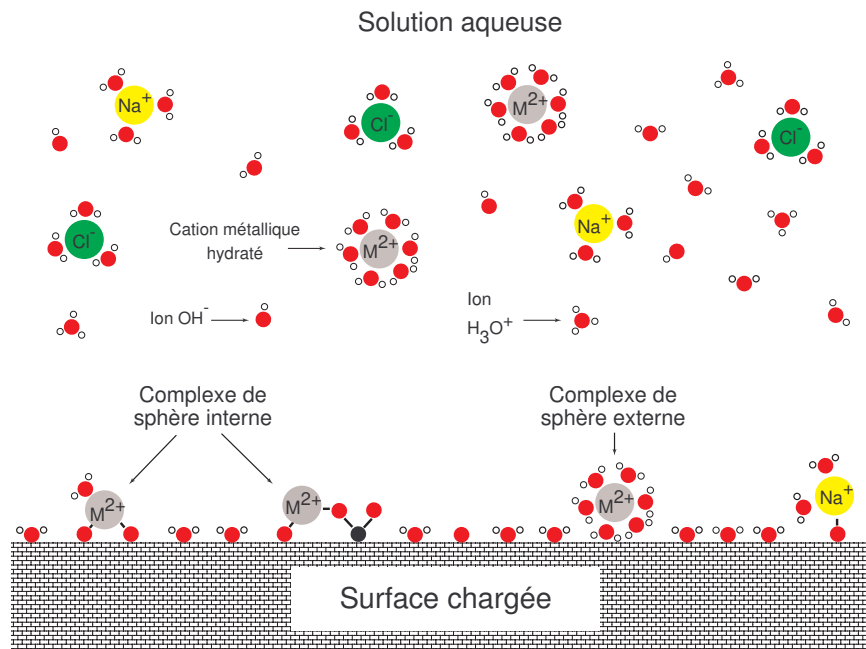


FIGURE 2.4 – Complexes de sphère interne et externe.

2.2.4.1.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme le plus couramment utilisé est celui de Langmuir et est appliqué à l'adsorption des métaux lourds sur les sols ou ses composés mobiles et immobiles. Dans l'hypothèse la plus simple pour l'adsorption, on admet que les sites d'adsorption, S, à la surface d'un corps solide (adsorbant) sont occupés par les espèces adsorbantes de la solution, A (adsorbat), avec une stœchiométrie 1:1 (site homogène, monocouche) de la manière suivante :



où S désigne les sites de surface de l'adsorbant, A l'adsorbat en solution et SA l'adsorbat présent à la surface, K_{ads} étant la constante d'équilibre de la réaction. Les concentrations de S et SA sont exprimées en moles par litre de solution, en moles par unité de masse de solide, en moles par unité de surface, ou en moles par moles de solide ; nous choisissons ici l'unité de mol.L^{-1} .

Lorsque les activités des espèces de surface S et SA sont proportionnelles à leurs concentrations, la loi d'action de masse à l'équilibre fournit [Sigg et coll., 2000] :

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Si on considère un nombre maximum de sites de surface, S_T , défini par :

$$S_T = [S] + [SA] \quad (2.5)$$

On obtient alors :

$$[SA] = S_T \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad (2.6)$$

On peut également introduire le coefficient de distribution K_d défini par $K_d = \frac{[SA]}{[A]}$ qui traduit la répartition de l'espèce entre sa forme soluble et sa forme adsorbée.

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert des hypothèses :

- un seul type de sites de surface ;
- un seul type d'adsorbant ;
- réaction instantanée et réversible ;
- pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Ces hypothèses sont trop fortes dans bien des cas de figure [Bouvet, 2005].

2.2.4.1.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

La relation empirique de type Freundlich est souvent utilisée pour restituer graphiquement les données d'adsorption empiriques dans une représentation en échelle logarithmique :

$$[SA] = C_f[A]^n \quad (2.7)$$

où C_f est appelé constante de Freundlich et où n représente le degré de non linéarité dans la relation liant [SA] à [A].

La littérature fournit des formes plus complexes dérivant de ces deux principaux isothermes. On peut citer les isothermes de Brunauer-Emmett-Teller ou Harkin-Jura [Hiemenz et Rajagopalan, 1997] que l'on ne développera pas ici.

Il est à noter que ces notions concernent surtout l'adsorption de polluants sur des surfaces « fixes ». En effet, contrairement à ce cas de figure, il y a relativement peu de travaux publiés concernant la sorption des polluants sur les colloïdes mobiles qui pourtant constituent un paramètre majeur dans le déplacement des polluants [MacGechan et Lewis, 2002]. Seules de récentes études apportent des informations : Citeau [2004] a cherché à caractériser les propriétés complexantes de colloïdes naturels de solution de sol et conclut à un comportement d'acides monoprotiques d'acidité faible ou très faible ; Muris [2004] a étudié l'adsorption du zinc sur un biofilm ayant colonisé un milieu poreux sableux modèle et montre que la réactivité, les caractéristiques morphologiques et la composition des bactéries lorsqu'elles sont liées à un support solide sont significativement différentes de celles qui sont sous forme planctonique. Elles ont alors une affinité d'autant plus importante pour les polluants infiltrés avec les eaux de ruissellement.

2.2.4.2 Modèles semi-empiriques mécanistes

Les modèles issus des isothermes d'adsorption ne prennent pas en considération les interactions électrostatiques entre les ions en solution et la surface chargée du solide comme c'est le cas pour la plupart des surfaces rencontrées dans les constituants du sol : argiles minérales, (hydr)oxydes métalliques, substances organiques, complexe argilo-humique, etc. L'adsorption définie comme une fonction du pH et de la force ionique est seulement décrite comme une compétition pour les sites d'adsorption. Ainsi les effets de la modification des propriétés électriques de la surface induites par l'adsorption d'ions chargés ne peuvent pas être pris en compte, ce qui justifie une autre approche.

Les modèles les plus utilisés pour décrire les interactions dans les régions proches de la surface sont le modèle à capacité constante, le modèle à double couche diffuse et le modèle à triple couche. La figure 2.5 donne une représentation formelle de la répartition des charges et introduit les principales notions.

2.2.4.2.1 Potentiel zêta : ζ

Lorsqu'un champ électrique \vec{E} est appliqué à une suspension contenant des particules chargées de charge q , celles-ci sont soumises à une force $\vec{F} = q\vec{E}$ et acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge q et de leur cortège

ionique, d'après la relation fondamentale de la dynamique. Au sein de la double couche, il existe alors un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions adsorbés spécifiquement à la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé *plan de cisaillement*, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. La valeur du potentiel au niveau de la séparation entre ces deux couches est le potentiel électro-cinétique ou potentiel zêta ζ (FIG. 2.5) qui peut être mesuré expérimentalement par électrophorèse [Chen et Flury, 2005]. On pourra trouver une description du principe dans Taverna et coll. [2003].

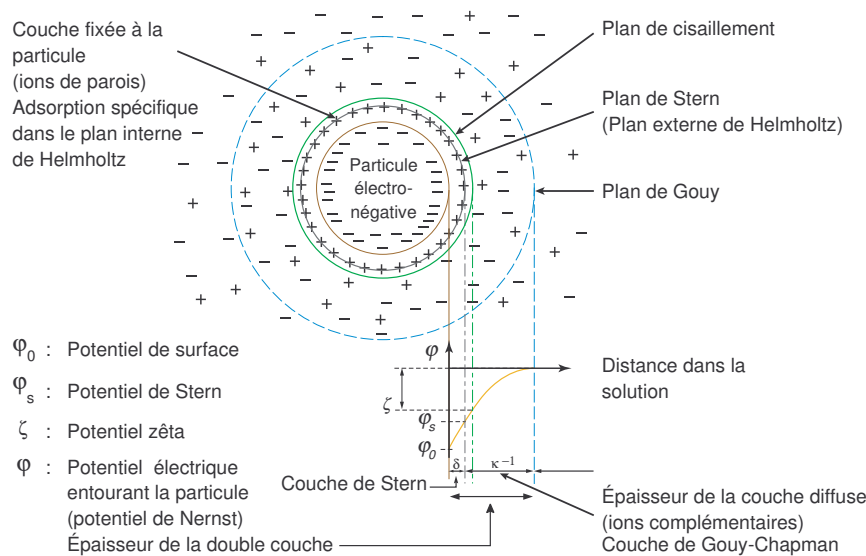


FIGURE 2.5 – Distribution des charges et du potentiel autour d'une particule chargée (adapté d'après Godart [2000]).

2.2.4.2.2 Modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame

Depuis Helmholtz en 1869, plusieurs types de modèles se sont succédés pour décrire la variation du potentiel au voisinage d'une surface chargée, à l'échelle moléculaire, plongée dans un électrolyte. Il s'agit des modèles d'Helmholtz, de Gouy-Chapman, de Gouy-Chapman-Stern, et de Gouy-Chapman-Stern-Grahame. Les trois premiers sont décrits en annexes au paragraphe A.3 page 283. Nous détaillons ici le dernier qui est le plus abouti.

Grahame a proposé un modèle structural de la double couche, qui devient triple, et qui reprend les concepts développés par ses prédécesseurs. Dans

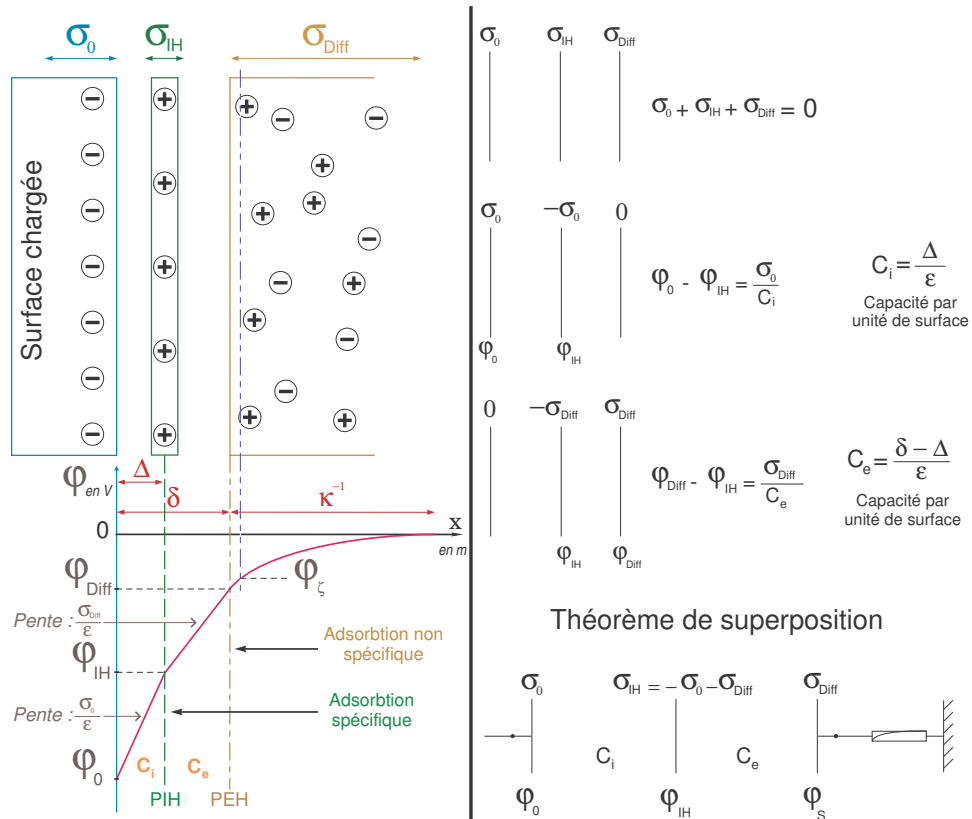


FIGURE 2.6 – Modèles de Gouy-Chapman-Stern-Grahame présentant la structure des charges et du potentiel dans la double couche.

ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est subdivisée en deux parties (FIG. 2.5) et (FIG. 2.6) :

- adsorption spécifique dans le plan interne de Helmholtz (PIH) ;
- adsorption non spécifique au PEH ;
- répartition dans la couche diffuse.

La quantification de la charge de surface dans les trois plans caractéristiques de la double couche permet une meilleure connaissance de l'interface solide/électrolyte. Il est important de différencier la charge de surface de la particule σ_0 qui est liée aux charges fixes de la particule et les charges de surface de la couche de Stern σ_{IH} dues à l'adsorption spécifique des ions qui interagissent avec les groupes de surface. Finalement, la charge de surface liée au plan de cisaillement (charge électrocinétique) σ_{Diff} est la partie de la charge de surface qui n'est pas compensée par les ions de la couche de Stern (FIG. 2.6).

Ainsi on obtient :

$$\sigma_0 = -(\sigma_{\text{IH}} + \sigma_{\text{Diff}}) \quad (2.8)$$

$$\sigma_0 = C_i (\varphi_0 - \varphi_{\text{IH}}) \quad (2.9)$$

$$\sigma_{\text{Diff}} = C_e (\varphi_{\text{Diff}} - \varphi_{\text{IH}}) \quad (2.10)$$

On a par ailleurs, pour la charge :

$$-\sigma_{\text{Diff}} = \sqrt{8 \cdot 10^3 \varepsilon R T C} \sinh\left(\frac{z F \varphi_{\text{Diff}}}{2 R T}\right) \quad (2.11)$$

et pour le potentiel dans la couche diffuse⁷ :

$$\varphi = -\frac{4 k_B T}{z e} \exp(-\kappa x) \quad (2.12)$$

avec :

- σ_0 , la densité des charges spécifiquement adsorbées (C.m^{-2});
- σ_{Diff} , la densité des charges non spécifiquement adsorbées (C.m^{-2});
- z , la valence de l'électrolyte;
- ε , la permittivité du milieu (F.m^{-1}).

L'épaisseur de la couche diffuse, κ^{-1} , ne dépend que de la concentration en sel C et de la température⁸. À température constante, κ^{-1} diminue lorsque C augmente comme on peut le voir sur la figure A.1 page 279.

2.2.4.3 Mécanisme de sorption

L'adsorption spécifique peut être décrite comme la réaction entre un groupe fonctionnel de la surface et un ion de la solution environnante pour former une structure stable. Les groupes fonctionnels peuvent être de type :

- silanol ($-\text{SiOH}$), aluminol ($-\text{AlOH}$), hydroxyl ($-\text{O}$) [Bradl, 2004];
- basique : amine ($-\text{NH}_2$), carbonyle ($=\text{O}$), alcool ($-\text{OH}$), thioéther ($-\text{S}$);
- acide : carboxyle ($-\text{COOH}$), énolique (C_6-OH) et thiol ($-\text{SH}$).

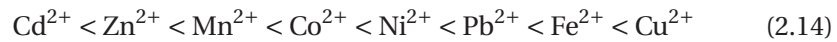
La réaction d'adsorption est du type :



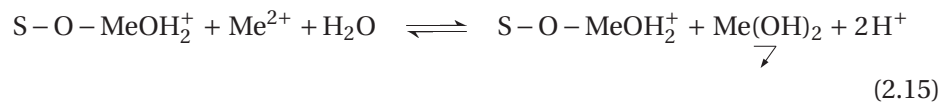
7. Le détail du calcul conduisant à ces expressions est à adapter à partir de celui fourni au paragraphe A.2 page 279.

8. La définition analytique de κ est donnée par l'équation 2.22 page 43 et plus précisément au paragraphe A.1.4 page 278.

Les cations métalliques peuvent être complexés avec la matière organique du sol par association avec les groupes fonctionnels des substances humiques. Les groupes de surface se comportent comme des ligands organiques. Dans ce cas, la stabilité des composés diffère selon les cations dans l'ordre suivant [Alloy, 1995], [Stevenson, 1977] cité par Citeau [2004] :



Ce concept convient bien pour des concentrations en électrolyte assez faibles mais ne permet pas de prendre en compte les phénomènes de précipitation en cas de sursaturation. Il faut alors introduire un second mécanisme qui se décompose en deux étapes, d'abord une complexation de surface qui permet de former le noyau, puis une précipitation :



2.2.4.4 Échange d'ions

L'échange d'ions implique le remplacement d'une espèce chimique par une autre à la surface d'un solide selon le schéma indiqué sur la figure 2.7.

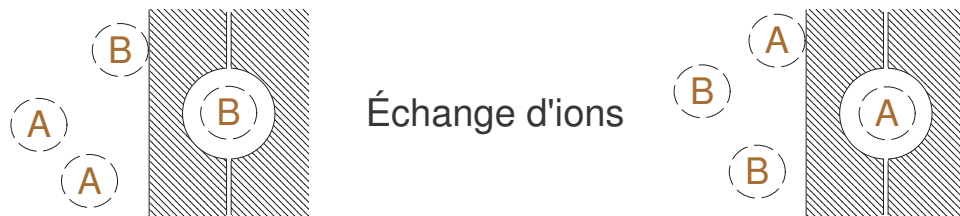


FIGURE 2.7 – Principe de l'échange d'ions (d'après Appelo et Postma [2005]).

Lorsqu'une eau à forte salinité s'infiltré dans la matrice, un échange d'ions a lieu dans le sens 1 de l'équation 2.16 où X représente l'échangeur de la matrice. Le sodium est capté par la matrice et le calcium relargué.



À l'inverse, lorsque de l'eau plus douce s'infiltré, l'échange d'ions a lieu dans le sens 2 de l'équation 2.16. Le calcium est soustrait de l'eau et le sodium est remis en solution.

2.3 Rôle des colloïdes dans la mobilisation des métaux traces

Le transfert des particules colloïdales dépend de leurs interactions mutuelles, de leurs interactions avec l'eau et la matrice qui constituent le milieu où elles évoluent et leurs interactions avec les espèces en solution [Yong et coll., 1992]. Comme on peut le voir sur la figure 2.8, le sol et la solution du sol constituent 4 phases :

- la phase liquide (eau, espèces dissoutes c'est-à-dire « d'une taille inférieure à 1 kDa » et gaz dissous) ;
- la matrice poreuse « fixe » ;
- les particules colloïdales mobiles en phase aqueuse ;
- les particules colloïdales immobiles.

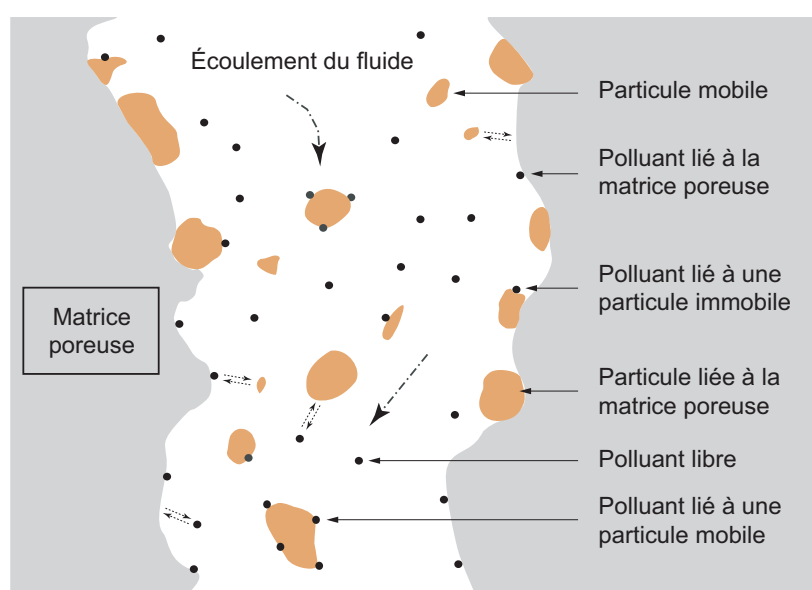


FIGURE 2.8 – *Transport colloïdal.*

On considère ici une configuration où tout le volume poreux est occupé par de l'eau mobile ou non, ce qui élimine la phase gazeuse. C'est dans cette situation particulière que les expériences en colonne de laboratoire ont été conduites. En effet, la mobilisation des colloïdes augmente avec le degré de saturation du matériau [Gamerding et coll., 1999]. Pourtant, les mécanismes mis en jeu dans la zone insaturée sont à considérer [Saïers et Hornberger, 1999].

Le rôle des particules colloïdales dans le transfert des métaux traces consiste en leur *capacité à jouer le rôle de vecteur* comme l'illustre la figure 2.9.

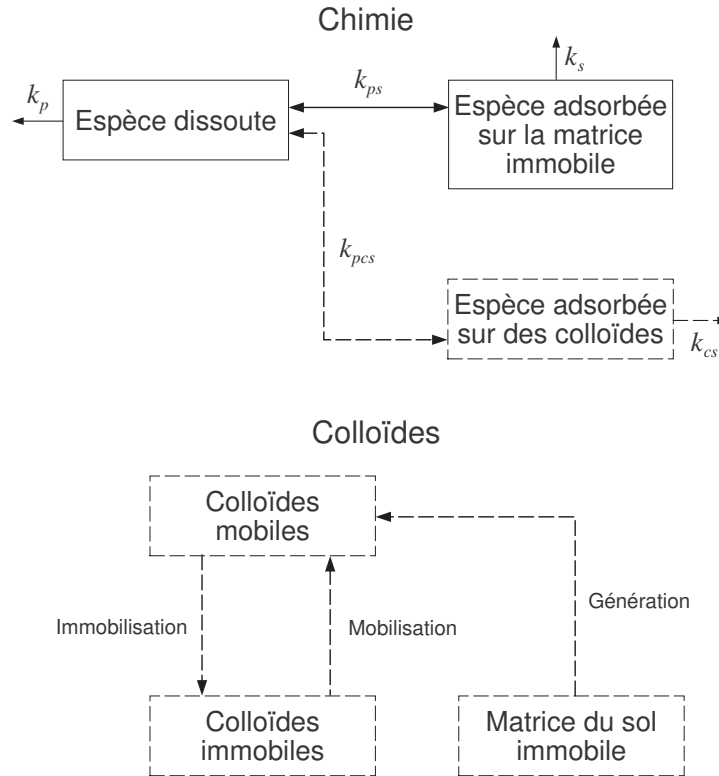


FIGURE 2.9 – Schéma de phases pour le transport colloïdalement facilité de contaminants. Les doubles flèches témoignent des processus d'équilibre, les simples flèches témoignent des processus cinétiques ; k_s , k_{cs} , et k_p sont des taux de transformation biochimiques ; k_{pcs} et k_{ps} sont des coefficients d'équilibre de partition solide-liquide (adapté d'après MacGechan et Lewis [2002] sur une base de Mills et coll. [1991]).

2.3.1 Ions métalliques en milieu aqueux

Dans les environnements aqueux, les éléments traces sont présents sous différentes formes :

- libres ;
- complexés avec des ligands « simples » organiques ou inorganiques ;
- complexés avec des ligands colloïdaux et macromoléculaires ;
- adsorbés sur des particules organiques ou inorganiques en suspension ;
- adsorbés ou assimilés par des organismes vivants.

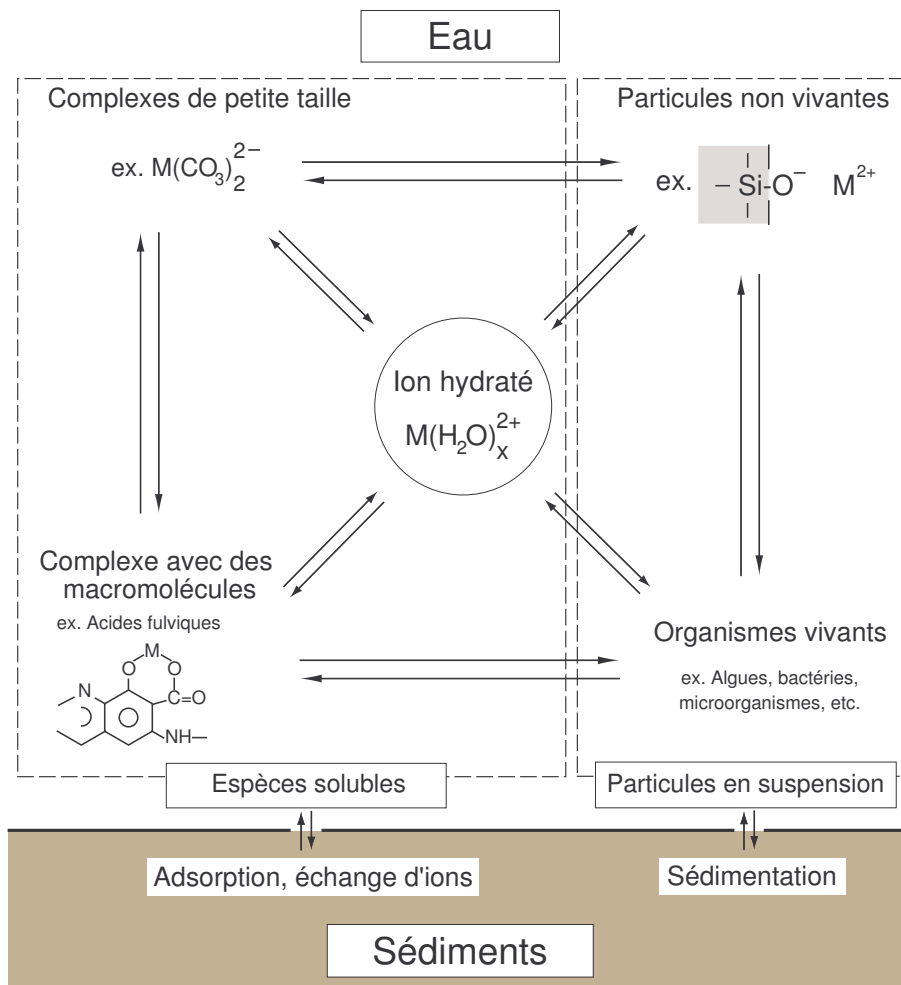


FIGURE 2.10 – Représentation schématique des réactions d'un ion métallique avec les différents constituants des systèmes aquatiques (adapté d'après Buffle [1988] cité par Grimal [2003]).

Ces différentes formes définissent la spéciation des ions métalliques qui conditionne leur transfert dans le milieu mais aussi leur toxicité.

La figure 2.10 représente les réactions d'un ion métallique avec les différents constituants des systèmes aquatiques. On constate que les éléments traces se trouvent en milieu aqueux au cœur d'un système faisant intervenir des phénomènes physiques (diffusion, convection), chimiques (adsorption, complexation, précipitation) dans un contexte influencé par l'activité biologique. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude du rôle des espèces colloïdales (macromolécules organiques et inorganiques sur la figure 2.10) dans le transfert des éléments traces.

2.3.2 Processus physico-chimiques de mobilisation des colloïdes : interactions colloïdes-colloïdes et colloïdes-surface immobile

2.3.2.1 Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)

Nous avons traité, avec les approximations qui s'imposent, l'interaction entre les éléments traces sous forme ionique ou complexe de petite taille, avec une particule colloïdale. Il s'agit ici de définir les conditions de stabilité des particules colloïdales dans la solution [Chen et Buffle, 1996].

Plusieurs études ont été conduites sur ce sujet et il s'avère qu'il est difficile de déterminer un seul modèle. Il faut en effet considérer plusieurs cas : interaction sphère-sphère, interaction sphère-plan, particules de bas ou haut potentiel de surface, etc [Swanton, 1995].

Pourtant on peut donner quelques généralités. Soit ϕ^{tot} le potentiel total d'interaction (J), il se définit comme :

$$\phi^{\text{tot}}(x) = \phi^{\text{vdw}}(x) + \phi^{\text{Born}}(x) + \phi^{\text{dc}}(x) \quad (\text{J}) \quad (2.17)$$

Le potentiel de van der Waals (ϕ^{vdw}) dérive du terme attractif du potentiel interatomique $m-n$ de Lennard-Jones avec une dépendance en x^{-6} selon la distance x de séparation (m). Pour une attraction sphère-sphère non retardée, le potentiel de van der Waals a été formulé de la façon suivante [Hamaker, 1937] cité par Ryan et Gschwend [1994] :

$$\phi^{\text{vdw}} = -\frac{A_{ijk}}{12} \left\{ \frac{y}{r^2 + ry + r} + \frac{y}{r^2 + ry + r + y} + 2 \ln \left[\frac{r^2 + ry + r}{r^2 + ry + r + y} \right] \right\} \quad (2.18)$$

avec :

- $y = a_g / a_c$, $r = x / 2a_c$;
- a_g et a_c étant respectivement les rayons des grains et des colloïdes (m) ;
- A_{ijk} est la constante de Hamaker pour les solides i et k dans le milieu j . La valeur de la constante de Hamaker dépend de la densité atomique et des polarisabilités des solides et du milieu ; elle peut être estimée à partir de la théorie ou déterminée expérimentalement. Pour des oxydes en suspension aqueuse, A_{ijk} varie entre $0,3 \cdot 10^{-20}$ J et $5 \cdot 10^{-20}$ J [Hamaker, 1937].

La constante de Hamaker est liée aux polarisabilités électroniques des molécules et aux indices de réfraction n_{ij} et n_j des particules et du milieu :

$$A_{ijk} \approx \frac{h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_i^2 - n_j^2)(n_k^2 - n_j^2)}{(n_{ij}^2 + n_j^2)^{3/2}} \quad (2.19)$$

avec [Roux, 2004] :

- ν_e , fréquence d'absorption ($\sim 10^{15}$ Hz) ;
- n_i , n_j et n_{ij} , respectivement les indices de réfraction des particules i, j et du mélange.

Les forces de répulsion à court champ d'action sont logiquement prépondérantes dans la valeur de ϕ^{tot} pour des distances de séparation très faibles. Elles jouent donc un rôle majeur sur le détachement des colloïdes. Cependant, ces interactions sont mal connues tant sur leur variation spatiale que sur leur origine. Elles ont souvent été reliées à l'énergie du potentiel de Born qui pour une interaction sphère-sphère présente une dépendance en x^{-12} selon la formule suivante [Feke et coll., 1984] :

$$\phi^{\text{Born}} = \frac{A_{ijk}}{75600r} \left(\frac{\sigma}{a_c} \right)^6 \times \left[\frac{-4r^2 - 14(y-1)r - 6(y^2 - 7y + 1)}{(2r-1+y)^7} + \right. \quad (2.20)$$

$$\frac{-4r^2 + 14(y-1)r - 6(y^2 - 7y + 1)}{(2r+1-y)^7} +$$

$$\frac{4r^2 + 14(y-1)r + 6(y^2 + 7y + 1)}{(2r+1+y)^7} +$$

$$\left. \frac{4r^2 - 14(y-1)r + 6(y^2 + 7y + 1)}{(2r-1-y)^7} \right]$$

avec :

- $y = a_g / a_c$, $r = x / 2a_c$;
- a_g et a_c étant respectivement les rayons des grains et des colloïdes (m) ;
- A_{ijk} est la constante de Hamaker pour les solides i et k dans le medium j (J) ;
- σ , paramètre de collision (m). Pour des interactions interatomiques, σ a été déterminé expérimentalement et a pour ordre de grandeur 5 Å environ [Feke et coll., 1984].

Hogg et coll. [1966] ont calculé le potentiel de la double couche en utilisant une approximation linéarisée de l'équation de Poisson-Boltzmann adaptée aux interactions sphère-sphère selon la formule :

$$\phi^{\text{dc}} = \frac{\pi \epsilon_r \epsilon_0 a_g a_c}{a_g + a_c} \left\{ 2\psi_{0c} \psi_{0g} \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa x}}{1 - e^{-\kappa x}} \right] + (\psi_{0c}^2 + \psi_{0g}^2) \ln [1 - e^{-2\kappa x}] \right\} \quad (2.21)$$

où

- ϵ_r est la constante diélectrique du fluide (sans dimension) dans notre cas c'est celle de l'eau soit 80 ;

- ψ_{0i} est le potentiel de surface du colloïde ou du grain collecteur (V).

L'épaisseur réciproque de la double couche κ (m^{-1}) est obtenue à partir de l'expression⁹ :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 F^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 R T}} \quad (2.22)$$

avec

- I, la force ionique ($mol.L^{-1}$);
- T, la température absolue (K).

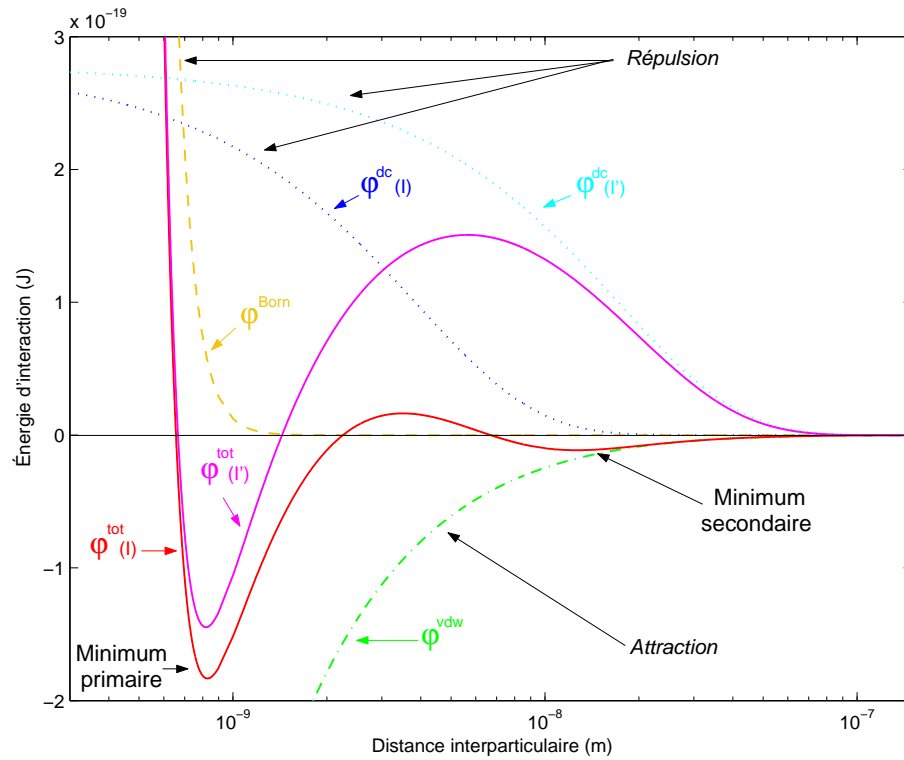


FIGURE 2.11 – Représentation du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire: pour $A_{ijk} = 5 \times 10^{-20} J$, $\psi_{0c} = \psi_{0g} = -80 mV$; $a_g = a_c = 5 \times 10^{-8} m$; $I = 2 \times 10^{-1} M$ et $I' = 1 \times 10^{-2} M$.

9. Le détail du calcul conduisant à cette expression est fourni paragraphe A.1.4.

2.3.2.2 Influence des paramètres

Dans la suite de ce paragraphe on va évaluer l'influence de différents paramètres. Pour autant il faut se fixer un cadre. Hormis les constantes absolues (R , F , k_B , ϵ_0), on choisit dans la suite $\epsilon_r = 80$ qui correspond à la permittivité de l'eau, $\sigma = 5 \text{ \AA}$ en référence à Ryan et Gschwend [1994] et $T = 298 \text{ K}$ pour être dans les conditions de température proches de celles que l'on peut trouver au laboratoire.

2.3.2.2.1 Constante de Hamaker

On a choisi ici de représenter le potentiel total avec des valeurs de A_{ijk} respectivement de 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 et $5 \times 10^{-20} \text{ J}$. Les autres paramètres sont fixes : $\psi_{0c} = \psi_{0g} = -30 \text{ mV}$; $a_g = a_c = 5 \times 10^{-8} \text{ m}$ et $I = 0,01 \text{ M}$.

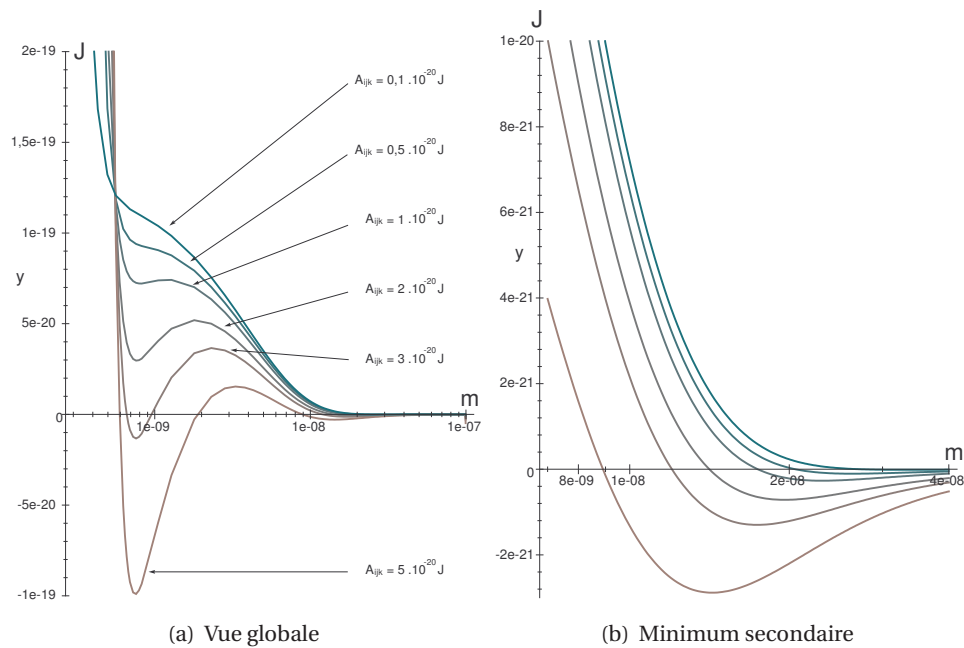
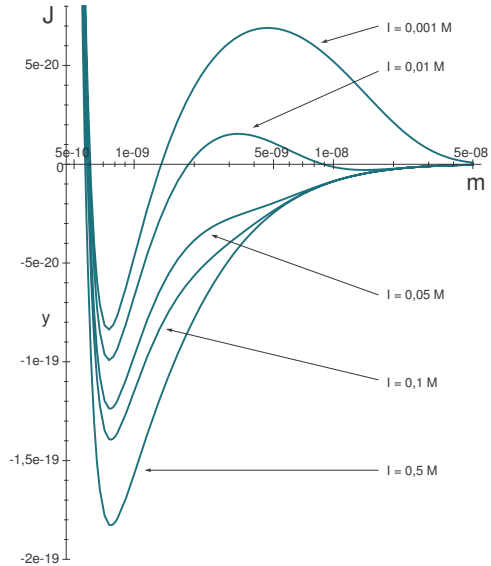


FIGURE 2.12 – Influence de la constante de Hamaker.

La constante de Hamaker est un facteur intervenant de manière linéaire dans ϕ^{vdw} et ϕ^{Born} mais n'a pas de rôle dans ϕ^{dc} . Il s'avère donc que ce paramètre va amplifier les effets des contributions de van der Waals et de Born ce qui va conduire à donner un minimum local plus ou moins marqué comme on peut le constater sur la figure 2.12(a). Les minima primaire et secondaire sont d'autant plus importants que la constante de Hamaker prend des valeurs fortes (FIG. 2.12(b)).

2.3.2.2.2 Influence de la force ionique

C'est le paramètre sans doute le plus important dans la mesure où, non seulement il contrôle la floculation des particules, mais il est aussi relativement facile d'accès. Dans l'exemple suivant, on a tracé le potentiel total pour I valant respectivement 0,5; 0,1; 0,05; 0,01 et 0,001 M. Les autres paramètres sont fixes: $\psi_{0c} = \psi_{0g} = -30$ mV; $a_g = a_c = 5 \times 10^{-8}$ m et $A_{ijk} = 5 \times 10^{-20}$ J. Il apparaît clairement sur le graphique (FIG. 2.13) que la répulsion n'est dominante à toutes distances que pour des forces ioniques faibles.



A contrario, pour des forces ioniques élevées, l'attraction est prépondérante à toutes distances (sauf rapprochement à l'échelle atomique où la répulsion de Born prend le dessus). Il reste un dernier cas intermédiaire où il est possible d'avoir un minimum local dans lequel les particules peuvent s'agglomérer.

FIGURE 2.13 – Influence de la force ionique.

2.3.2.2.3 Influence du rayon des particules

Le terme « rayon » est sans doute impropre. En effet, les particules ne ressemblent pas vraiment à des sphères. Certaines études comme celle de [Bhattacharjee et coll. \[1998\]](#) traitent de l'influence des aspérités des surfaces sur le potentiel d'interaction en vue d'expliquer certains comportements colloïdaux jusque là imparfaitement compris. Cependant, l'affinement du modèle, quoique nécessaire, n'est pas l'objet de notre étude. Dans une première approche, on considérera ainsi le cas parfait de particules sphériques.

Il s'agit donc ici de mesurer l'influence de la taille des colloïdes sur la floculation en fonction de la distance d'interaction. Les valeurs de a_c et a_g jouant des rôles symétriques, on fixe a_g à 150 nm et on fait varier a_c entre 5 Å et 500 nm pour x variant entre 1 et 50 nm. Les autres paramètres sont fixes: $\psi_{0c} = \psi_{0g} = -30$ mV; $I = 0,01$ M et $A_{ijk} = 5 \times 10^{-20}$ J.

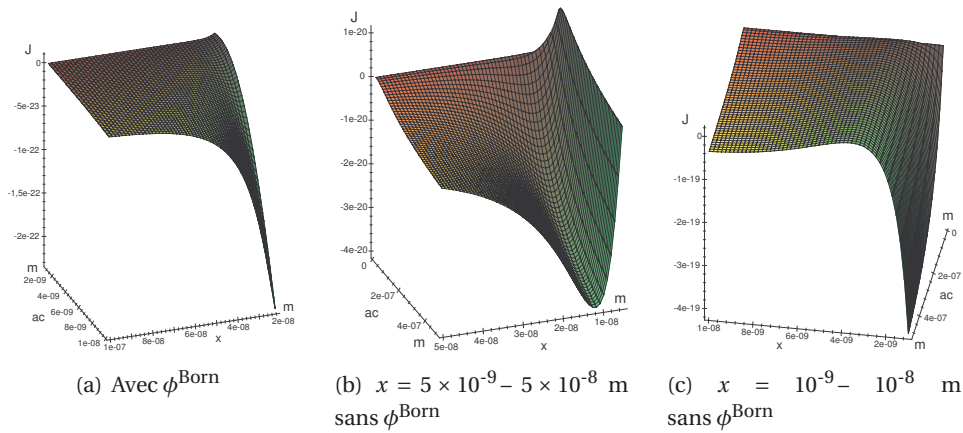


FIGURE 2.14 – Influence de la taille du colloïde en fonction de la distance interparticulaire.

Comme le montre la figure 2.14(a), la prise en compte de ϕ^{Born} rend difficile la représentation graphique pour certaines valeurs de x . En effet x ne doit pas prendre la valeur $a_g + a_c$ car cela induit une division par zéro dans le calcul de ϕ^{Born} ce qui pose évidemment une difficulté. Pourtant ϕ^{Born} ne joue un rôle majeur qu'à très courte distance. Pour ces valeurs de x , les autres paramètres sont secondaires et on est toujours en répulsion tant que les potentiels de surface sont de même signe bien entendu. Aussi on peut limiter l'étude du rôle de la taille des colloïdes à des valeurs de x supérieures à $a_c + a_g$.

La figure 2.14(b) traduit le fait que pour une distance interparticulaire donnée, la taille du colloïde va définir sa capacité à être attiré par le grain. L'effet est encore plus net à courte distance (FIG. 2.14(c)).

2.3.2.2.4 Influence du potentiel de surface

La mesure du potentiel de surface est accessible par un titrage potentiométrique [Muris, 2004] mais on peut également considérer le potentiel zêta comme une bonne approximation. Pourtant, quelle que soit la méthode, la valeur trouvée reste une valeur globale et moyenne. Il faut ainsi analyser plusieurs potentiels qui induiront des comportements différents. Tout comme a_c et a_g , ψ_{0c} et ψ_{0g} jouent des rôles symétriques. On se fixe donc $\psi_{0g} = -30$ mV et on fait varier ψ_{0c} entre $-0,1$ et $-0,001$ V pour x variant entre 5 et 50 nm. Les autres paramètres sont fixes : $a_g = a_c = 5 \times 10^{-8}$ m et $A_{ijk} = 5 \times 10^{-20}$ J.

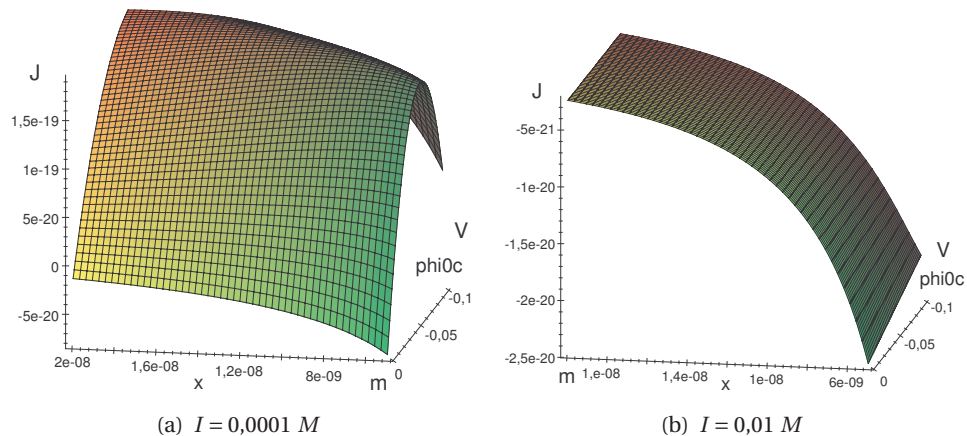


FIGURE 2.15 – Influence du potentiel de surface en fonction de la distance interparticulaire et de la force ionique.

À force ionique élevée (FIG. 2.15(b)), on constate que pour tout potentiel de surface, on est en situation d'attraction.

De ces différents paramètres, on ne connaît aisément que la force ionique. Or il s'avère que les autres paramètres jouent un rôle non négligeable et leur détermination est plus difficile. Or, il faudrait les obtenir pour chaque espèce colloïdale de la solution ce qui nécessite une séparation préalable. Aussi les modèles d'interactions, bien adaptés à des structures simples (billes de verre, latex, quartz, hématite, etc.) sont plus délicats à mettre en oeuvre sur des matrices hétérogènes actives. Pour l'instant, les connaissances sont surtout descriptives [McCarthy et McKay, 2004].

2.3.3 Transport facilité des métaux traces par les colloïdes du milieu poreux

Comme on l'a évoqué dans l'introduction générale, plusieurs auteurs insistent, dans leurs travaux, sur le rôle potentiellement joué par les colloïdes dans le transfert des éléments traces, et décrivent des besoins complémentaires.

La littérature est cependant riche en études concernant les colloïdes. Pourtant, si certaines portent sur la caractérisation des colloïdes naturels, d'autres sur des colloïdes artificiels transitant dans des colonnes de matériaux naturels peu se penchent sur l'étude du transfert de particules colloïdales associées à des éléments traces dans un milieu « naturel » c'est-à-dire complexe et non totalement contrôlé.

Les tableaux 2.6, 2.7 et 2.8 présentent quelques exemples.

TABLEAU 2.6 – Exemple d'études menées sur le transport facilité par des colloïdes (complété et augmenté sur une base de Muris [2004]).

Description ^a	Objet de l'étude
Phénanthrène Sable Bactérie Batchs et colonnes	Jenkins et Lion [1993] Capacité de certaines bactéries à accroître le transport de phénanthrène
Radioéléments Sable bentonite Particules argileuses Colonnes	Fauré et coll. [1996] Migration des particules, transport associé et rôle de la salinité
Cesium Billes de verre Colloïdes injectés Colonnes	Noell et coll. [1998] Effet des colloïdes sur le facteur de retard et validation du modèle de Corapcioglu et Haridas [1985]
¹³⁷ Cs Sable (quartz) Kaolinite Colonnes	Saiers et Hornberger [1999] Adsorption des contaminants et dépôt des colloïdes en fonction de la qualité d'eau des pores
Plomb Sol naturel Suspension colloïdale	Karathanasis [2000] Rôle de la fraction colloïdale dans le transport du plomb
Pb, Zn et Cd Milieu poreux argileux Biocolloïdes Investigations par MET	Denaix et coll. [2001] Identification des principaux transporteurs de ces métaux
Pentachlorophénol Aquifère graviers Colloïdes <i>in situ</i> Pilotes de laboratoire	Baumann et coll. [2002] Transport facilité et rôle de la filtration
Zn, Cd, Pb, Cu Différents sols Investigations par MET	Citeau [2004] Relation entre nature des colloïdes et réactivités vis-à-vis des métaux
Radionucléide Mortier et quartz Colloïdes <i>in situ</i> Essais en batchs	Wieland et coll. [2004] Capacité de sorption et de mobilisation
Polymère de latex	Ishikawa et coll. [2005] Effet du pH et de la salinité sur la stabilité colloïdale d'une solution aqueuse de polymère

^a Dans l'ordre : type de contaminant, milieux poreux, type de colloïdes, méthode employée

TABLEAU 2.7 – Quelques expériences conduites en colonne sur le transport colloïdal (complété et augmenté sur une base de Muris [2004]).

Description ^a	Objets de l'étude
Sol non saturé Bactéries	Huysman et Verstraete [1993] Influence de l'hydrophobie et des propriétés du sol
Sable Colloïdes inorganiques Silice	Saiers et coll. [1994] Rôle des fractuosités du sol Influence des chemins préférentiels Comparaison à un modèle
Sable Particules de latex	Harmand et coll. [1996] Rôle du flux, de la force ionique, de la taille des colloïdes et de leur concentration
Sol (quartz) Colloïdes naturels mobilisables et particules de latex injectées	Grolimund et coll. [1998] Cinétique d'advection, de dispersion et de dépôt
Sol sableux limoneux Colloïdes naturels du sol	Jacobsen et coll. [1998] Rôle de l'arrêt et reprise du flux Rôle de l'intensité du flux
Sable Bactéries	Jewett et coll. [1999] Effet de la teneur en eau sur le transport des colloïdes
Saprolite fracturée Microsphères de latex	Cumbie et Mckay [1999] Diamètre optimal pour le transport Localisation du transport Rôle des fractures
Sable de quartz Eau de synthèse Colloïdes naturels du sol	Gamerding et coll. [1999] Influence de la force ionique et niveau de saturation
Sol non calcaire saturé d'ions monovalents Colloïdes <i>in situ</i>	Grolimund et Borkovec [1999] Relargage à long terme Rôle de la force ionique
Sol non calcaire saturé d'ions monovalents Colloïdes <i>in situ</i>	Grolimund et coll. [2001] Relargage des particules en fonction des modifications chimiques
Sédiments aquifères <i>in situ</i> et en laboratoire Colloïdes naturels	Bunn et coll. [2002] Effet du pH de la force ionique Mobilisation des colloïdes naturels
Sable Virus	Zhuang et coll. [2003] Rôle de la force ionique et de la composition chimique

^a Dans l'ordre : milieu et colloïdes

Les colloïdes, par leurs grandes surfaces spécifiques, sont des constituants

TABLEAU 2.8 – Études développant des modèles concernant le transport colloïdal (complété et augmenté sur une base de *Muris [2004]*).

Objet du modèle (Hypothèses)	Résultats
Transport colloïdal Modèle mathématique	<i>Corapcioglu et Jiang [1993]</i> Importance de la matière organique dissoute pour le transport colloïdal
Modèle microscopique de transport (considérations chimiques et électrostatiques)	<i>van der Lee et coll. [1993]</i> Mise en évidence du transport des radionucléides et des phénomènes d'interaction
Transport des colloïdes Couplage convection dispersion rétention Approche par micromodèle	<i>Guellouz [1994]</i> Les colloïdes se dispersent moins qu'un traceur
Transport colloïdal (effets du métabolisme) 3 phases	<i>Corapcioglu et Kim [1995]</i> Transport d'un contaminant biodégradable en présence d'une bactérie
Transport des radionucléides en présence de colloïdes	<i>van der Lee [1997]</i> Conditions favorables au transport colloïdal
Transport des colloïdes et d'un polluant volatil associé (équations d'équilibre de masse)	<i>Choi et Corapciogl [1997]</i> Importance de l'interface air-liquide et des propriétés des contaminants et des surfaces colloïdales
Transport des colloïdes Milieux poreux hétérogènes	<i>Sun et coll. [2001]</i> Mise en évidence des paramètres prépondérants
Couplage entre composition chimique de l'eau et taux de mobilisation	<i>Grolimund et coll. [2001]</i> Prédominance des conditions physico-chimiques sur la mobilisation
Phénomènes de dépôt des particules microbiennes	<i>Tufenkji et coll. [2003]</i> Améliore la théorie de la filtration

susceptibles de capter les éléments traces sous forme libre ou complexée. Le polluant colloïdal (colloïde + éléments traces) se disperse moins que les formes solubles [*Guellouz, 1994*], car en raison de sa taille, il ne migre que par les pores qui lui sont accessibles.

Ainsi les colloïdes, sous forme de *vecteur*, contribuent à transporter les éléments traces beaucoup plus loin et beaucoup plus vite que s'ils se trouvaient sous forme soluble.

La question est donc de déterminer les conditions de mobilisation des colloïdes (cf. figure 2.9 page 39).

2.3.3.1 Mécanisme de mobilisation

2.3.3.1.1 Force ionique

La force ionique est un des paramètres les plus influents dans la mobilisation des colloïdes (FIG. 2.13). [Fauré et coll., 1996] indiquent qu'une force ionique inférieure à 0,16 M entraîne le relargage de particules colloïdales. Dans la zone non saturée du sol, Saiers et coll. [2003] indiquent une mobilisation croissante pour une force ionique augmentant de $2 \cdot 10^{-4}$ à 0,2 M. Enfin, d'une manière générale, différentes études ont montré que des solutions diluées d'ions monovalents (NaCl) sont capables de mobiliser les colloïdes ce qui n'est pas le cas au contraire de solutions concentrées d'ions divalents (CaCl_2) [Ryan et Elimelech, 1996] qui ont plutôt tendance à être utilisées pour fixer les colloïdes [Grolimund et coll., 1996].

Sur des matrices similaires à la nôtre, Backstrom et coll. [2004] et Norrström [2005] ont mis en évidence des comportements différents selon les éléments étudiés lors de variation de force ionique. Le zinc et le cadmium étant plutôt mobilisés par échange d'ions alors que le cuivre et le plomb seraient plutôt associés à une phase colloïdale incluant des composés organiques.

2.3.3.1.2 Rôle du flux

Depuis quelques années et notamment dans les zones les plus arides de la planète, la technique consistant à injecter l'eau en hiver dans le sol pour la stocker en vue d'une utilisation l'été (ASR), s'est développée. Les mouvements d'eau ainsi occasionnés ont montré la mobilisation de particules qui peut conduire à une réduction de la perméabilité du milieu [Konikow et coll., 2001]. Par ailleurs, si l'arrêt puis la reprise du flux a un impact, l'intensité du débit semble avoir moins d'importance [Jacobsen et coll., 1998]. Ainsi, ce sont plus les variations de débit que le débit lui-même qui influent sur le relargage des colloïdes [Gao et coll., 2004]. Pourtant on peut intuitivement penser que le cisaillement mécanique induit par le frottement du fluide sur les grains provoque un arrachage des particules colloïdales. Bergendahl et Grasso [2000] ont étudié le relargage de polystyrène attaché à des billes de verre et ont observé une mobilisation croissante des colloïdes avec le débit. Il faut cependant noter que dans cette étude, les billes de verre ont un diamètre moyen de $512,5 \mu\text{m}$ et un diamètre de pore voisin de $350 \mu\text{m}$, ce qui fournit un cisaillement hydrodynamique entre 100 et 900 s^{-1} . Or dans nos cas, la matrice possède des propriétés bien différentes avec notamment des grains beaucoup plus fins et le débit d'écoulement n'atteint jamais de telles amplitudes.

2.3.3.2 Mécanisme d'élimination

Dans le cas de régime permanent (débit constant) et en conditions saturées, le transport de particules colloïdales à travers un milieu poreux est décrit par une équation de convection-dispersion (ÉQU. 2.23) complétée avec des termes de capture et relargage des colloïdes (ÉQU. 2.24). La figure 2.16 en illustre le phénomène.

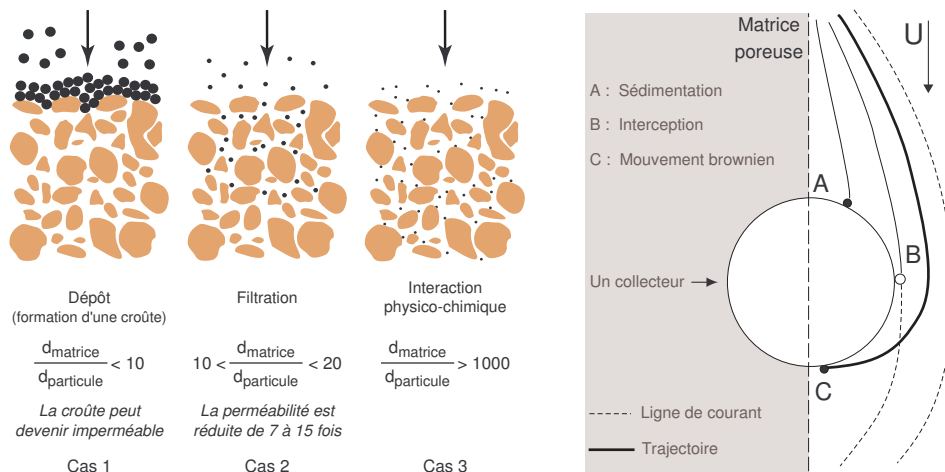
$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \left(\theta \overline{\overline{D_h}} \overrightarrow{\text{grad}}(c) - c \vec{q} \right) - \frac{\rho_f}{\theta} k_r s_m \quad (2.23)$$

et

$$\frac{\rho_f}{\theta} \frac{\partial s_m}{\partial t} = k_d c - \frac{\rho_f}{\theta} k_r s_m \quad (2.24)$$

avec :

- c , la concentration en colloïde [M.L⁻³];
- t , le temps [T];
- $\overline{\overline{D_h}}$, le tenseur de dispersion hydrodynamique pour les particules colloïdales. Il dépend de l'hétérogénéité des vitesses et de la concentration [L².T⁻¹];
- \vec{q} , la vitesse darcienne de l'écoulement [L.T⁻¹];
- ρ_f , la densité (masse volumique) du fluide, l'eau en général [M.L⁻³];
- θ , la porosité du milieu;
- s_m , la quantité de colloïdes captés par unité de masse de la matrice poreuse;
- k_d , le taux de déposition des colloïdes [T⁻¹];
- k_r , le taux de relargage des colloïdes [T⁻¹].



(a) Filtration (adapté d'après McDowell-Boyer et coll. [1986])

(b) Interception (adapté d'après Yao et coll. [1971])

FIGURE 2.16 – Mécanismes de filtration-interception.

L'essentiel :

De cette revue bibliographique, on retiendra les points suivants :

- 1. En milieu routier, les eaux de ruissellement véhiculent des pollutions variées tant sur le plan qualitatif que quantitatif. On y trouvera des polluants métalliques et des hydrocarbures principalement issus des véhicules mais aussi des autres activités anthropiques pour lesquelles la pollution, sous forme d'aérosol, se retrouve dans les eaux de ruissellement lors d'événements pluvieux. Ainsi, la composition de l'effluent n'est pas directement comparable à une eau « naturelle » comme celle des lacs ou des rivières.*
- 2. D'une manière générale, l'implication des colloïdes dans le transfert des polluants ne fait aujourd'hui plus débat [McCarthy et McKay, 2004]. La question est de savoir si leur quantité [Ryan et Elimelech, 1996] et leur qualité (sites fonctionnels) sont suffisantes pour jouer un rôle sensible. Les principaux paramètres influençant la mobilisation des particules colloïdales sont la force ionique qui gouverne l'épaisseur de la double couche et le pH qui contrôle la charge de surface dont dépendent à la fois la stabilité des colloïdes et leur capacité de complexation des éléments traces.*
- 3. Si un certain nombre d'études a permis d'affiner la connaissance du transport colloïdal, il s'agit avant tout de milieux modèles et dans le cas de matrices hétérogènes, peu de résultats formalisés sont aujourd'hui disponibles.*

Ainsi, dans le domaine de la recherche en assainissement routier, la caractérisation des phases colloïdales est, d'après nos connaissances, à ses débuts.

Matériels et méthodes

Nous présentons dans ce chapitre la démarche scientifique suivie et les moyens mis en oeuvre pour la mener à bien. Il se décompose en trois parties.

La première est consacrée à la description du site expérimental tant au niveau de l'instrumentation que des méthodes de prélèvement.

La seconde est dédiée à la description du matériel et de la méthodologie employée dans les expériences conduites au laboratoire pour étudier la mobilisation des métaux traces issus du sédiment.

La troisième précise les matériels et méthodes analytiques spécifiquement utilisées dans cette étude.

— *On ne peut se passer d'une méthode pour se mettre en quête de la vérité des choses.* —

René Descartes, Discours de la méthode, 1637.

Contenu

3.1 Site expérimental de Cheviré	57
3.1.1 Description	57
3.1.1.1 Présentation du bassin	57
3.1.1.2 Suivi de la hauteur d'eau dans le bassin	61
3.1.2 Prélèvements de sédiment et de sol sous-jacent	61
3.1.3 Instrumentation et prélèvement des eaux	63
3.1.3.1 Collecte des eaux de ruissellement	63
3.1.3.2 Prélèvement des eaux de surface du bassin	65
3.1.3.3 Eau libre interstitielle	66
3.1.4 Caractérisation physico-chimique du sédiment et du sol du bassin de Cheviré	67
3.1.4.1 Analyses physiques et chimiques	67
3.1.4.2 Analyses complémentaires sur le matériau mis en colonne	68
3.1.5 Caractérisation des eaux du bassin de Cheviré	69
3.1.5.1 Paramètres physico-chimiques	69
3.1.5.1.1 <i>In situ</i>	69
3.1.5.1.2 Au laboratoire	69
3.1.5.2 Caractérisation des phases colloïdales	70
3.2 Étude de la mobilisation des métaux traces à partir du sédiment	71
3.2.1 Dispositif expérimental	71
3.2.1.1 Appareillage	71
3.2.1.2 Préparation des colonnes de sédiment	72
3.2.1.2.1 Remplissage et matériau	72
3.2.1.2.2 Saturation	73
3.2.2 Caractérisation hydrodynamique du milieu poreux	74
3.2.2.1 Définitions et hypothèses	74
3.2.2.2 Moments de la DTS	75
3.2.3 Protocoles expérimentaux	76
3.2.3.1 Justification des paramètres testés	76
3.2.3.2 Influence d'une variation de force ionique	77
3.2.3.3 Influence de l'arrêt et reprise du débit	77
3.2.4 Caractérisation physico-chimique des éluats	78
3.2.4.1 Composition chimique totale	78
3.2.4.2 Caractérisation de la phase colloïdale	79
3.3 Méthodes d'analyse et de caractérisation	80
3.3.1 Analyses physiques	80
3.3.1.1 Granulométrie	80
3.3.1.2 Minéralogie	81

3.3.2	Paramètres physico-chimiques	81
3.3.3	Chromatographie ionique	83
3.3.4	Spectroscopie	83
3.3.4.1	Inductively Coupled Plasma: ICP	83
3.3.4.2	Absorption atomique	84
3.3.4.3	UV-Visible-Infrarouge	85
3.3.4.4	XPS	85
3.3.5	Fractionnement colloïdal	86
3.3.5.1	Ultrafiltration	86
3.3.5.2	Field flow fractionation ICP-MS	88
3.3.6	Microscopie	89
3.3.6.1	Microscope optique	89
3.3.6.2	Microscope électronique à balayage	90
3.3.6.2.1	MEB	90
3.3.6.2.2	MEBE	90
3.3.6.3	Microscope électronique à transmission	90
3.3.6.3.1	Matériel	90
3.3.6.3.2	Mode opératoire	90
3.4	Outils d'analyse	92
3.4.1	Analyses en composantes principales	92
3.4.2	Codes de calcul	92

3.1 Site expérimental de Cheviré (Nantes)

Le site de Cheviré a fait l'objet de plusieurs campagnes de suivi et de prélèvements depuis sa mise en service en mai 1991. [Legret et coll. \[1995\]](#) et [Delmas-Gadras \[2000\]](#) ont concentré leurs études sur une caractérisation minérale du sédiment. L'aspect organique a été étudié par [Durand \[2003\]](#). Sur ce site, aucune étude de la qualité des eaux de ruissellement n'a été faite. Les eaux de surface du bassin ont quant à elles été analysées deux fois en 1993 et 1994 [[Legret et coll., 1995](#)].

3.1.1 Description du bassin de décantation des eaux de ruissellement du pont de Cheviré

3.1.1.1 Présentation du bassin

Le bassin est localisé au sud ouest de Nantes. Il recueille les eaux de ruissellement issues de la partie sud du pont de Cheviré qui permet le franchissement de la Loire par la rocade ouest (FIG. 3.1).



FIGURE 3.1 – *Le pont de Cheviré.*

Construit pour compléter le périphérique nantais, le trafic supporté était au début de l'exploitation d'environ 50 000 véhicules/jour (cumulé sur les deux axes). En 2004, il est de 89 102 véhicules/jour dont 8,4 % de poids lourds [Sautejeau, 2005].

La longueur du pont est de 1 562 m avec deux rampes à 6 % qui permettent d'élever le tracé à une cinquantaine de mètres au-dessus du fleuve, en fonction de la marée. Ce pont est constitué de 2 chaussées à trois voies avec un séparateur central en béton. Le profil en travers a une largeur totale de 24,60 m. La surface totale de drainage des eaux est ainsi de 38 425 m².

Les eaux de ruissellement sont collectées par des avaloirs et recueillies dans des gouttières en aluminium de chaque côté du pont. Pour la partie sud de l'ouvrage les eaux sont dirigées¹ dans le bassin de décantation, situé à proximité du pont sur la rive gauche de la Loire.



(a) Vue du bassin depuis le pont



(b) Vue du bassin depuis la route d'accès

FIGURE 3.2 – *Vues générales du bassin.*

La surface du bassin est de 780 m² et sa profondeur est d'environ 1,50 m (FIG. 3.2(a)), un trop plein muni d'un siphon permet l'évacuation des

1. La surface drainée ici n'est pas tout à fait égale à la moitié de la surface du pont. En effet, les eaux de ruissellement issues des points les plus bas sont évacuées dans des fossés. Aussi, on peut estimer la surface du bassin versant autour de 16 000 m².

eaux vers le milieu récepteur à l'autre extrémité du bassin (FIG. 3.2(b)). Les eaux de ruissellement provenant des deux gouttières latérales sont rejetées à l'extrémité du bassin par un collecteur de 800 mm de diamètre. Un deuxième collecteur de 300 mm de diamètre censé ramener les eaux provenant de l'extrémité sud du pont n'a pas contribué pendant la période d'étude, à l'apport d'eaux de ruissellement dans le bassin (FIG. 3.3).

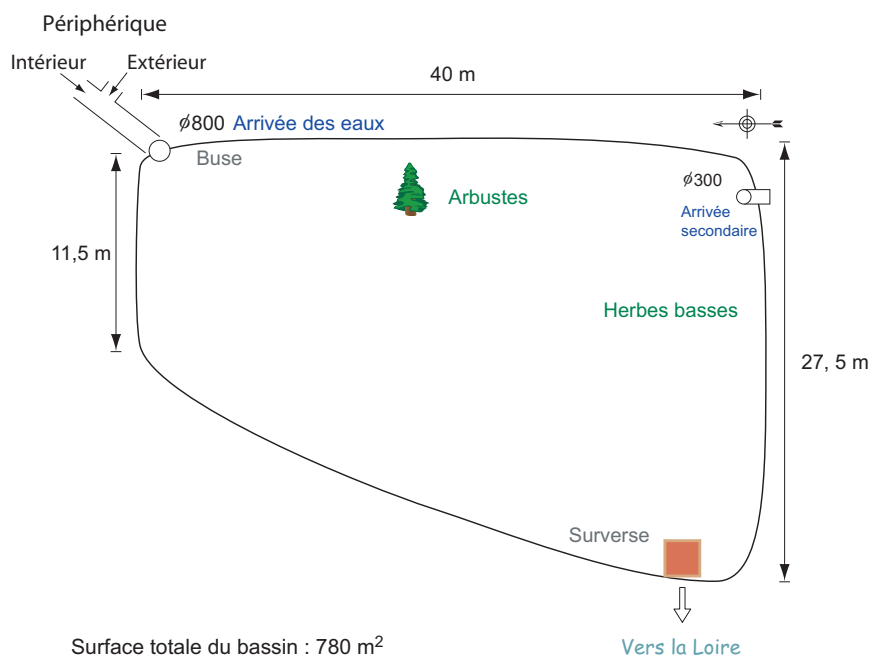


FIGURE 3.3 – Bassin de Cheviré.

Même s'il souffre d'exceptions, le climat nantais est de type océanique avec une pluviométrie moyenne annuelle² de 820 mm, caractérisée par des pluies fréquentes et prolongées, mais d'intensité assez faible, le maximum des précipitations se situant en automne. Les données pluviométriques des pluviomètres installés par le LCPC sur son site et en région nantaise fournissent, pour la période d'étude (janvier 2004 - juillet 2005), un cumul de 900 mm, soit une pluviométrie annuelle moyenne de l'ordre de 600 mm. Le niveau de l'eau dans le bassin connaît d'importantes variations au cours de l'année et le bassin peut s'assécher entre les périodes pluvieuses très espacées, ce qui a permis un développement important de la végétation.

Le fond du bassin était initialement légèrement en pente, le point le plus bas se trouvant au niveau du trop plein d'évacuation. Mais en mai 2004 au cours des

2. Il s'agit des données de Météo-France pour la période 1950-2000. Cette valeur est donnée comme ordre de grandeur, la variabilité spatiale et temporelle de la pluie étant très importante.

travaux de curage, visant à nettoyer la conduite principale d'arrivée des eaux, une épaisseur de sédiment et de sol d'environ 80 cm en partie amont du bassin a été excavée créant un point bas au niveau de l'arrivée des eaux. Aussi à partir de cette date, l'eau a tendance à stagner à l'amont du bassin, alors qu'auparavant, elle s'écoulait vers l'aval. Par ailleurs, le fond de l'ensemble du bassin n'étant pas imperméabilisé, une partie significative des eaux peut s'évacuer par infiltration dans le sol. Le processus étant facilité par la nature alluvionnaire du sous sol (sable, limons et argiles) (FIG. 3.4). En période estivale, on peut estimer qu'avec

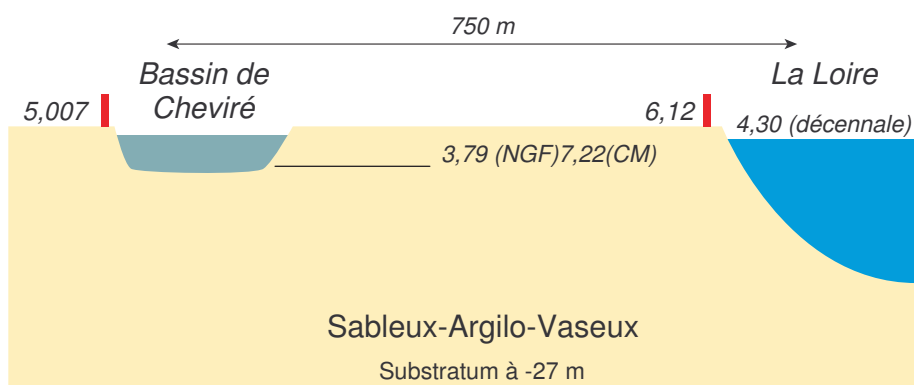


FIGURE 3.4 – Coupe schématique du site de Chevire. Les valeurs numériques correspondent aux cotes altimétriques.

20 à 30 cm d'eau à l'aval, le bassin s'assèche en 3 jours.

Enfin, la cote moyenne du fond du bassin se trouve au dessus de la cote de la surface libre de la Loire même en période de faible crue si bien que l'eau se trouvant dans le bassin ne peut provenir que d'un apport « aérien », soit directement par la pluie, soit par l'eau de ruissellement.

Pour avoir une remontée de nappe dans le bassin, il faut la triple condition :

- de fortes pluies à l'amont (Loire en crue) ;
- un fort coefficient de marée (supérieur à 100) ;
- des vents d'ouest, qui permettent la constitution d'un bourrelet d'eau dans l'estuaire de la Loire.

On trouvera une situation similaire en cas crue décennale ou plus.

Cependant, on retiendra simplement qu'en dehors de ces conditions, qui restent exceptionnelles, la nappe alluviale de la Loire, ne remonte pas dans le bassin.

3.1.1.2 Suivi de la hauteur d'eau dans le bassin



FIGURE 3.5 – Mise en place de la sonde.

Afin d'estimer la vitesse d'infiltration de l'eau dans le bassin, et par là de dimensionner le débit à appliquer pour les expériences en colonne de laboratoire, une sonde de suivi de la hauteur d'eau a été installée au niveau de la surverse du bassin. Ce système a permis également de se rendre compte si le niveau de la nappe alluviale de la Loire atteignait le fond du bassin au cours de la période d'étude. La sonde de mesure est une sonde à ultrasons, calibrée pour mesurer des variations de 1 mm de hauteur d'eau au pas de temps d'une minute. La capacité d'infiltration du bassin est calculée à partir des variations de hauteur d'eau, de l'évapotranspiration et de la pluviométrie. Le détail du calcul est donné en annexe D.

3.1.2 Prélèvements de sédiment et de sol sous-jacent

Une première série de prélèvements de sédiment et de sol a été réalisée en mars 2003, après une dizaine de jours sans pluie importante. Cette campagne a consisté en un échantillonnage dans les trois zones (amont, milieu, aval) du bassin (FIG. 3.7) sur une profondeur maximale de 50 cm, par strate (dénomination fondée sur la texture et la couleur du matériau) selon les principes de la norme [Afnor \[1999b, X 31-100\]](#). Les prélèvements ont été effectués avec des pelles manuelles en inox et une tarière à main préalablement nettoyées à l'eau du robinet et rincées à l'eau ultrapure (produite à partir d'un appareil [Elga®](#) fournissant une eau de conductivité inférieure à $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Les macrodéchets (bouteilles, sacs en plastique, morceaux de polystyrènes et de bois, débris de végétaux, etc.) très nombreux dans le bassin, sont écartés sur le site. Cet ensemble de prélèvements a été réalisé pour déterminer l'évolution de la contamination du site par comparaison avec les études antérieures [[Durand, 2003](#); [Legret et coll., 1995](#); [Pagotto, 1999](#)].



FIGURE 3.6 – Profil du prélèvement amont.

Mais plus encore, il s'agit ici de définir la répartition spatiale et granulométrique de la pollution métallique. Ce point sera présenté plus en détail dans le paragraphe 3.1.4.

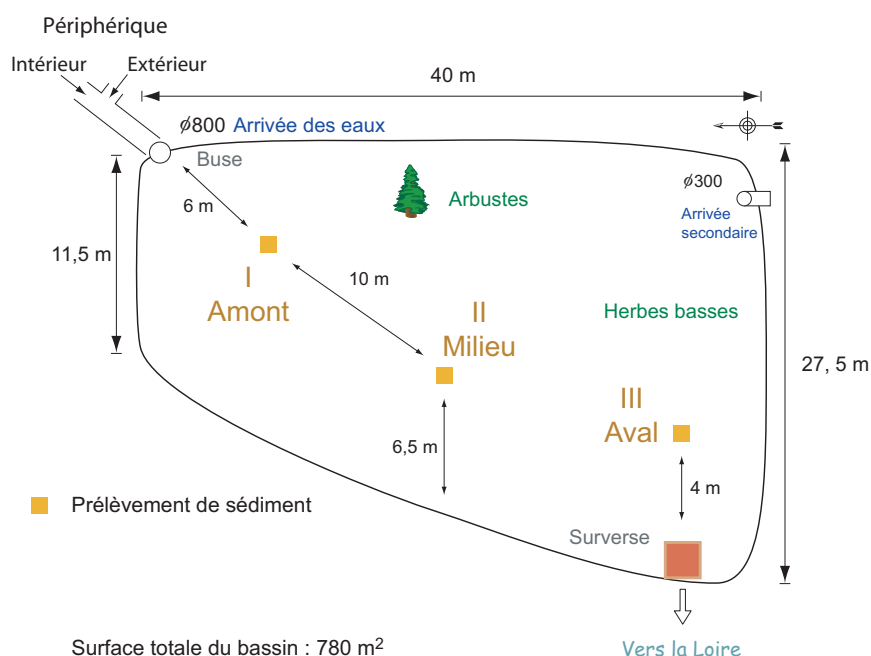


FIGURE 3.7 – Bassin de Cheviré.

Un second prélèvement, plus important en volume, a été effectué au point amont (zone rigoureusement identique à celle de mars 2003) en août 2003, afin d'avoir suffisamment de matériau pour réaliser les expériences en colonne.

Le tableau 3.1 répertorie les échantillons et leur numérotation en fonction de la zone et de la profondeur. La zone de prélèvement se limite à la zone non saturée. On constate sur le profil de sédimentation en amont du bassin, au sein des strates, l'alternance de lits de sédiments plus ou moins fins (FIG. 3.6).

On peut, dès à présent, noter le code utilisé dans tout le document :

Chiffres romains Ils repèrent la position dans le plan, c'est-à-dire les coordonnées, habituellement notées, (x,y) :

- I, l'amont, proche de la zone d'arrivée de eaux;
- II, le milieu du bassin;
- III, l'aval, proche de l'exutoire constitué par la surverse.

Chiffres arabes Ils repèrent la position selon la profondeur, c'est-à-dire selon z. Autrement dit, ils définissent les différents horizons, 1 étant le plus proche de la surface et 5 le plus profond.

TABLEAU 3.1 – Répartition spatiale des échantillons (prélèvement de mars 2003).

Profondeur (cm)	Amont		Milieu		Aval	
5	I1	Sédiment noir et très riche en matière végétale (racines, feuilles, etc.)	II1	Sédiment noir	III1	Sédiment noir et très riche en matière végétale (racines, feuilles, etc.) et humide
10						
15	I2	Sable jaune marron	II2	Sable jaune		
20			II3	Sable jaune		
25			II4	Sable jaune		
30	I3	Sable brun-noirâtre			III2	Mélange de sédiment et de sable marron plus grossier. Eau très présente
35						
40						
45	I4	Sable marron-gris				
45	I5	Sable marron				Eau
50	Eau					

3.1.3 Instrumentation et prélèvement des eaux

Trois types d'eaux sont prélevées sur le site de Cheviré avec un double objectif :

1. évaluer et comparer la répartition des métaux traces entre les fractions particulaires, colloïdales, et solubles ;
2. évaluer l'effet des variations saisonnières des paramètres physico-chimiques sur cette répartition.

On distingue (FIG. 3.8) :

- les eaux de *ruissellement* de la partie sud du pont de Cheviré recueillies à l'aide d'un préleveur automatique ;
- les eaux de *surface* du bassin, en amont près de la buse d'arrivée des eaux et, en aval du bassin près de la surverse ;
- les eaux *interstitielles*, infiltrées dans le sédiment, recueillies dans un lysimètre au niveau de la surverse.

Les eaux interstitielles seront comparées aux lixiviats des colonnes de sédiment.

3.1.3.1 Collecte des eaux de ruissellement du pont de Cheviré

Pour prélever les eaux de ruissellement en temps de pluie, nous avons développé un système original de détection du fluide, couplé à un préleveur automatique de la marque Isco[®]. L'appareil est placé dans un regard de la buse

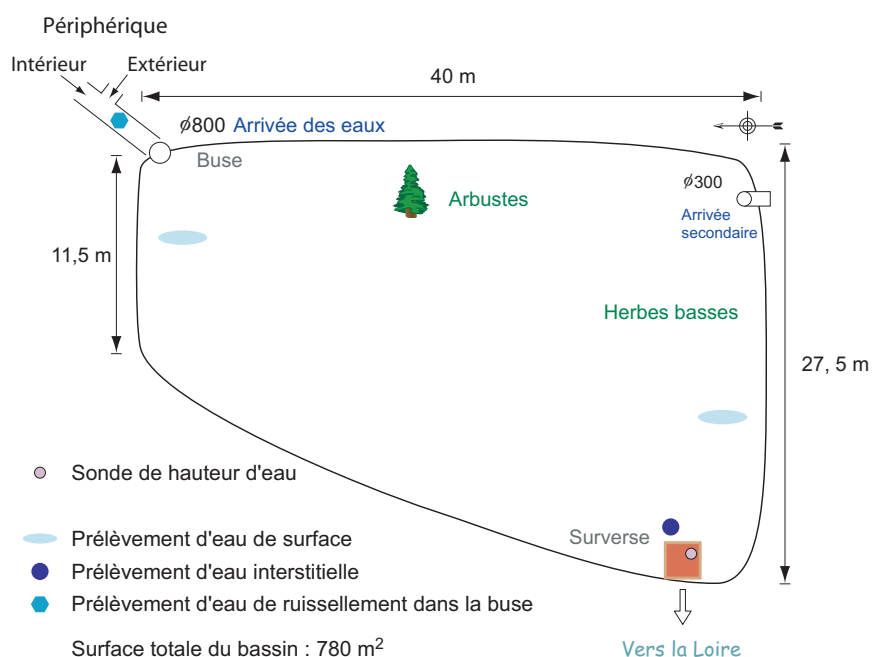


FIGURE 3.8 – Positionnement des instruments de mesure et des prélèvements in situ.

conduisant les eaux de ruissellement jusqu'au bassin (FIG. 3.8). Ce regard est situé à la confluence des conduites canalisant l'eau provenant des deux voiries (périphérique intérieure et extérieure). Ainsi, l'eau prélevée est représentative de l'eau qui ruisselle sur la majeure partie de la chaussée sud du pont³.

Une crépine en PVC est noyée dans du plâtre au niveau du radier puis reliée au préleveur (FIG. 3.9) par un tuyau en polyéthylène armé de nylon. Le préleveur est utilisé en configuration multiflacons, c'est-à-dire en 24 flacons d'un litre. Dans notre cas, les prélèvements sont de 300 mL toutes les trois minutes tant que le niveau d'eau dans la buse est suffisant. Ce niveau d'eau est repéré par deux capteurs capacitifs disposés verticalement au droit du flux. Le préleveur est actionné à partir du moment où les deux capteurs sont recouverts et jusqu'à ce que le capteur du bas soit découvert. On trouvera le détail du principe de fonctionnement et des vues de l'installation à l'annexe E.

Le débit de pompage est fait de telle sorte qu'il soit homocinétique avec l'écoulement. En paramétrant le préleveur, on lui indique la longueur de tuyau, sa section et la hauteur de pompage. On obtient un débit compris entre 150 et 300 cm³.s⁻¹. Le choix de 300 mL toutes les 3 min, permet un échantillonnage

3. On rappelle que les eaux issues des points les plus bas du pont sont évacuées dans des fossés.

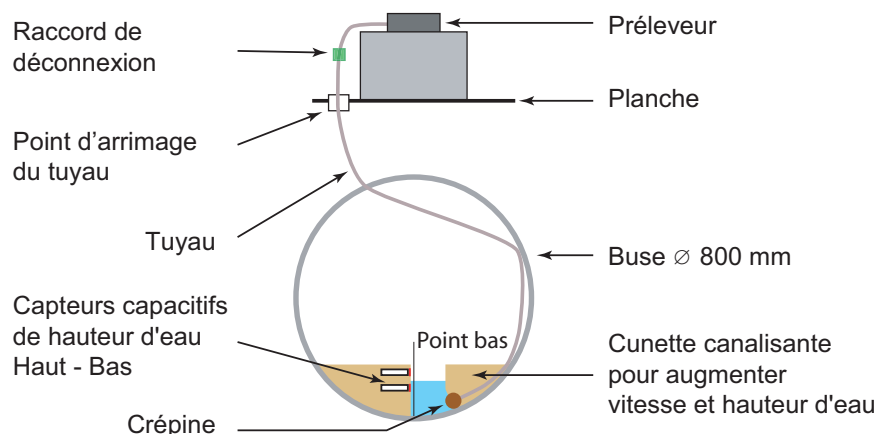


FIGURE 3.9 – Schéma du dispositif de prélèvement.

représentatif et homogène à l'échelle de l'événement pluvieux et les 24 flacons autorisent l'échantillonnage de plusieurs événements successifs sans avoir à remplacer les flacons. Ce principe est intéressant lorsqu'on cherche à caractériser un épisode pluvieux qui se présente sous forme d'averses courtes et intenses. Cet intervalle est en accord avec celui de 2 min utilisé dans des conditions similaires par Sansalone et coll. [1996].

Le site se trouve à moins de 10 min (4 km) du laboratoire ce qui permet d'effectuer un relevé après chaque événement pluvieux ou au moins 1 fois par semaine pour assurer la maintenance : alimentation électrique, embâcles, etc.

Les flacons utilisés sont en polyéthylène. Lors du relevé, le contenu des flacons correspondant à un même événement pluvieux, est regroupé dans des bidons en verre. *In situ* la température, la conductivité, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction sont mesurés avec des appareils dédiés portables préalablement calibrés (à chaque déplacement) au laboratoire.

Les bidons de verre sont ensuite conservés à 4 °C dans l'obscurité.

Depuis que le système est en fonctionnement en juillet 2004, 15 mesures ont été effectuées : 7 en automne 2004, 3 en hiver 2004-2005, 2 au printemps 2005, 3 en été 2005.

3.1.3.2 Prélèvement des eaux de surface du bassin

Ces eaux sont collectées lors du passage sur le site après chaque événement pluvieux lorsqu'elles ne se sont pas totalement infiltrées. On distingue les eaux en amont du bassin dénommées « eaux de la buse » et les eaux en aval, près de la surverse, dénommées « eau de surverse ». Les eaux sont recueillies dans des

bidons de 2,5 L en polyéthylène. Après mesure *in situ* de la température, de la conductivité, du pH, et du potentiel d'oxydo-réduction, elles sont conservées au laboratoire dans l'obscurité à 4 °C. Durant la période d'étude, 6 relevés (3 en automne 2004, 3 au printemps 2005) ont été effectués au niveau de la surverse et 5 (1 en automne 2004, 1 en hiver 2004-2005, 2 au printemps 2005, 1 en été 2005) au niveau de la buse.

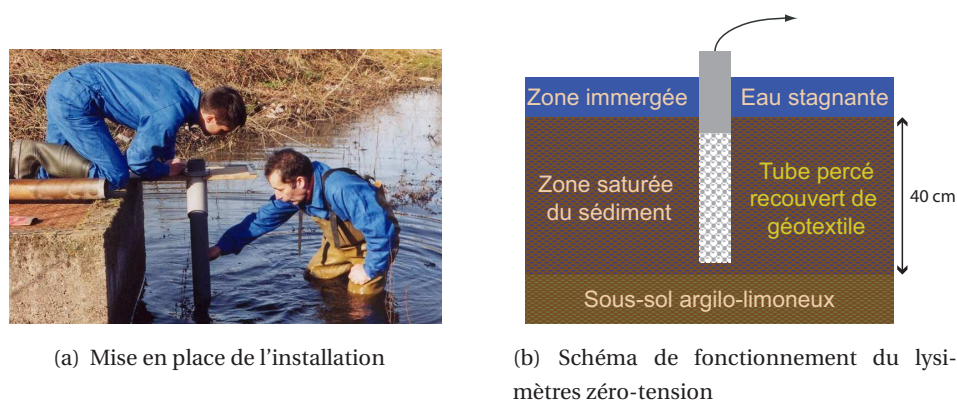
3.1.3.3 Eau libre interstitielle

Les eaux de surface s'infiltrant dans le sédiment sont recueillies par pompage ou prélèvement manuel dans un lysimètre zéro-tension.

Les lysimètres zéro-tension (LZT) sont destinés à collecter l'eau circulant dans le sol sous l'influence de la gravité et permettent également de collecter les colloïdes mobiles [Thompson et Scharf, 1994].

Notre lysimètre est constitué d'un tube en polychlorure de vinyle (PVC) fixé à proximité de la surverse (FIG. 3.8). Ce tube est percé de plusieurs trous (quelques millimètres de diamètre) à sa base et recouvert d'une membrane géotextile (Bidim Geosynthetics®) de maille 55 μm environ (FIG. 3.10) avec une conductivité hydraulique de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ [Lassabatere, 2002]. Cette taille de maille est suffisamment étroite pour éviter le bouchage du tube par un apport d'éléments fins mais assez large pour permettre le passage des particules colloïdales en suspension dans l'eau. Le tube ainsi plongé dans le sédiment, recueille l'eau qui a transité par le sédiment et qui témoigne donc de la qualité des eaux d'infiltration. On rappelle que l'on s'est assuré que l'eau recueillie ici provient d'un mouvement de haut en bas et non pas l'inverse (cf paragraphe 3.1.1.1 page 57) c'est-à-dire qu'il s'agit d'eau interstitielle provenant de la percolation des eaux de surface et non pas de la remontée des eaux de nappe. Les prélèvements d'eau, quand il y en a, sont effectués à chaque passage sur le site. Pendant la période d'étude, nous avons obtenu 10 échantillons répartis ainsi : 1 au printemps 2004, 2 en été 2004, 3 à l'automne 2004, et 4 au printemps 2005.

De la même manière, les eaux sont recueillies dans des bidons de 2,5 L en polyéthylène. Après mesure *in situ* de la température, de la conductivité, du pH, et du potentiel d'oxydo-réduction, elles sont conservées au laboratoire dans l'obscurité à 4 °C.

FIGURE 3.10 – *Système de collecte des eaux interstitielles.*

3.1.4 Caractérisation physico-chimique du sédiment et du sol du bassin de Cheviré

3.1.4.1 Analyses physiques et chimiques

Dans un premier temps, sur les onze échantillons prélevés tamisés à $2 \mu\text{m}$, on effectue des mesures globales, indépendantes *a priori* de la granulométrie.

Ces analyses concernent :

- le pH, mesuré à l'eau ultrapure selon la norme [Afnor \[1999b\]](#), NF ISO 10390];
- la conductivité, mesurée selon la norme [Afnor \[1999b\]](#), NF ISO 11265];
- le taux de carbonate, mesuré selon la norme [Afnor \[1999b\]](#), NF ISO 10693] ;
- la distribution granulométrique obtenue d'après la norme [Afnor \[1999c\]](#), NF ISO 13320-1] de septembre 2000 dont le protocole est exposé au paragraphe [3.3.1.1](#) page 80.

Par ailleurs, comme il est mentionné au paragraphe [3.1.2](#), on cherche à définir le rôle de la granulométrie dans la répartition de la pollution métallique et à le comparer avec les études antérieures. Pour cela, chacun des onze échantillons est séparé en trois classes :

- **a**, fraction de l'échantillon dont la taille des particules est comprise entre 125 et $2000 \mu\text{m}$, $125 < f < 2000 \mu\text{m}$, coupure utilisée par [Legret et coll. \[1995\]](#) ;
- **b**, fraction de l'échantillon dont la taille des particules est comprise entre 40 et $125 \mu\text{m}$, $40 < f < 125 \mu\text{m}$, coupure utilisée par [Durand \[2003\]](#) ;

- **c**, fraction de l'échantillon dont la taille des particules est inférieure à $40 \mu\text{m}$, $f < 40 \mu\text{m}$;

Ainsi par exemple, le code II3c correspond à la fraction inférieure à $40 \mu\text{m}$ dans l'horizon 3 du prélèvement effectué au milieu du bassin.

Les séparations sont effectuées en cascade par tamisage mécanique, en phase humide (eau du robinet qui, étant minéralisée, a un pouvoir extractant limité) sous vibrations avec billes d'agates, avec des tamis normalisés en inox de 2 mm, 1 mm, $500 \mu\text{m}$ et $125 \mu\text{m}$ puis avec un tamis normalisé en nylon de $40 \mu\text{m}$. Les éléments éventuellement lixivés par l'eau seront par défaut associés à la phase **c**.

On obtient ainsi 32 sous-échantillons (et non pas 33, car l'échantillon II4 ne contient pas une fraction **b** assez importante).

Les fractions **a** et **b** sont récupérées sur les tamis et immédiatement mises à congeler dans des godets en porcelaine. La fraction **c** est récupérée avec l'eau dans un godet qui subit une centrifugation jusqu'à ce que le surnageant soit visuellement limpide, en général 20 minutes à 3000 g suffisent. Le surnageant est alors éliminé et le matériau transféré dans un godet en porcelaine pour être congelé.

La congélation est la première étape du séchage du matériau par lyophilisation selon la norme [Afnor \[1999b\]](#), NF ISO 11464]. Après au moins 24 h à $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, les godets sont placés dans un lyophilisateur pendant 48 h. Une fois secs, ils sont broyés avec un broyeur Pulverisette de la société Fritsh[®].

Les 32 échantillons sont alors prêts pour la mesure des paramètres suivants :

Composés organiques Deux paramètres ont été quantifiés : la perte au feu et le taux de carbone organique total ;

Éléments majeurs La concentration en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si a été quantifiée ;

Éléments traces La concentration en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn a été quantifiée.

Le protocole utilisé pour l'ensemble de ces mesures est fourni dans le tableau 3.2 page 82.

3.1.4.2 Analyses complémentaires sur le matériau mis en colonne

La mesure de la surface spécifique nous permet d'avoir accès à la réactivité du matériau. La mesure de la surface spécifique selon la norme [Afnor \[1999c\]](#), NF

ISO 9277, BET] et de la porosité mercure ont été effectuées sur l'échantillon de sédiment amont (I1) tamisé à 2000 et 200 μm .

Des analyses de caractérisation de la matière organique avaient été menées par Durand [2003] sur le sédiment tamisé à 2 mm. Comme le matériau tamisé à 200 μm est utilisé, nous cherchons par une analyse en IRTE, à apporter des renseignements complémentaires concernant la matière organique présente dans cette fraction granulométrique. Cette mesure a été faite selon le mode opératoire défini au paragraphe 3.3.4.3 page 85.

En outre, les qualités de surface du matériau ont été déterminées afin de caractériser les structures colloïdales susceptibles d'être présentes et mobilisables. Pour cela, une étude en XPS-ESCA, dont le principe est décrit au paragraphe 3.3.4.4 page 85 et en annexe C.2 page 294 a été réalisée.

3.1.5 Caractérisation des eaux du bassin de Cheviré

3.1.5.1 Paramètres physico-chimiques

3.1.5.1.1 *In situ*

Pour l'ensemble des prélèvements d'eau effectués, le pH, la température, le potentiel redox et la conductivité sont mesurés sur place grâce à des appareils de mesure portatifs décrits dans le tableau 3.4 au paragraphe 3.3.2.

3.1.5.1.2 *Au laboratoire*

On mesure le taux de matière en suspension et une caractérisation élémentaire est effectuée. On quantifie les éléments majeurs et traces.

Du fait de la présence d'une phase particulière importante, deux méthodes sont utilisées pour approcher au mieux les concentrations en éléments totales.

Filtration et analyse des filtres Pour déterminer ces 2 parties, on filtre 100 mL d'échantillon sur un filtre Millipore[®] à 0,45 μm . Le filtrat est acidifié à 0,5 % avec de l'acide nitrique à 10 %. Le filtre utilisé est mis en solution par une attaque acide selon le protocole utilisé pour les sédiments [Afnor, 1999b, NF X31-147]. La charge totale est définie comme étant la somme des deux.

Acidification et filtration On met en fiole jaugée de 100 mL l'échantillon que l'on acidifie à 0,5 % avec de l'acide nitrique à 10 %. La fiole est passée aux ultrasons pendant 15 min et laissée au repos pendant au moins 3 h. La solution est ensuite filtrée sur un filtre Millipore[®] à 0,45 μm et analysée.

Cette solution constitue la charge totale. La charge dissoute est obtenue de la même manière que dans le cas de la séparation par filtration.

3.1.5.2 Caractérisation des phases colloïdales

Les phases colloïdales sont isolées selon le protocole de filtration-ultrafiltration défini au paragraphe 3.3.5.

Ce protocole a été appliqué sur 2 échantillons d'eaux de ruissellement, 1 échantillon d'eau de surface et sur 2 échantillons d'eau interstitielle.

3.2 Étude de la mobilisation des métaux traces à partir du sédiment

3.2.1 Dispositif expérimental

3.2.1.1 Appareillage

Les expériences sont réalisées en colonnes de laboratoire (colonnes XK Bio-
tech Pharmacia[®]) insérées dans le circuit fluide d'un système automatisé
de chromatographie basse pression à lit fixe (appareil Äktaprime, Amersham
Pharmacia Biotech[®]). Ce système est constitué d'une valve de sélection des so-
lutions, d'une pompe à membranes, d'une vanne d'injection à boucle de vo-
lume variable, d'un ensemble de cellules de mesure et d'un collecteur de frac-
tions (FIG. 3.11). Le logiciel PrimeView[®] associé à l'appareil permet, grâce à une
interface graphique, de suivre les paramètres durant l'expérience et d'exporter
les données pour un traitement informatique.

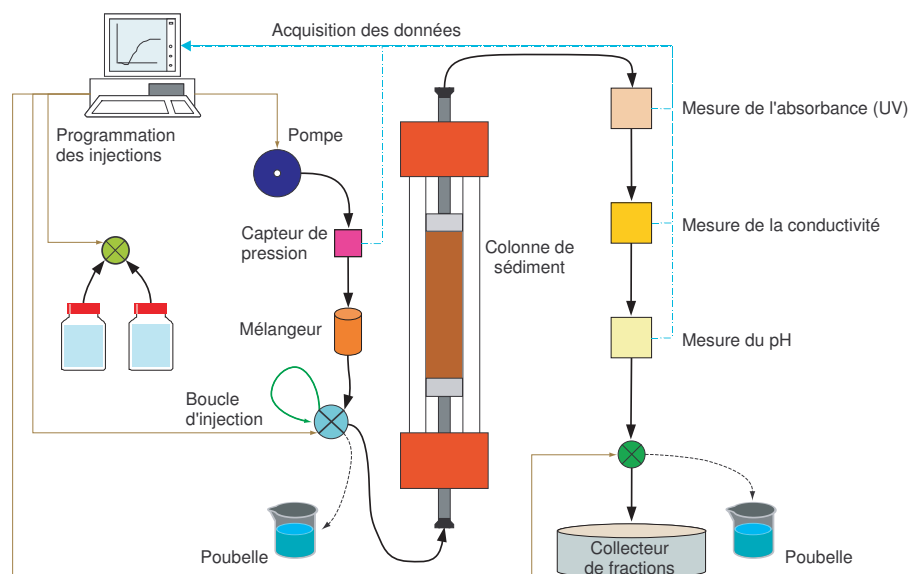


FIGURE 3.11 – Schéma de principe du circuit.

La chaîne de mesure en continu comprend :

- une cellule de mesure de la conductivité, qui fournit une valeur rame-
née à celle de la solution à 25 °C, ce qui nous affranchit de la conver-
sion lors d'expériences conduites dans des conditions de température non

constantes ce qui est toujours le cas pour les expériences de plus de 24 heures ;

- une cellule de mesure de la densité optique, les longueurs d’onde utilisables sans filtre sur le montage sont 254 nm et 280 nm. Nous avons toujours utilisé 254 nm, plus sensible aux substances humiques ;
- une électrode de mesure du pH.

Les caractéristiques détaillées de ces sondes sont données dans le tableau [G.1](#) page 320.

3.2.1.2 Préparation des colonnes de sédiment

Des colonnes de deux diamètres différents ont été préparées pour réaliser les expériences (cf. paragraphe [3.2.3](#)). Les colonnes numérotées de MC1 à MC6 ont un diamètre de 2,54 cm, avec une hauteur de lit de 8 à 16 cm. Les colonnes numérotés de GC1à GC3 ont un diamètre de 5 cm et une hauteur de lit de 19 à 26 cm. Toutes les colonnes sont surmontées d’un filtre en nylon avec une maille de 10 μm , ne permettant que le passage des particules colloïdales. Les caractéristiques précises des colonnes sont fournies dans le tableau [G.3](#).

3.2.1.2.1 Remplissage et matériau

Les colonnes sont remplies avec du sédiment amont tamisé à sec sous vibration et tamis inox à 200 μm . Ce choix de maille a été retenu car il permet d’obtenir un milieu poreux homogène et une granulométrie suffisamment dispersée pour éviter le bouchage de la colonne. De plus 200 μm est un seuil de coupure utilisé dans des études antérieures et permettent donc des comparaisons [Delmas-Gadras, 2000 ; Legret et coll., 1995]. Enfin, comme nous le verrons à la fin du paragraphe [4.2.5.2](#), la granulométrie n’est pas un facteur discriminant quant à la répartition de la pollution métallique, ainsi il n’y a pas *a priori* de perte d’information en opérant cette restriction.

Nous avons choisi de laisser sécher le matériau à l’air puis de le tamiser sous vibration à sec. Cette méthode ne convient certes pas pour une caractérisation granulométrique car elle ne permet pas de séparer suffisamment les particules entre elles mais elle convient dans notre cas. En effet, on cherche finalement à produire un matériau dont les constituants sont inférieurs à 200 μm , et c’est ce à quoi elle aboutit même si on ne récupère pas toute la fraction inférieure à 200 μm . Le produit est ensuite homogénéisé par agitation et rangé dans un bidon en polyéthylène.

La question de savoir si l'on fait une ségrégation de particules ou d'agrégats se pose alors. Il s'avère, et nous y reviendrons dans le paragraphe 4.2.2.1, que la méthode est efficace et permet bien de séparer les constituants en particules.

La colonne, fermée par le bas, est remplie, sous hotte. Le matériau étant très pulvérulent, on procède par étape avec des couches de 1 cm environ. Pour chaque couche ainsi ajoutée, on tasse légèrement le matériau afin de conserver l'homogénéité de la structure sur l'ensemble de la colonne. On aurait pu procéder à un compactage, méthode intéressante si l'on cherche un taux de compacité précis ou à avoir la porosité du milieu poreux naturel ce qui n'est pas le cas pour notre matériau déstructuré, mais cela aurait engendré la formation de strates qui auraient modifié le comportement hydraulique du matériau en produisant des discontinuités.

Par ce protocole, on obtient une répétabilité satisfaisante et des conditions d'écoulement similaires d'une expérience à l'autre.

3.2.1.2.2 Saturation

Une fois remplie de sédiment, la colonne est refermée et dégazée à l'aide de CO₂, à faible débit (bulle à bulle), pendant 20 minutes à 2 heures selon le volume poreux. Le CO₂ est facilement soluble dans l'eau ($C_{H_{CO_2}} = 33,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$)⁴. Ainsi lorsque la colonne sera saturée avec une solution aqueuse, elle sera en mesure d'explorer tous les pores, le CO₂ se dissolvant. Ce serait moins vrai avec de l'air constitué à 79 % d'azote qui lui est très peu soluble dans l'eau ($C_{H_{N_2}} = 0,642 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$)⁴.

La colonne est saturée par une solution de chlorure de sodium de concentration 0,08 mol.L⁻¹. Le choix de cette concentration est issu d'un compromis entre les données de la littérature et celles du terrain. En effet, [Fauré et coll. \[1996\]](#) ; [Kretzschmar et coll. \[1999\]](#) indiquent que la mobilisation des particules colloïdales est effective pour une concentration en sel inférieure à 0,16 M et s'accroît à mesure que la concentration en sel diminue [[Gamerding et coll., 1999](#)]. Par ailleurs, [Legret et coll. \[1997\]](#) ; [Legret \[2001\]](#) ; [Pagotto \[1999\]](#) ont trouvé dans leurs analyses d'eau de ruissellement des concentrations qui conduisent à une force ionique de l'ordre de 0,04 M et pouvant atteindre 0,1 M. [Norrström et Bergstedt \[2001\]](#) montrent que les actions hivernales de salage ont un effet stabilisant pour les particules colloïdales.

4. La loi de Henri permet de relier la concentration en gaz dissous à la pression du gaz par la relation suivante $[\text{Gaz}_{\text{aqueux}}] = C_{H_{\text{Gaz}}} \times p_{\text{Gaz}}$, où $C_{H_{\text{Gaz}}}$ est la constante de Henri du gaz et p_{Gaz} la pression partielle du gaz dans l'atmosphère.

En utilisant une solution à 0,08 M, on ne déstabilise pas trop le matériau en place et on s'apparente aux eaux que l'on peut trouver sur le terrain.

Le débit d'injection des solutés dans la colonne est constant, de l'ordre de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ soit une vitesse de pore de $5 \text{ m}\cdot\text{jour}^{-1}$ environ, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle mise en œuvre par [Grolimund et coll. \[1996\]](#) ($2,3\text{-}6,9 \text{ m}\cdot\text{jour}^{-1}$). Une estimation de la vitesse d'infiltration a été faite in situ, cette valeur ramenée à un débit en colonne conduisant à une valeur de l'ordre de $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ comme on le verra dans le paragraphe [4.2.1](#). Ce débit correspond à la valeur minimale de débit du système. De plus, le matériau, très fin, risque de générer des pertes de charge, influençant la stabilisation du débit. Aussi, la durée d'expérimentation a-t-elle été réduite en augmentant la vitesse d'infiltration d'un facteur d'environ 10 par rapport au terrain à celle définie *in situ*.

3.2.2 Caractérisation hydrodynamique du milieu poreux

On cherche ici à travailler dans un système homogène où l'écoulement est principalement convectif peu dispersif, où l'ensemble du volume poreux est occupé par de l'eau mobile. Pour cela on va devoir caractériser l'écoulement et vérifier la qualité du remplissage, en procédant à l'étude du comportement d'un traceur dans notre milieu. Nous avons choisi d'utiliser l'ion Br^- , couramment utilisé pour les traçages [[Février, 2001](#)].

Dans le paragraphe suivant on rappelle brièvement la théorie et les hypothèses faites. Une approche plus approfondie pourra être trouvée dans [Villiermaux \[1993\]](#).

3.2.2.1 Définitions et hypothèses

Dans notre cas, on ne travaille qu'avec des fluides incompressibles et par ailleurs on suppose que :

1. le système est un milieu poreux ne possédant qu'une entrée et qu'une sortie définies (pas de fuite) ;
2. le fluide est en régime d'écoulement permanent ;
3. à l'entrée et à la sortie, l'écoulement se fait en convection forcée sans mélange en retour ni diffusion. Cette hypothèse est assurée dans nos colonnes de laboratoire du fait de la très faible section des tuyaux d'alimentation (entrée) et de sortie de colonne ;
4. le milieu poreux ne se modifie pas au cours du temps, l'expérience est reproductible du point de vue de l'écoulement physique.

On injecte dans le milieu poreux, à $t = t_0$ et instantanément, une quantité n_0 de traceur n'interagissant pas avec la matrice poreuse (pas d'échange, c'est le cas de l'ion Br^-) et on suit son devenir (sa « trace ») au cours du temps en sortie de colonne. Cela revient à dire que l'on va étudier la variation de C — c'est-à-dire la concentration du traceur — au cours du temps. La fraction de volume de fluide qui sort entre le temps t et $t+dt$ contient les molécules de traceur qui ont séjourné un temps t dans le milieu. La courbe $C(t)$ constitue une représentation des temps de séjour. En normant, on obtient la DTS, f , au sens des distributions, c'est-à-dire la fonction de densité de probabilité.

On a donc :

$$f(t) = \frac{C(t)}{\int_{t_0}^{\infty} C(t) dt} \quad (3.1)$$

On vérifie aisément que $\int_{t_0}^{\infty} f(t) dt = 1$

3.2.2.2 Moments de la DTS

L'intégralité de l'information fournie par $C(t)$ n'est pas toujours facile d'accès ou nécessaire à l'étude. Elle peut se caractériser plus simplement à l'aide des moments qui permettent d'obtenir la valeur moyenne de la distribution, sa dispersion, etc. Le moment d'ordre n est défini par :

$$\mu_n = \int_{t_0}^{\infty} t^n f(t) dt \quad (3.2)$$

Ainsi : $\mu_0 = 1$ et $\mu_1 = t_s$, le temps de séjour moyen.

On définit par ailleurs le moment centré autour du temps de séjour moyen par :

$$\mu'_n = \int_{t_0}^{\infty} (t - t_s)^n f(t) dt \quad (3.3)$$

Par exemple, la variance σ^2 de la distribution est définie par :

$$\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

Dans nos expériences, le volume poreux varie de 20 à 40 mL, on injecte à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ un volume de 500 μL de bromure de sodium de concentration 0,08 M — c'est-à-dire la même que la solution de saturation — ce qui induit une force ionique identique et par ailleurs la conductivité de la solution est très peu modifiée, les coefficients d'activité étant très proches : 12,64 $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour NaCl et 12,84 $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeurs théoriques à 25 °C).

On se place donc bien dans la configuration d'une injection de type distribution de Dirac ($V_{\text{inj}} < 3 \% \text{ de } V_p$) d'un traceur.

3.2.3 Protocoles expérimentaux

3.2.3.1 Justification des paramètres testés

Nous avons choisi de mettre en évidence le rôle de deux paramètres pouvant être influents sur le relargage des éléments traces sous forme colloïdale :

Changement de salinité Durant les périodes hivernales, le maintien de conditions satisfaisantes de trafic impose l'utilisation de fondant routier pour lutter contre la neige et le verglas. Le principal fondant utilisé est le NaCl qui peut être épandu jusqu'à une tonne au kilomètre. Les eaux de ruissellement ainsi formées durant cette période et même plusieurs semaines après la fin de l'hiver, sont donc très fortement chargées en sel et possèdent une force ionique élevée. Après le lessivage des premières pluies du printemps, les eaux possèdent une salinité nettement plus faible. Le sédiment en place *in situ* subit alors un choc de salinité. C'est ce type de phénomène que l'on a cherché à reproduire dans une première série d'expériences.

Influence de l'arrêt et reprise du débit Comme on a pu le voir dans la description du site (voir paragraphe 3.1.1.1), le bassin alterne des périodes où il est en eau et d'autres où il est à sec. Durant les périodes où il est en eau, l'écoulement dans le sédiment se fait en charge, sous la pression de la colonne d'eau. Lorsque le taux de saturation devient trop faible l'écoulement s'arrête et ne reprendra qu'à la prochaine mise en eau. L'objet de notre deuxième série d'expériences est d'évaluer l'impact de ces arrêts-reprises du débit sur le relargage des éléments traces. Cependant nous nous limiterons au cas où le système reste entièrement saturé.

Dans ces deux types d'expérience, le système est préparé de la même façon :

1. Nettoyage, rinçage, séchage de la colonne⁵ ;
2. Remplissage de la colonne avec le sédiment ;
3. Saturation, traçage à $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;
4. Éluion de 2 à $3 V_p$ jusqu'à stabilisation des signaux de pH, densité optique, et conductivité ;
5. Mise à zéro de la densité optique.

La stabilisation des signaux correspond à la phase transitoire durant laquelle les sels se dissolvent. Pour les expériences conduites dans cette étude, la durée de cette phase est assez brève. La mise à zéro de la D.O. permet d'éliminer le

5. Le détail de l'opération est fourni en annexe G.

bruit de fond pour mettre en évidence les effets de la variation des paramètres chimiques et dynamiques.

3.2.3.2 Influence d'une variation de force ionique

La colonne a été préparée selon le protocole défini plus haut et elle est parcourue par une solution de NaCl à 0,08 M avec un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. À $t=0$, on modifie la salinité de la solution d'élution en injectant instantanément, à débit constant ($1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), une solution de NaCl à 10^{-4} M .

Le profil de l'expérience est donné sur la figure 3.12.

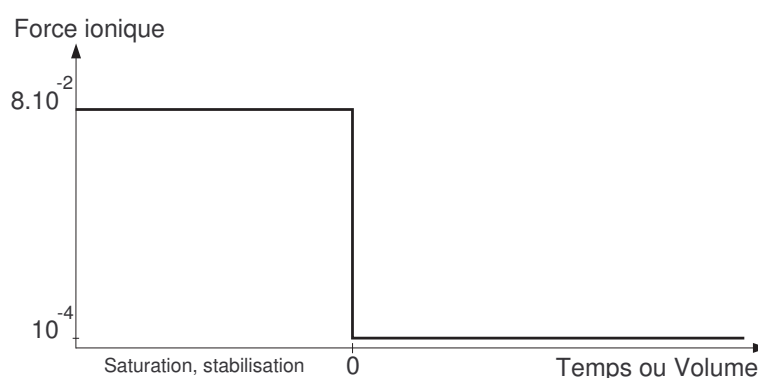


FIGURE 3.12 – Profil de la force ionique de la solution injectée.

On suit en continu, le pH, la densité optique (D.O.) et la conductivité. On fait une collecte discrète de l'éluat par fraction de 5 mL pendant $4 V_p$.

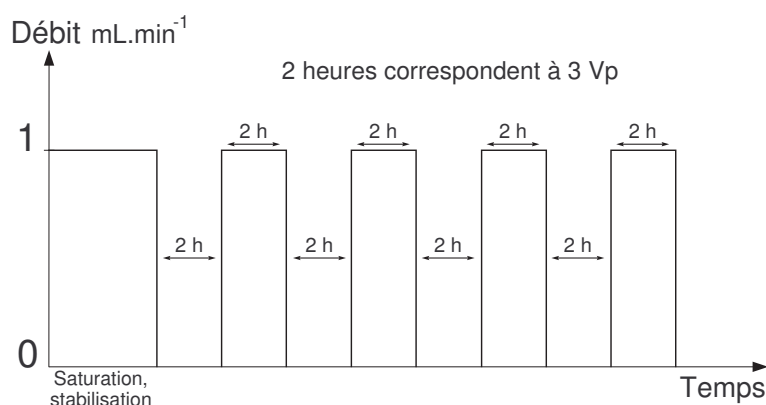
3.2.3.3 Influence de l'arrêt et reprise du débit

La colonne a été préparée selon le protocole défini plus haut et elle est parcourue par une solution de NaCl à 0,08 M avec un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

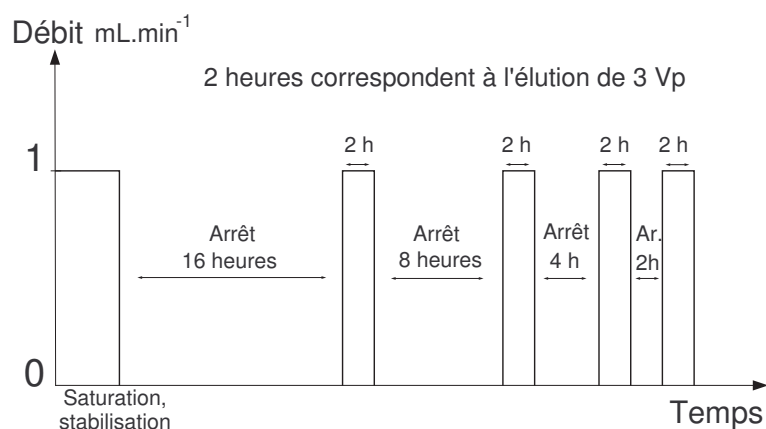
Deux types d'études ont été conduits :

Arrêt de durée constante Après la phase de stabilisation on applique 4 cycles constitués d'un arrêt de 2 heures, puis d'une élution pendant $3 V_p$ à $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, comme on peut le voir sur la figure 3.13(a).

Arrêt de durée variable Après la phase de stabilisation on applique 4 cycles constitués respectivement d'un arrêt de 16, 8, 4, et 2 heures, suivie d'une élution pendant $3 V_p$ à $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La représentation graphique est fournie sur la figure 3.13(b).



(a) Arrêt de durée constante



(b) Arrêt de durée variable

FIGURE 3.13 – Profil du débit dans les expériences d'arrêt et reprise de l'écoulement.

Durant ces deux expériences, on suit en continu, la D.O., le pH et la conductivité. On procède en outre à une collecte discrète de l'éluat par fraction de 5 mL.

3.2.4 Caractérisation physico-chimique des éluats

3.2.4.1 Composition chimique totale

Pour chaque fraction ou regroupement de fractions (nécessité d'un volume conséquent pour l'analyse) on mesure la concentration en COT, éléments majeurs et traces selon les protocoles définis dans le tableau 3.3 page 82.

3.2.4.2 Caractérisation de la phase colloïdale

Sur l'éluat brut, une analyse spectrale dans l'UV, le visible et l'infrarouge a été faite. Les rapports d'intensité à différentes longueurs d'onde apportent des renseignements sur la composition en matière organique de l'échantillon.

Les phases colloïdales sont isolées selon le protocole défini au paragraphe 3.3.5 page 86. Le protocole a été appliqué sur 3 échantillons d'éluat de colonnes ayant subi un choc de force ionique. Pour chaque phase, la concentration en COT, éléments majeurs et éléments traces est mesurée.

Des analyses en XPS ont été faites sur l'éluat brut. Pour cela, quelques gouttes de solution ont été déposées sur une plaque d'aluminium qui a ensuite séché à l'air libre sous la protection d'un verre de montre. La surface est alors analysée selon le protocole défini au paragraphe 3.3.4.4 page 85.

Des analyses au MET-EDS ont été conduites sur l'éluat filtré à 1,2 μm , filtré à 0,22 μm , et filtré à 30 kDa selon le protocole défini au paragraphe 3.3.6.3 page 90.

Une caractérisation de la faune bactériologique et fongique, a été faite dans l'éluat de la colonne numéro 7. Un échantillon a été mis en culture, et un comptage des bactéries a été réalisé.

Un échantillon d'éluat filtré à 1,2 μm , issu d'un choc de salinité, a été analysé avec un Zétasizer Nano ZS de la société Malvern[®] ce qui a permis de mesurer la distribution granulométrique (par MALLS) et le potentiel zêta (effet Doppler).

Enfin, un échantillon d'éluat brut, issu d'un choc de salinité, a été analysé en FFF-ICP, selon la méthode exposée au paragraphe 3.3.5.2 page 88.

3.3 Méthodes d'analyse et de caractérisation

3.3.1 Analyses physiques

3.3.1.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique d'une matrice (sol ou sédiment) s'effectue sur l'inférieur à 2 mm en deux temps :

Répartition en 3 classes Il s'agit là de déterminer le pourcentage de refus à 1 mm, à 500 μm , et le passant à 500 μm . Pour cela, l'échantillon brut (non séché) est passé, en phase humide (eau du réseau) et sous vibration, sur une colonne de tamis inoxydables normalisés, à maille carrée de 2 mm, 1 mm, et 500 μm . Chaque phase est ensuite passée à l'étuve à 105 °C jusqu'à poids constant.

Granulométrie de l'inférieur à 500 μm Il s'agit là de déterminer la distribution granulométrique de l'inférieur à 500 μm et elle est obtenue par diffraction laser à partir de l'échantillon brut tamisé à l'eau à 500 μm .

Un granulomètre à diffraction laser (Malvern[®] Master sizer MS 1005) est utilisé. Cet appareil se compose d'un tube à gaz He-Ne de faible puissance (2 mW) émettant un faisceau de 18 mm de diamètre, de longueur d'onde 633 nm. Le laser éclaire une cellule d'échantillonnage et une lentille convergente de 300 mm de distance focale. L'intensité lumineuse diffusée est mesurée grâce à 31 détecteurs disposés selon une progression géométrique d'angle de 0,03 à 50 degrés par rapport au trajet optique direct.

La mesure repose sur la théorie de Fraunhofer qui nécessite des hypothèses assez fortes :

- particules sphériques, non poreuses et opaques ;
- diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde ($d > 5\lambda$) ;
- particules suffisamment éloignées les unes des autres (condition vérifiée par le taux d'opacité) ;
- mouvement aléatoire des particules ;
- toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité (quelle que soit leur taille).

Par la suite, en supposant la masse volumique constante sur toute la distribution, le logiciel du granulomètre que nous avons utilisé permet d'ajouter les

valeurs des passants des tamis et ainsi d'obtenir la distribution volumique de 1 à 2000 μm .

Avant chaque série de mesure, un échantillon de contrôle qualité interne (C.Q.I.) est passé. Une carte de contrôle est établie, si les valeurs sortent des limites, les conditions opératoires et les réglages de l'appareil sont vérifiés.

3.3.1.2 Minéralogie

Les analyses minéralogiques n'ont pas été refaites dans cette étude mais les résultats sont donnés d'après les études antérieures [Delmas-Gadras, 2000] sur le matériau. On présente ici la méthode ayant conduit à ces résultats.

Pour identifier les principaux minéraux présents dans le sédiment, les échantillons ont été soumis aux investigations prévues pour l'analyse minéralogique à savoir :

- mise en solution complète par fusion et reprise de la perle à l'acide nitrique au 1/50^e ;
- analyse chimique élémentaire de la solution obtenue ;
- analyse diffractométrique des rayons X.

L'analyse diffractométrique des rayons X (DRX) est réalisée avec un diffractomètre PHILIPS PW 1830. Les spectres obtenus ont permis de déterminer de façon qualitative la composition des échantillons. L'identification n'est pourtant pas exhaustive en raison de l'incapacité de la DRX à détecter les structures non cristallines. Les phases amorphes ayant une très grande réactivité, comme celles contenant des oxydes de manganèse, d'aluminium, ou de fer, ne sont pas détectées.

3.3.2 Paramètres physico-chimiques

On rappelle dans les tableaux 3.2 et 3.3, les méthodes utilisées pour la détermination de la concentration en COT, éléments majeurs et traces, et des autres paramètres.

TABLEAU 3.2 – Méthodes et normes utilisées pour la caractérisation des sédiments et des sols.

Nature de l'analyse	Référence	Date	Méthode
pH (dans H ₂ O)	NF ISO 10390	11.1994	Électrode en verre, suspension 1/5
Conductivité électrique spécifique	NF ISO 11265	01.1995	Électrodes en platine ou graphite sur extrait aqueux de suspension 1/5 filtrée à 0,45 µm
Matière volatile	NF EN 12879	11.2000	Perte au feu du résidu sec par calcination à 550 °C
Carbone Organique Total	NF ISO 14235	09.1998	Oxydation sulfochromique
Teneur pondérale en matière sèche et en eau	NF ISO 11465	08.1994	Gravimétrie
Analyse granulométrique	NF ISO 13320-1		Tamisage et diffraction laser
Masse volumique apparente			Pesée d'un volume
Aluminium, Calcium, Chrome, Cuivre, Fer, Manganèse, Magnésium, Nickel, Potassium, Silice, Sodium, Zinc Réduction en poudre (< 200 µm)			Broyeur avec billes en carbure de tungstène
Mise en solution totale :	NF X 31-147	07.1996	Attaque acide (450 °C HF HClO ₄)
Dosage	NF EN ISO 11885	03.1998	I.C.P.
Cadmium, Plomb Réduction en poudre (< 200 µm)			Broyeur avec billes en carbure de tungstène
Mise en solution totale :	NF X 31-147	07.1996	Attaque acide (450 °C HF HClO ₄)
Dosage	FD T 90-119	07.1998	S.A.A. four

TABLEAU 3.3 – Méthodes et normes utilisées pour la caractérisation des phases liquides.

Nature de l'analyse	Référence	Date	Méthode
Conductivité	NF EN 27888	01.1994	Électrodes en platine ou graphite
pH	NFT 90-008	02.2001	Électrométrie
Résidu sec	NFT 90-029	08.2002	Étuvage ventilé à 105 °C
MES	NF EN 872	04.1996	Filtration sur filtre en fibres de verre
Chlorure, Nitrate, Sulfate	NF EN ISO 10304-1	06.1995	Chromatographie ionique
Aluminium, Calcium, Chrome, Cuivre, Fer, Magnésium, Manganèse, Nickel, Plomb, Potassium, Silice, Sodium, Zinc	NF EN ISO 11885	03.1998	I.C.P.
Cadmium	NF EN ISO 5961	08.1995	S.A.A. four
Chrome	NF EN 1233	09.1996	S.A.A. four
Cuivre, Nickel, Plomb	FD T 90-119	07.1998	S.A.A. four
Zinc	FD T 90-112	07.1998	S.A.A. flamme

Le tableau 3.4 indique le matériel utilisé pour les mesures de pH, potentiel redox et conductivité au laboratoire et *in situ*.

TABLEAU 3.4 – *Caractéristiques des sondes utilisées.*

Sonde		pH ou pH/Redox	Conductivité
Laboratoire	Modèle	pHC3081	CDC241-9
	Type	Ag/AgCl	
	Pilote	TIM 900	CDM210
	Marque	MeterLAB	MeterLAB
Terrain	Modèle	SenTix 41-3	TetraCon325
	Pilote	Multi 340i	Multi 340i
	Marque	WTW	WTW

3.3.3 Chromatographie ionique

Cette technique est utilisée pour quantifier la concentration en anions : Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} selon la norme [Afnor \[1999a\]](#), NF EN ISO 10304-1].

L'appareil utilisé est un DIONEX DX-100. Les mesures des concentrations sont calculées à partir de l'aire du signal que l'on compare à celle des espèces de la courbe étalon. Une solution mère à 1000 ppm permet de réaliser les standards de la courbe. Les échantillons sont stockés à 4 °C, à l'abri de la lumière et si nécessaire dilués dans de l'eau ultrapure au moment de la mesure.

3.3.4 Spectroscopie

3.3.4.1 Inductively Coupled Plasma : ICP

Le principe, bien connu aujourd'hui, ne sera pas détaillé. On rappelle juste ici que l'échantillon est introduit sous forme liquide, la dissolution des particules étant assurée par une attaque acide [[Afnor, 1999b](#), NF X 31-147], dans une chambre où, par induction, un plasma d'argon d'environ 5000 à 8000 K est créé. À cette température tous les atomes sont ionisés, c'est-à-dire qu'ils ont perdu leur cortège électronique. Le signal fourni par l'échantillon est comparé avec celui fourni par les solutions de la gamme étalon des différents éléments à doser. La gamme d'étalonnage est réalisée à partir de solution du commerce, ou préparée à partir de sels pesés puis dissous dans de l'eau ultrapure (MilliQ Elga®).

ICP-AES Avec cet appareil, on va utiliser le phénomène photoélectrique. En retournant à son niveau d'énergie fondamental, l'élément *émet* une série de photons caractéristiques et propres. Le comptage de ces photons permet d'accéder à la concentration du dit élément. Cette technique, quoique peu sensible est appréciée pour sa rapidité (quelques dizaines d'éléments par

minute) et presque tous les éléments de la classification périodique sont accessibles au dosage. Elle est très bien adaptée au dosage des éléments majeurs. Le laboratoire est équipé du spectromètre d'émission atomique avec plasma couplé par induction Varian[®] Liberty 220. Celui-ci sera utilisé dans la majeure partie de cette étude. Les limites de quantification ainsi que les marges d'*incertitudes* sont fournies en annexe C.1.1.

ICP-MS Avec cet appareil, les éléments vont être séparés par leur différence de rapport masse/charge. Cette technique, est très sensible (de l'ordre du pg.L^{-1}) et nécessite un volume d'échantillon très faible : environ 3 mL pour 15 éléments. De la même façon, l'analyse est rapide (quelques dizaines d'éléments par minute) et presque tous les éléments de la classification périodique sont accessibles au dosage. En outre, ce système permet la discrimination isotopique.

3.3.4.2 Absorption atomique

Le principe de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), est lui aussi assez connu. Il s'agit cette fois d'exciter l'échantillon, préalablement nébulisé, avec une lampe émettant un spectre discret caractéristique de l'élément recherché. La physique quantique indique que si l'élément est présent, il va absorber l'énergie des photons pour passer à un niveau d'énergie supérieur. Cette énergie ne se retrouvera pas sur le capteur situé après l'échantillon. L'application de la loi empirique de Beer-Lambert-Bouguer⁶ permet d'accéder à la concentration de l'élément recherché.

Le SAA est beaucoup plus sensible que l'ICP-AES mais nécessite un temps d'analyse long : un échantillon pour un élément toutes les sept minutes.

Les deux appareils sont disponibles au laboratoire :

Varian Spectra 300 Il est équipé d'un correcteur de fond (lampe au deutérium) et d'un échantillonneur automatique. La lampe à cathode creuse et les tubes graphite utilisés sont de marque Varian[®]. Les solutions d'étalonnage ont été préparées à l'aide du diluteur automatique Hamilton ;

SpectrAA Zeman 220Z Il est équipé d'un échantillonneur automatique et est piloté par le logiciel dédié SpetrAA 220Z.

Les limites de quantification comme les marges d'*incertitudes* sont fournies en annexes C.1.2.

6. $A = \epsilon l C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ avec A, l'absorption ; ϵ , l'absorptivité molaire ou coefficient d'extinction molaire ; l, l'épaisseur de solution traversée par le faisceau ; C, la concentration de l'élément ; I_0 , l'intensité du faisceau incident ; I, l'intensité du faisceau transmis.

3.3.4.3 UV-Visible-Infrarouge

En spectroscopie UV-Visible-Infrarouge, on met en évidence le mouvement vibratoire des particules constitutives de la matière. Il s'agit alors de système oscillant de fréquence propre $\Omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Ainsi, les atomes « lourds » seront excités aux faibles fréquences donc plutôt dans l'infrarouge et les électrons « légers » vont être sensibles dans le visible et l'ultraviolet.

L'appareil utilisé pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER Lambda5. Les substances humiques sont réputées pour absorber fortement entre 190 et 800 nm. En particulier, l'analyse autour de 260 nm permet de mettre en évidence les groupes fonctionnels de type aromatique et notamment la liaison C = C. Par ailleurs, [Chen et coll. \[1977\]](#), cité par [Chen et coll. \[2002\]](#) ont montré que l'étude des rapports d'intensité d'absorption à 465 et 665 permet de déterminer la part d'acide humique et fulvique dans l'échantillon. Si le rapport est inférieur à 5, il s'agit d'AH. S'il se trouve entre 6 et 8,5, il s'agit d'AF.

L'analyse spectroscopique dans l'infrarouge permet de caractériser les groupements fonctionnels majeurs constitutifs d'un composé ou d'un ensemble de composés, principalement dans les structures organiques mais permet d'avoir également des indications sur la fraction inorganique.

Pour l'infra-rouge, il s'agit d'un spectromètre PERKIN-ELMER Spectrom1000 et l'échantillon de 2 à 3 grammes est préparé dans une pastille de KBr de 200 grammes.

3.3.4.4 Spectroscopie de photoélectrons X : XPS, ESCA

L'irradiation de la matière par des rayons X entraîne l'éjection d'électrons. L'énergie de ces électrons permet d'identifier les éléments présents à la surface du matériau. La spectroscopie de photoélectrons X est utilisée dans différents domaines : recherche, développement ou fabrication. Cette technique permet d'obtenir la composition chimique sur une profondeur de quelques nanomètres et de déterminer l'environnement chimique des éléments identifiés : nature des liaisons chimiques et quantification de la part de chacune de ces liaisons.

Presque tous les éléments sont détectés, sauf l'hydrogène [[Benoit, 2003](#)].

Le principe de la technique est décrit en annexe [C.2](#).

Une analyse XPS commence d'abord par une préparation de l'échantillon. En effet, l'analyse nécessite un vide poussé à 10^{-11} bar. Pour cela l'échantillon

est placé sur une plaque au moyen d'un adhésif double face en carbone qui assure la conductivité de l'échantillon. La profondeur de pénétration des électrons étant de quelques Ångströms la couche de carbone ne peut pas interférer dans l'analyse.

La plaque de $8 \times 13 \text{ mm}^2$, est elle-même placée sur une canne, qui permet d'introduire l'échantillon dans une chambre où un vide primaire est créé par une pompe à vide, puis lorsque la pression est suffisamment faible, dans la chambre d'analyse où la pression nécessaire à l'analyse est générée par une pompe ionique. La surface analysée est de l'ordre de $3 \times 3 \text{ mm}^2$.

La mesure proprement dite se déroule en deux temps. En premier lieu un spectre large, en enregistrant les énergies de 0 à E_{max} = énergie des photons incidents, est réalisé de manière à déterminer les régions intéressantes. Dans un second temps, un deuxième passage est effectué en ciblant sur les zones définies au premier passage.

3.3.5 Fractionnement colloïdal

3.3.5.1 Ultrafiltration

Le compromis (coût, délais, etc.) nous a conduit à utiliser un protocole de filtration-ultrafiltration en veillant à utiliser des pressions raisonnables et à bien nettoyer les membranes avant leur réutilisation.

Plusieurs séries de filtration avec différents seuils de coupure ont pu être utilisées mais le principe global est toujours le même. Il est défini sur la figure 3.14.

Les seuils de coupure ont été choisis afin de correspondre aux différentes classes de colloïdes que l'on a répertoriées dans le tableau 2.1 page 23. L'utilisation d'une cascade a été adoptée après avoir rencontré des difficultés lors de filtration directe, la formation de « galette » ayant parfois été observée. Une filtration progressive permet de limiter ce problème. Par ailleurs, Eyrolle et Charmasson [2004] ont suivi un schéma similaire.

Dans la suite de ce travail, sauf mention contraire, d'un point de vue pratique, nous définissons par :

Particulaire la fraction ne passant pas la maille de 3 ou $1,2 \mu\text{m}$ selon le cas ;

Colloïdale la fraction passant le seuil de coupure à 3 ou $1,2 \mu\text{m}$ mais qui est retenue au seuil de coupure de 5 kDa ;

Dissous la fraction non retenue au seuil de coupure de 5 kDa.

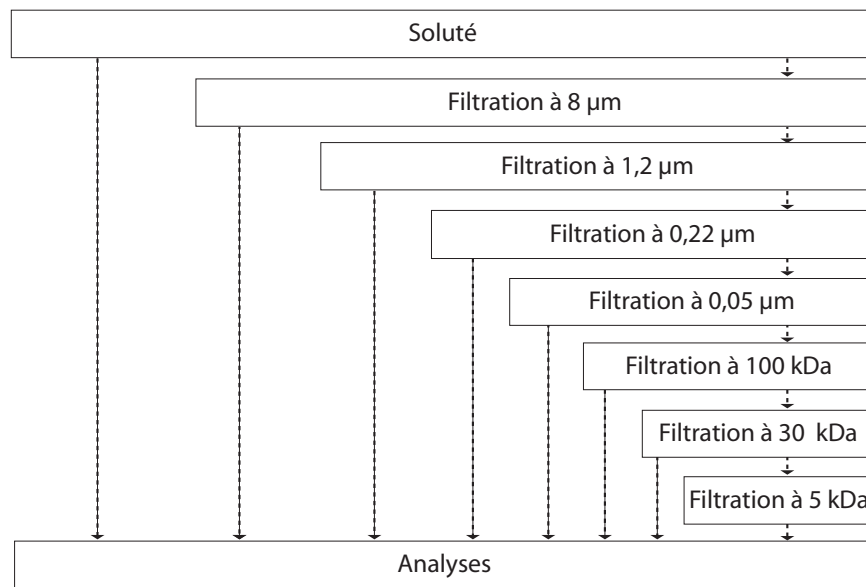


FIGURE 3.14 – Schéma de fractionnement « granulométrique » des solutions.

Pour les premières étapes de filtration (8 µm ; 3 µm ; 1,2 µm ; 0,45 µm ; 0,22 µm ; 0,05 µm) on a utilisé soit une unité de filtration sous vide (0,8 bar) soit une cellule Amicon[®] (FIG. 3.15) avec pour les deux cas, des membranes Millipore[®] en nitrocellulose.

Pour la partie d'ultrafiltration (100 kDa ; 30 kDa ; 10 kDa ; 5 kDa) on utilise une cellule Amicon[®] (FIG. 3.15) avec des membranes régénérables en polyéthersulfone.

Nous avons également utilisé des tubes d'ultrafiltration (VivaSpin VivaScience[®]) de seuil de coupure 100 kDa ; 30 kDa ; 3 kDa, mais les premiers résultats n'ont pas été probants [Jacquemin, 2004] et cette technique n'a pas été réutilisée.

À chaque étape, on remplit la cellule au 2/3 et on met l'agitateur magnétique en action. On applique alors une pression d'azote de 1,5 à 2 bars. On utilise ce gaz inerte car il est peu soluble dans l'eau. On recueille le passant et lorsque le niveau dans la cellule atteint le dernier quart, on arrête le flux d'azote et on refait le niveau pour atteindre les 2/3. On recommence jusqu'à ce tout le volume à traiter ait été introduit. Lors du dernier passage, on récupère ce qui va s'appeler le rétentat, c'est-à-dire ce qui reste dans la cellule. On ne va pas à sec car cela induit des phénomènes de polarisation, séchage, qui modifient les propriétés de la membrane comme on l'a décrit dans le paragraphe 2.2.3 page 26.



(a) Cellule sur agitateur magnétique



(b) Pièces constitutives de la cellule

FIGURE 3.15 – Cellule Amicon[®].

On obtient donc, pour chaque espèce, le bilan de matière suivant :

$$V_i \times C_i = V_f \times C_f + V_r \times C_r \quad (3.4)$$

avec :

- V_i , le volume total introduit dans la cellule (L) ;
- C_i , la concentration de l'espèce considérée dans le fluide introduit dans la cellule (mol.L^{-1} ou g.L^{-1}) ;
- V_f , le volume d'éluat récupéré, c'est-à-dire le volume de filtrat (L) ;
- C_f , la concentration de l'espèce considérée dans le filtrat (mol.L^{-1} ou g.L^{-1}) ;
- V_r , le volume de fluide resté dans la cellule en fin d'éluion, c'est-à-dire le volume de rétentat (L) ;
- C_r , la concentration de l'espèce considérée dans le rétentat (mol.L^{-1} ou g.L^{-1}).

Le détail de l'expérience est fournie en annexe F.2.

3.3.5.2 Field flow fractionation ICP-MS

Les mesures ont été effectuées sur l'éluat de colonne brut (filtré à $10 \mu\text{m}$), produit par un choc de salinité. Deux analyses ont été faites avec des paramètres

de réglages différents sur un FFF1100 model Universal FFFractionator de la société FFFractionation[®], Salt Lake City, Utah, USA.

Haute rétention Le flux principal est de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le flux perpendiculaire de $3,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le fluide porteur est une solution de NH_4Cl à $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de pH 8.

Basse rétention Le flux principal est de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le flux perpendiculaire de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le fluide porteur est une solution de NH_4Cl à $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ additionné de 0,025 de SDS pour éviter les interactions entre les colloïdes de taille importante et la membrane de FFF, le pH est de 8.

En sortie de capillaire, la solution est analysée par un ICP-MS.

3.3.6 Microscopie

3.3.6.1 Microscope optique

Le microscope permet d'observer des structures de l'ordre de quelques micromètres. C'est un outil bien adapté à l'observation des microorganismes surtout s'il est couplé à un système de fluorescence.

Le DAPI, acronyme de di-amino-phényl-indole, permet de rendre fluorescentes les bactéries ce qui rend possible leur comptage. Dans un tube à essais, sont mélangés :

- 8 mL de solution tampon HCl 0,05 M pour obtenir un pH de 7,2 ;
- 1 mL d'échantillon ;
- 1 mL de Dapi à $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'ensemble est ensuite plongé dans le noir pendant 15 minutes à température ambiante, puis filtré sur une membrane en polycarbonate (Millipore[®] GTBP02500) à $0,2 \mu\text{m}$ qui est observée au microscope.

Le BacLight[™] permet en plus, selon la longueur d'onde de l'éclairement, de mettre en évidence les bactéries intactes et les bactéries dont l'enveloppe est endommagée. Dans un tube à essais, sont mélangés :

- 1 mL d'échantillon ;
- $3 \mu\text{L}$ de mélange 1:1 de A+B (Kit BacLight).

L'ensemble est ensuite plongé dans le noir pendant 15 minutes à température ambiante, puis filtré sur une membrane en polycarbonate (Millipore[®] GTBP02500) à $0,2 \mu\text{m}$ qui est observée au microscope.

3.3.6.2 Microscope électronique à balayage

Deux types d'appareil ont été utilisés.

3.3.6.2.1 MEB

Le microscope utilisé est un Hitachi S 570 avec une pointe en hexaborure de Lanthane (LaB_6) excitée par une source pouvant produire jusqu'à 30 kV. L'analyse se fait sous un vide poussé entre 10^{-5} et 10^{-6} torr. Les échantillons sont métallisés à l'or pour être rendus conducteurs. En plus de l'image, une analyse qualitative de la structure élémentaire est faite au moyen d'une sonde EDS qui peut enregistrer les énergies de 1000 à 10 000 eV.

3.3.6.2.2 MEBE

Le MEB, *ESEM*, est un Quanta 400 à chambre environnementale et à pression contrôlée, de la société FEI qui permet d'observer les échantillons en mode classique (vide intense) ou sans vide poussé. Il est possible d'avoir en même temps des images formées à partir des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, en mode de vide faible. Il est de plus, équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS) permettant d'avoir un accès à la composition qualitative de l'échantillon.

3.3.6.3 Microscope électronique à transmission

3.3.6.3.1 Matériel

Le microscope est un Philips CM20 dont dispose le centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES, Toulouse). Le condenseur C2 est de $100 \mu\text{M}$ d'ouverture. La source d'électrons est une pointe en hexaborure de Lanthane (LaB_6) soumise à une tension d'accélération de 200 kV. La longueur d'onde relativiste des électrons est de 0,00251 nm. La résolution point par point est de 0,27 nm. L'analyse se fait sous un vide poussé. L'appareil est en outre équipé d'un appareil photographique argentique permettant de réaliser des clichés des images observées.

3.3.6.3.2 Mode opératoire

Les échantillons sont observés sur des grilles en nylon de 200 mesh, c'est-à-dire que chaque maille de la grille est un carré d'arête de $74 \mu\text{m}$.

Les grilles sont passées dans un évaporateur à carbone qui va permettre d'appliquer une couche de graphite sur la grille afin de la rendre conductrice. Une goutte de suspension colloïdale est déposée sur la grille ainsi préparée. On laisse évaporer sous la protection d'un verre de montre (FIG. 3.16) afin d'éviter toute contamination. L'évaporation et l'analyse sous vide entraînent nécessairement le risque d'avoir des modifications structurales (cristallisation, précipitation).

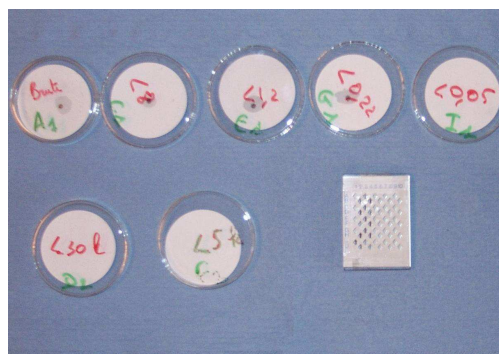


FIGURE 3.16 – Dépôt de la solution colloïdale sur la grille d'observation au MET.

Avant l'analyse, la grille est placée sur un porte objet simple inclinaison à embout béryllium, pour être introduite sous le faisceau.

L'observation est faite grâce à plusieurs modes : FCC pour la morphologie jusqu'à un agrandissement de 200 k, la DEAS pour la structure, et le nanomode pour l'analyse X-EDS qui fournit une information élémentaire qualitative entre 0,1 et 30 keV.

3.4 Outils d'analyse

Hormis les techniques classiques et afin de pouvoir traiter les résultats, nous nous sommes appuyés sur certains outils que nous présentons ici. Il s'agit de méthodes statistiques et de codes géochimiques.

3.4.1 Analyses en composantes principales

Comme le souligne [Lorino \[2006\]](#), l'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode factorielle qui permet, à partir d'un jeu de données rectangulaire représentant n individus (appelées aussi « vecteurs ») définis par p variables (coordonnées des vecteurs), des représentations géométriques de ces individus et de ces variables. Les représentations des individus permettent de déterminer s'il existe un agencement cohérent, non connu *a priori*, sur cette population. De la même façon, les représentations des variables permettent d'étudier la forme des liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. À travers cette analyse, on déterminera si l'on peut mettre en évidence des groupes dans l'ensemble des individus en observant quels sont les individus qui se distinguent des autres, ceux qui se ressemblent, etc. Pour les variables, on définira quelles sont celles qui ne sont pas corrélées aux autres et celles qui, à l'opposé, sont très corrélées entre elles. Il s'agit d'abord d'une méthode graphique de représentation dont l'interprétation est à faire avec prudence. Dans tous les cas, il ne faut pas perdre de vue l'origine des données, ce qu'elles représentent et signifient pour le problème posé. Méthode descriptive, elle sert à mieux connaître la structure des données sur lesquelles on travaille et à détecter de potentielles données douteuses. Elle contribue à formuler des hypothèses qu'il faut conforter à l'aide de modèles et d'études statistiques inférentielles. On pourra également se servir des représentations fournies par l'analyse pour illustrer des résultats, *a posteriori*. La théorie mathématique n'est pas développée ici mais on peut se référer à [Escofier \[2003\]](#) ; [Frontier et coll. \[2001\]](#) ; [Jambu \[1999\]](#) ; [Peybernard \[1986\]](#) ou tout ouvrage d'analyse de données et de statistiques pour plus de détails.

3.4.2 Codes de calcul

Lorsque cela a été possible, nous avons cherché à qualifier les eaux. Nous nous sommes appuyés sur les données fournies par le SÉQ-EAU et par CHESS.

SÉQ-EAU est l'acronyme de « Système d'évaluation de la qualité des eaux » permettant d'évaluer la qualité de l'eau et son aptitude à assurer certaines fonctionnalités : maintien des équilibres biologiques, production d'eau potable, loisirs et sports aquatiques, aquaculture, abreuvement des animaux et irrigation. Les évaluations sont réalisées, à ce jour, au moyen de 156 paramètres de qualité d'eau regroupés en 15 indicateurs appelés altérations. Ce logiciel est développé par le réseau des agences de l'eau. Selon le type d'échantillon, nous avons comparé nos résultats à des eaux de surface ou à des eaux souterraines ;

CHESS est l'acronyme de « Chemical equilibrium of species and surfaces⁷ » et c'est un modèle de spéciation pour la simulation de l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes. Le modèle permet d'obtenir la composition théorique de la solution à partir des concentrations totales. Cet outil sera utile pour préciser la composition des eaux recueillies dans le bassin ou celle des éluats de colonne. Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit d'un modèle paramétrique qui obéit à des lois mathématiques. Sans rentrer dans les détails, la convergence des algorithmes n'est pas toujours garantie ce qui oblige à formuler des hypothèses pour aider la résolution. L'introduction de substances organiques pour simuler la présence de COT est arbitraire. Nous ne disposons d'aucune information concrète sur les caractéristiques de la matière organique du point de vue de sa réactivité, de ses sites d'échanges, de son potentiel de surface ou ζ . Aussi nous utiliserons par défaut, l'acide organique fourni par le code. Une fois encore, la modélisation n'est pas une fin en soit, mais un outil supplémentaire d'études et d'analyses des données.

7. On trouvera tout renseignement utile à l'adresse suivante : <http://chess.ensmp.fr/>

Approche géochimique d'un bassin de rétention-infiltration

L'objet de ce chapitre est de présenter nos résultats de terrain, à travers une analyse géochimique, concernant les particules colloïdales sur un site opérationnel et actif.

Notre objectif est de caractériser le rôle de la fraction colloïdale depuis la source jusqu'à l'aquifère avec l'étude des eaux de ruissellement, de surface et interstitielle.

Le début du chapitre est consacré à la description des eaux du bassin au cours des différentes périodes de l'année. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer la répartition des éléments traces entre la fraction dissoute et particulaire dans les eaux de ruissellement, de surface et interstitielle. On cherche en outre, à comparer ces eaux entre elles pour définir leur évolution structurale en fonction de la saison et de leur temps de séjour dans le bassin. Dans un deuxième temps, une caractérisation colloïdale grâce à une cascade de filtration a été réalisée afin de définir les fractions porteuses des éléments métalliques.

La seconde partie du chapitre décrit la structure du sédiment en fonction de la zone géographique (amont, milieu et aval), de la granulométrie et de la profondeur du sédiment, il s'agit de présenter l'évolution spatio-temporelle du sédiment afin de mieux comprendre la répartition de la pollution et estimer les conditions propices à la génération de particules colloïdales porteuses de contaminants métalliques.

L'enjeu est de savoir si la fraction colloïdale est présente dès son arrivée dans le bassin ou si elle est générée au sein du sédiment et de définir son rôle vis-à-vis des éléments traces.

— Deux choses instruisent l'homme de toute sa nature : l'instinct et l'expérience. —

Blaise Pascal, Pensées sur la religion et sur quelques autres sujets, 1670.

Contenu

4.1	Caractérisation des eaux du bassin	97
4.1.1	Paramètres physico-chimiques des eaux	97
4.1.1.1	Valeurs moyennes	97
4.1.1.2	Analyse de la variance	98
4.1.1.3	Analyse en composantes principales (ACP)	105
4.1.2	Analyses chimiques des fractions colloïdales	109
4.1.2.1	Eaux de ruissellement	109
4.1.2.1.1	Éléments majeurs (été)	109
4.1.2.1.2	Éléments traces (été)	110
4.1.2.1.3	Bilan de masse (eau de ruissellement été)	111
4.1.2.1.4	Contribution de chaque fraction (été)	112
4.1.2.1.5	Éléments majeurs (hiver)	113
4.1.2.1.6	Éléments traces (hiver)	114
4.1.2.1.7	Bilan de masse (eau de ruissellement hiver)	114
4.1.2.1.8	Contribution de chaque fraction (hiver)	115
4.1.2.2	Eaux de surface	117
4.1.2.2.1	Composition chimique	117
4.1.2.2.2	Contribution de chaque fraction	117
4.1.2.3	Eaux interstitielles	118
4.1.2.3.1	Éléments majeurs (printemps)	119
4.1.2.3.2	Éléments métalliques (printemps)	119
4.1.2.3.3	Contribution de chaque fraction	120
4.1.2.3.4	Éléments majeurs (été)	121
4.1.2.3.5	Éléments métalliques (été)	121
4.1.2.3.6	Contribution de chaque fraction	122
4.1.3	Conclusion	123
4.2	Caractérisation du sédiment et du sol sous-jacent	125
4.2.1	Taux d'infiltration	125
4.2.2	Caractérisation physique	126
4.2.2.1	Granulométrie	126
4.2.2.2	Analyse de la surface spécifique	128
4.2.3	Paramètres physico-chimiques	128
4.2.3.1	pH	128
4.2.3.2	Conductivité	129
4.2.3.3	Matière organique	129
4.2.4	Composition minéralogique	132
4.2.4.1	Carbonates	132
4.2.4.2	Analyse minéralogique	133

4.2.5	Composition chimique	134
4.2.5.1	Éléments majeurs	134
4.2.5.2	Éléments traces	137
4.2.6	Analyse du sédiment par spectroscopie de photoélectrons X	141
4.2.7	Conclusion	144
4.3	Conclusion du chapitre	145

4.1 Caractérisation des eaux du bassin

4.1.1 Paramètres physico-chimiques des eaux

Les différents types d'eau ont été présentés § 3.1.3 et illustrés sur la figure 3.8. Pour mémoire, on définit par :

Ruissellement : R les eaux de ruissellement, c'est-à-dire les eaux brutes qui arrivent dans le bassin après avoir lessivé la chaussée au cours d'un événement pluvieux ;

Surface : S les eaux de surface, c'est-à-dire les eaux présentes dans le bassin et en contact avec l'atmosphère ;

Interstitielle : I les eaux interstitielles, c'est-à-dire les eaux en cours d'infiltration, présentes dans le volume poreux du sédiment.

Les méthodes de prélèvements des eaux ont été décrites § 3.1.3 et les méthodes de mesure au § 3.1.5. On rappelle que la température, le potentiel d'oxydoréduction, la conductivité et le pH sont mesurés sur place et que les autres paramètres sont obtenus au laboratoire.

Pour ce qui concerne la détermination de la charge totale, on a retenu ici la deuxième méthode consistant à faire une extraction liquide à pH 2 puis à analyser le filtrat.

On s'est limité à la définition classique du « dissous » comme étant la fraction inférieure à 0,45 μm .

4.1.1.1 Valeurs moyennes

Les résultats sont présentés en séparant le total et le dissous même si les deux valeurs sont nécessairement liées. En effet pour un même échantillon, la

concentration des éléments dans la fraction dissoute n'est pas totalement indépendante de la concentration totale. L'objectif est de déterminer quels éléments sont liés à une forme particulière ou sont dissous.

Dans un deuxième temps, la comparaison des différents types d'eaux est effectuée afin de définir la variabilité des paramètres le long de la chaîne d'infiltration.

On trouvera les valeurs de mesure dans les tableaux 4.1 et 4.2, les principales conclusions seront tirées après l'analyse des données dans le paragraphe 4.1.1.2.

4.1.1.2 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (*analysis of variance ANOVA*) a pour objectif d'étudier l'influence d'un ou plusieurs facteurs sur une variable quantitative. Dans notre cas, les niveaux, ou modalités, des facteurs sont fixés. L'ANOVA se résume à une comparaison multiple de moyennes de plusieurs échantillons constitués par les différentes modalités des facteurs.

L'ANOVA ne peut être réalisée qu'à partir de jeux de données respectant les conditions suivantes :

- les y_{ij} sont des variables aléatoires indépendantes ;
- elles sont normales et d'écart-type constant σ ;
- $\epsilon_{ij} \rightsquigarrow \mathcal{N}(0, \sigma^2)$.

Le modèle s'écrit :

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \epsilon_{ij}$$

Ces contraintes sont principalement à vérifier pour des échantillons de plus de 30 individus ce qui n'est pas notre cas ici. Par ailleurs, Neter et coll. [1996, cité par Bourdeau [2004]] indique que :

- si les observations ne sont pas vraiment gaussiennes, ce n'est pas important : les conclusions sont robustes si les écarts ne sont pas trop marqués.
- si les variances dans les cellules ne sont pas égales, il y a très peu d'effet sur les tests globaux, donc grande robustesse, lorsque les tailles échantillonales sont voisines, d'autant plus faibles quand elles augmentent.

Ainsi pour notre étude, l'Anova est un outil adapté si on l'utilise avec précaution. On ne cherchera donc pas des affirmations mais plutôt des tendances.

On se fixe classiquement comme seuil 0,05, le risque de rejeter à tort l'hypothèse H_0 d'égalité des moyennes.

TABLEAU 4.1 – Concentrations élémentaires dans les eaux du bassin.

Type d'eau	Calculs		pH	Cond.	Eh	Temp.	Al	Fe	Mn	Ca	K	Mg	Na	Si	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	MBS	
	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	mV	°C	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	
Ruissellement (dissous) < 0,45 μm	Moyenne	435,8	14,0	0,06	0,76	0,14	31,5	17,8	3,12	74,5	2,12	653,9	0,09	2,2	50,7	7,4	11,4					
	Min-Max	177-748	10-199	7,1-21,4	0-0,1	0-5,4	0-0,4	6,6-63,6	2,5-45,8	1,2-8,3	1-386,4	1,1-3,3	90-1685	0-0,3	0,5-5,8	10,3-229,7	2,5-21	0,5-104,8				
	Écart-Type	0,3	196,0	49,9	4,3	0,04	1,58	15,4	14,7	2,11	105,4	0,62	496,8	0,10	1,8	64,8	5,7	31,2				
	Nombre de mesure	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Surface (dissous) < 0,45 μm	Moyenne	2469,4	135,8	15,3	0,12	0,13	0,04	25,7	6,2	3,0	528,7	1,49	364,0	0,32	2,8	39,6	3,3	2,9				
	Min-Max	138-24000	100-192	3-22,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	6,9-132,9	2,5-19,4	0,5-11,8	10,3-547,1	1,1-2,4	95,6-1631	0-2,6	0,5-8,5	14,8-67,9	1,4-10,2	0,4-9,9				
	Écart-Type	0,3	7142,2	27,4	5,9	0,09	0,12	0,09	36,2	4,7	4,3	1638,3	0,37	436,9	0,77	2,4	16,5	2,5	3,1			
	Nombre de mesure	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Intersittielle (dissous) < 0,45 μm	Moyenne	6,3-7,2	138-549	100-192	6,6-22,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
	Min-Max	6,3-7,2	138-549	100-192	6,6-22,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
	Écart-Type	0,3	145,5	28,4	4,6	0,09	0,11	0,02	7,0	1,8	3,4	22,3	0,38	126,1	0,05	2,5	14,3	1,0	3,2			
	Nombre de mesure	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ruissellement (total)	Moyenne	435,8	14,0	1,87	5,10	0,23	41,7	18,6	4,1	91,9	3,84	1882,0	0,76	15,3	340,8	15,9	71,6					
	Min-Max	177-748	10-199	7,1-21,4	0,1-5,5	0,2-16,7	0-0,6	9,6-85	2,3-46,1	0,6-9,8	2,1-563,4	1,5-6,2	224,8-3147,4	0-1,9	0,5-37,6	21,8-988,1	2-44,8	1-264,6				
	Écart-Type	0,3	196,0	49,9	4,3	1,73	5,24	0,21	21,8	14,2	2,2	157,8	1,34	891,4	0,60	10,6	341,6	11,7	70,7			
	Nombre de mesure	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Surface (total)	Moyenne	2469,4	135,8	15,3	0,38	0,77	0,07	24,6	5,9	1,8	582,9	1,56	530,1	0,47	5,6	63,2	3,7	17,1				
	Min-Max	138-24000	100-192	3-22,3	0,1-0,8	0,2-1,8	0-0,3	7,8-130,5	2,3-12,9	0,6-7,2	10,2-551,8	1,2-2,3	211,6-1842	0-3,4	0,5-14	20,4-157,3	1,5-10	1-66,8				
	Écart-Type	0,3	7142,2	27,4	5,9	0,24	0,50	0,10	35,4	2,9	1,9	1645,1	0,30	465,4	1,01	4,5	44,0	2,4	21,0			
	Nombre de mesure	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
Intersittielle (total)	Moyenne	6,3-7,2	138-549	100-192	6,6-22,3	0,1-0,8	0,2-1,8	0-0	7,8-21,7	2,3-9,3	0,6-2,1	10,2-582,9	1,2-2,3	211,6-752,8	0-0,4	0,5-11,8	20,4-157,3	1,5-5	1-66,8			
	Min-Max	6,3-7,2	138-549	100-192	6,6-22,3	0,1-0,8	0,2-1,8	0-0	7,8-21,7	2,3-9,3	0,6-2,1	10,2-582,9	1,2-2,3	211,6-752,8	0-0,4	0,5-11,8	20,4-157,3	1,5-5	1-66,8			
	Écart-Type	0,3	145,5	28,4	4,6	0,25	0,53	0,03	4,7	1,8	0,5	174,7	0,32	174,2	0,12	3,8	44,5	1,2	21,9			
	Nombre de mesure	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

^a Un prélèvement faisant suite à une longue période de salage, n'a pas été pris en compte, la conductivité atteignant 24 mS.cm⁻¹!

TABEAU 4.2 – Concentrations élémentaires, tous types d'eau confondus, en fonction de la saison.

Saison	Calculs unité	pH	Cond. mS.cm ⁻¹	Eh mV	Temp °C	Al mg.L ⁻¹	Fe mg.L ⁻¹	Mn mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Si mg.L ⁻¹	Zn µg.L ⁻¹	Cd µg.L ⁻¹	Cr µg.L ⁻¹	Cu µg.L ⁻¹	Ni µg.L ⁻¹	Pb µg.L ⁻¹	MnS mg.L ⁻¹	Dissous									
																					Al mg.L ⁻¹	Fe mg.L ⁻¹	Mn mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Si mg.L ⁻¹	Zn µg.L ⁻¹	Cd µg.L ⁻¹
Automne	Moyenne	6.61	324.86	107.82	15.41	0.06	0.19	0.05	23.50	13.72	2.13	28.99	1.83	584.33	0.09	3.13	31.63	4.29	1.52	119.25										
	Min-Max	6.39-7.1	133-746	10-195	11-17.3	0.01-0.11	0.03-0.66	0-0.25	10.75-47.94	4.37-43.87	0.96-5.33	9.73-61	1.17-2.75	209-1685	0.01-0.23	0.73-8.57	10.34-105.51	1.42-10.46	0.53-6.77	3-406.89										
	Écart-Type	0.19	204.45	58.74	1.64	0.04	0.17	0.07	12.22	12.24	1.36	19.37	0.59	468.52	0.06	2.37	25.67	2.63	1.67	113.21										
	Nb. de mesures	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12									
	Nb. de mesures	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4									
Hiver	Moyenne	6.85	490.25	98.50	8.63	0.10	1.41	0.20	37.10	15.42	6.26	133.86	2.23	417.05	0.18	2.03	35.76	6.38	0.90	637.75										
	Min-Max	6.7-7	312-748	55-118	6.6-13.1	0.63-4.01	0.89-12.69	0.09-0.56	13.98-85.04	5.86-42.7	1.78-9.82	67.65-562.95	1.56-4.72	752.8-3136	0.16-1.94	5.87-25.73	40.86-543.51	4.2-23.79	1.34-113.35	93-1340										
	Écart-Type	0.13	200.64	29.44	3.02	1.46	4.98	0.19	29.77	17.41	3.54	291.96	1.35	1000.36	0.73	8.67	212.91	8.24	50.96	517.14										
	Nb. de mesures	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12									
	Nb. de mesures	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4									
Printemps	Moyenne	6.73	2436.50	127.83	16.02	0.99	2.28	0.11	28.38	6.14	2.09	524.30	1.99	778.00	0.83	9.78	149.55	6.51	29.53	118.68										
	Min-Max	6.2-7.27	240-24000	86-233	3-22.3	0.15-5.5	0.23-1.67	0.01-0.64	7.34-130.52	2.36-12.93	0.63-7.22	25.09-5518	1.22-6.01	211.67-3147.48	0.03-3.48	0.5-37.62	21.83-945.49	1.63-26.16	1-91.62	3-406.89										
	Écart-Type	0.43	6736.76	40.63	6.29	1.47	4.61	0.19	36.64	3.19	2.05	1573.46	1.29	883.55	0.98	10.23	254.22	6.62	27.70	113.21										
	Nb. de mesures	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12									
	Nb. de mesures	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4									
Été	Moyenne	6.44	160.00	198.00	20.45	0.01	0.05	0.02	7.53	1.68	2.79	8.19	1.19	485.22	0.12	0.74	133.67	11.96	52.93	517.14										
	Min-Max	6.22-6.66	143-177	197-199	19.5-21.4	0.01-0.01	0.04-0.06	0.01-0.02	6.68-8.38	0.82-2.54	1.29-4.3	1.03-15.36	0.9-1.48	316.5-653.93	0.05-0.19	0.7-0.77	37.63-229.72	2.87-21.05	1-104.86	73.44										
	Écart-Type	0.31	24.04	1.41	1.34	0.00	0.01	0.002	1.20	1.21	2.12	10.13	0.41	238.60	0.10	0.05	135.83	12.86	73.44	2										
	Nb. de mesures	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2									
	Nb. de mesures	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2									

Les résultats sont reportés dans le tableau 4.3 qui se lit de gauche à droite. Trois analyses ont été faites. On a d'abord travaillé avec trois variables explicatives sur l'ensemble des données ce qui nous a permis de définir quels éléments ont une prédominance particulière. La deuxième analyse a été conduite indépendamment sur les données concernant la fraction dissoute et totale. La dernière série a été enfin réalisée pour déterminer l'influence de la saison. Le couplage de ces trois séries d'analyse permet de déterminer le rôle joué par chacune des trois variables explicatives.

L'examen des résultats de la première colonne (TAB. 4.3) nous indique globalement que les éléments sont majoritairement sous forme particulière pour Al, Fe, Si, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn ; dissoute pour Ca, K, Mg, Mn et Na.

Nous disposons d'échantillons assez homogènes en ce qui concerne le type d'eau puisque les trois groupes sont constitués de 11, 10 et 8 individus. En revanche pour la saison nous avons 12 mesures en automne, 4 en hiver, 12 au printemps et seulement 2 en été. C'est pourquoi l'influence du paramètre saison sera à considérer avec précaution.

Ainsi on peut estimer que le pH, la conductivité et la concentration en sodium dans la fraction dissoute comme dans la fraction particulière ne varient pas significativement au cours de l'année ni en fonction du type d'eau.

Potentiel d'oxydoréduction Eh C'est un paramètre qui est globalement sensible au type d'eau et à la saison. L'analyse par type d'eau montre que la saison n'a d'influence que sur l'eau de ruissellement. Ainsi des variations saisonnières sont à noter, ces variations étant amorties dans le bassin et les eaux interstitielles. Il s'agit probablement d'un effet de dilution et d'équilibre avec l'oxygène atmosphérique.

Température Assez logiquement, on retrouve que globalement la température n'est sensible qu'aux saisons. L'examen détaillé indique que seule l'eau de ruissellement est affectée. La température de la chaussée, en été comme en hiver, peut expliquer des écarts plus forts que ceux observés dans les eaux du bassin tant en surface que dans le sédiment.

Al L'aluminium est globalement sensible aux trois variables explicatives. Il se trouve principalement sous forme particulière, influencé par le type d'eau et la saison, une analyse plus fine montrant que seules les eaux de ruissellement sont affectées par la saison pour le dissous et le total ;

Fe La concentration en fer est globalement sensible aux trois variables explicatives et possède un comportement similaire à celle de l'aluminium. On peut noter que la fraction particulière est modifiée avec la saison dans les eaux de ruissellement ;

- Mn** Le manganèse, globalement plutôt sous forme dissoute, est sensible à la saison et surtout au type d'eau ;
- Ca, Mg, Na** Ces trois éléments essentiellement sous forme dissoute, ne sont pas vraiment affectés et on peut considérer que leur concentration ne dépend ni du type d'eau ni de l'état ni de la saison ;
- K** Le potassium se trouve globalement sous forme dissoute et sa concentration dépend du type d'eau, les eaux de ruissellement étant les plus chargées. L'origine peut être due au potassium ayant remplacé le plomb comme anti-détonant dans les carburants. On décèle également un effet de la saison dans les eaux interstitielles que l'on peut relier à l'activité des cycles biologiques.
- Si** La silice est globalement sous forme particulaire dépendant du type d'eau. La variabilité est délicate à expliquer car multiple (TAB. 4.4) ;
- Zn** Le zinc est principalement sous forme particulaire et sa concentration dépend du type d'eau, les eaux de ruissellement étant les plus chargées. Ce constat est particulièrement marqué pour le total comme en témoigne l'interaction type-état (TAB. 4.4) et le tableau 4.3 ;
- Cd** Le cadmium est le seul élément métallique pour lequel le caractère particulaire n'est pas absolument marqué. On peut considérer qu'il est facilement solubilisable. De plus, on trouve les plus fortes valeurs lorsque la concentration en chlorure l'est aussi, ce qui laisse penser à une complexation $\text{CdCl}_{(\text{aq})}^+$;
- Cr** Le chrome est lui aussi majoritairement sous forme particulaire et sa concentration dépend du type d'eau. C'est un comportement proche de celui du zinc ;
- Cu** Le cuivre, principalement sous forme particulaire, est sensible au type d'eau et à la saison. C'est surtout vrai dans les eaux de ruissellement ;
- Ni** On peut fournir des remarques similaires à celles formulées pour le cuivre ;
- Pb** Le plomb s'approche également des conclusions établies pour le cuivre et le nickel ;
- MES** La charge en MES est dépendante du type d'eau mais pas de la saison si on ne considère que deux saisons (TAB. 4.4). Comme on pouvait l'imaginer, les eaux de ruissellement sont les plus chargées. En revanche les concentrations dans les eaux de surface et interstitielle sont similaires. La variabilité peut s'expliquer par la durée et l'intensité de l'événement pluvieux et par la durée séparant deux pluies.

TABLEAU 4.3 – Influence des variables explicatives : l'écart est significatif lorsque la valeur est inférieure à 0,05 (en fond grisé). On a ici considéré les quatre saisons même si les modalités ne sont pas communes à tous les échantillons.

Données	Ensemble (redondance)		Dissous		Total		Dissous		Total			
	État	Type	Saison	Type	Saison	Type	Saison	Type	Saison	Interstitielle		
Variables explicatives												
pH	1,00	0,80	0,12	0,91	0,45	0,91	0,45	0,08	0,69	0,84	0,69	0,84
Cond.	1,00	0,29	0,43	0,57	0,74	0,57	0,74	0,64	0,69	0,35	0,69	0,35
Eh	1,00	0	0,0002	0,0021	0,0308	0,0021	0,0308	0,0342	0,30	0,58	0,30	0,58
Temp.	1,00	0,97	0,0003	0,99	0,0329	0,99	0,0329	0,0212	0,33	0,82	0,33	0,82
Al	0,0001	0,0074	0,0126	0,53	0,15	0,0013	0,0043	0,0332	0,62	0,48	0,25	0,24
Fe	0,0017	0,0024	0,034	0,46	0,26	0,0035	0,06	0,59	0,96	0,86	0,83	0,58
Mn	0,09	0,0001	0,0027	0,0322	0,12	0,0059	0,05	0,23	0,68	0,0075	0,67	0,56
Ca	0,57	0,0256	0,23	0,38	0,69	0,07	0,43	0,36	0,82	0,72	0,81	0,69
K	0,91	0,0004	0,13	0,0373	0,44	0,0212	0,48	0,57	0,79	0,14	0,99	0,27
Mg	0,97	0,36	0,0294	0,67	0,10	0,0401	0,34	0,56	0,06	0,0292	0,89	0,0342
Na	0,90	0,26	0,47	0,55	0,76	0,53	0,76	0,38	0,69	0,29	0,72	0,36
Si	0,0008	0	0,35	0,0278	0,16	0	0,0311	0,50	0,77	0,08	0,72	0,54
Zn	0,0005	0	0,48	0,23	0,74	0	0,13	0,37	0,87	0,77	0,72	0,79
Cd	0,0177	0,65	0,05	0,84	0,67	0,32	0,10	0,28	0,75	0,23	0,64	0,37
Cr	0	0,012	0,08	0,59	0,31	0,0014	0,0168	0,89	0,37	0,09	0,38	0,76
Cu	0,0021	0,001	0,0038	0,21	0,0025	0,0007	0,0066	0,0034	0,31	0,90	0,47	0,37
Ni	0,0089	0	0,0002	0,0327	0,05	0,0001	0,0018	0,0437	0,84	0,69	0,48	0,34
Pb	0,0001	0,0042	0,0001	0,10	0,0004	0,0129	0,0077	0	0,70	0,27	0,51	0,50
MES	0	0,0234	0,0166	0	0	0,0038	0,0021	0	0	0	0,78	0,30

TABLEAU 4.4 – Influence de l'état et de la saison : l'écart est significatif lorsque la valeur est inférieure à 0,05 (en fond grisé).

Données Variables explicatives	Ruissellement		Surface		Interstitielle	
	État	Saison	État	Saison	État	Saison
pH	1	0,0013	1	0,43	1	0,66
Cond.	1	0,26	1	0,44	1	0,08
Eh	1	0,0001	1	0,07	1	0,27
Temp.	1	0	1	0,08	1	0,62
Al	0,0004	0,011	0,0026	0,20	0,0181	0,15
Fe	0,0039	0,0112	0,0009	0,83	0,026	0,50
Mn	0,09	0,0014	0,61	0,41	0,0163	0,39
Ca	0,17	0,06	0,94	0,66	0,78	0,43
K	0,89	0,24	0,85	0,84	0,79	0,0252
Mg	0,27	0,32	0,36	0,11	0,60	0,0003
Na	0,74	0,08	0,94	0,46	0,27	0,12
Si	0,0006	0,12	0,61	0,52	0,10	0,0416
Zn	0,0009	0,39	0,41	0,61	0,13	0,91
Cd	0,0004	0,0209	0,71	0,44	0,06	0,12
Cr	0,0001	0,0185	0,10	0,73	0,05	0,72
Cu	0,0013	0,0024	0,10	0,23	0,0279	0,33
Ni	0,0031	0,0003	0,68	0,43	0,09	0,19
Pb	0,0001	0	0,0404	0,42	0,05	0,41
MES	0,0005	0,09	0,0014	0,76	0,006	0,28

TABLEAU 4.5 – Influence des variables explicatives : l'écart est significatif lorsque la valeur est inférieure à 0,05 (en fond grisé). On a regroupé les saisons dans les couples (printemps – été) et (automne – hiver), afin de pouvoir étudier les effets de second et troisième ordre.

Variables explicatives	État	Type	Saison	État Type	État Saison	Type Saison	État Type Saison
pH	1	0,37	0,93	1	1	0,0304	1
Cond.	1	0,34	0,30	1	1	0,31	1
Eh	1	0,0167	0,32	1	1	0,007	1
Temp.	1	0,90	0,11	1	1	0,88	1
Al	0,0004	0,0044	0,18	0,0021	0,22	0,69	0,60
Fe	0,0026	0,001	0,27	0,0086	0,25	0,51	0,45
Mn	0,11	0,0008	0,43	0,41	0,64	0,74	0,71
Ca	0,50	0,15	0,76	0,60	0,64	0,45	0,86
K	0,87	0,0496	0,06	0,96	0,97	0,0186	0,95
Mg	0,81	0,23	0,93	0,26	0,44	0,70	0,89
Na	0,92	0,31	0,36	1,00	0,96	0,33	1,00
Si	0	0	0,0204	0	0,0002	0,0027	0
Zn	0,003	0,0004	0,81	0,0127	0,70	0,60	0,99
Cd	0,06	0,96	0,16	0,41	0,58	0,55	1,00
Cr	0,0002	0,0219	0,57	0,0063	0,16	0,85	0,99
Cu	0	0	0	0	0	0	0
Ni	0,0001	0	0	0	0,0096	0	0,0094
Pb	0,0007	0	0,0011	0,0228	0,18	0,007	0,83
MES	0,0008	0,0097	0,70	0,0097	0,70	0,91	0,91

4.1.1.3 Analyse en composantes principales (ACP)

Comme on l'a présenté § 3.4.1, l'ACP permet de mettre en évidence, si tel est le cas, les relations existant entre les individus — c'est à dire entre les échantillons — et entre les variables. Il s'agit de définir des groupes d'individus et de variables ayant des comportements similaires.

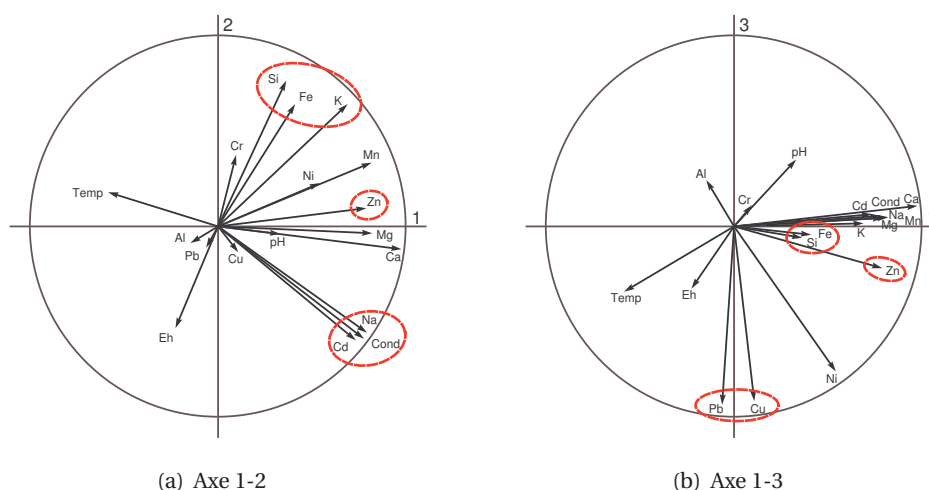


FIGURE 4.1 – Cercles de corrélation dans la fraction dissoute: les premiers axes représentent respectivement 34,85 %, 17,11 % et 15,44 % de l'inertie du nuage de points.

Les corrélations entre éléments chimiques et paramètres physico-chimiques, dans la phase dissoute, sont représentées sur la figure 4.1. Les trois premiers axes représentent 67,4 % de l'inertie totale et permettent de bien représenter le comportement similaire du cadmium avec le sodium (FIG. 4.1(a)) et celui du plomb avec le cuivre (FIG. 4.1(b)). Le nickel semble ne pas être associé avec d'autres éléments. En revanche, les comportements de l'aluminium, du chrome, de la silice et du fer sont assez mal décrits sur cette représentation. Si on affine l'analyse (cf. § B.1), on constate que le plomb et le cuivre sont associés dans l'eau de ruissellement, le nickel est sans relation avec les autres éléments dans l'eau de ruissellement et dans les eaux interstitielles alors qu'il est associé au sodium, calcium et potassium dans les eaux de surface. Le cadmium et le sodium sont associés uniquement dans l'eau de surface.

Lorsque les eaux sont étudiées en considérant les concentrations totales, les trois premiers axes représentent 77,15 % de l'inertie totale (FIG. 4.2). Il s'avère que la charge de MES est constituée de fer et d'aluminium (FIG. 4.2(a)). On trouve ensuite des associations, entre la silice, le cuivre et le nickel et entre le cadmium et le calcium. En développant l'analyse (cf. § B.2), on constate que le

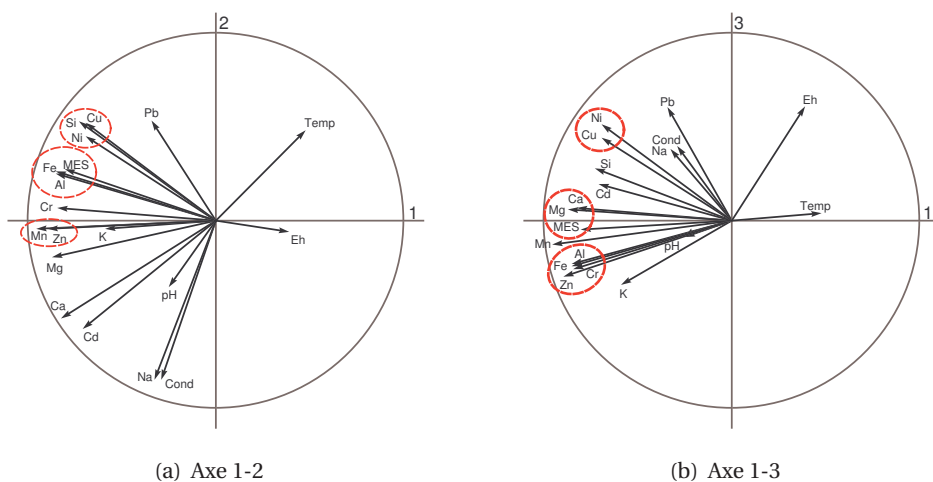


FIGURE 4.2 – Cercles de corrélation pour les concentrations totales : les premiers axes représentent respectivement 47,18 %, 19,36 % et 10,62 % de l'inertie du nuage de points.

plomb et le zinc ne se trouvent associés à aucun autre élément dans les eaux de ruissellement ; le cuivre, la silice et le nickel y sont associés. Un second groupe est constitué de l'aluminium, du fer, du manganèse et du cadmium.

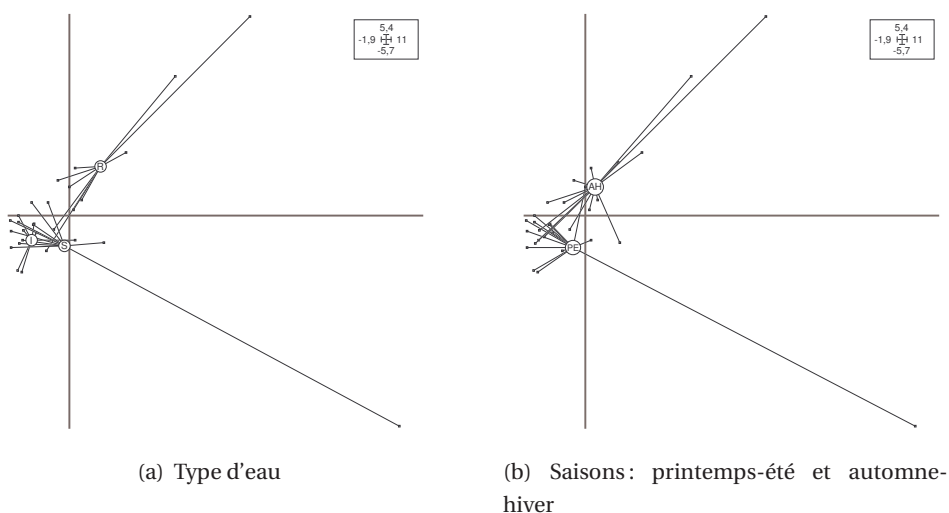


FIGURE 4.3 – Représentation en fonction des variables explicatives dans la phase dissoute.

Les concentrations, dans la phase dissoute, sont représentées en fonction des variables explicatives du type d'eau et de la saison sur la figure 4.3. Le point en bas à droite concerne l'échantillon spécifique possédant une conductivité de 24 mS.cm^{-1} qui fait suite à une longue période de salage. Si on en fait abstraction,

on constate une bonne homogénéité dans les eaux interstitielles et de surface, la composition des eaux de ruissellement étant plus variable. C'est ce que traduit l'éclatement plus ou moins important des étoiles de la figure 4.3(a). Par ailleurs on constate que les eaux de ruissellement sont plus polluées que les eaux de surface elles-même plus polluées que les eaux interstitielles. Si on regroupe les échantillons selon la période de l'année (FIG. 4.3(b)), on constate une hétérogénéité plus forte en automne-hiver qu'au printemps-été et une pollution plus marquée en automne-hiver qu'au printemps-été. Pourtant l'écart, même significatif, est assez faible entre les différentes périodes de l'année.

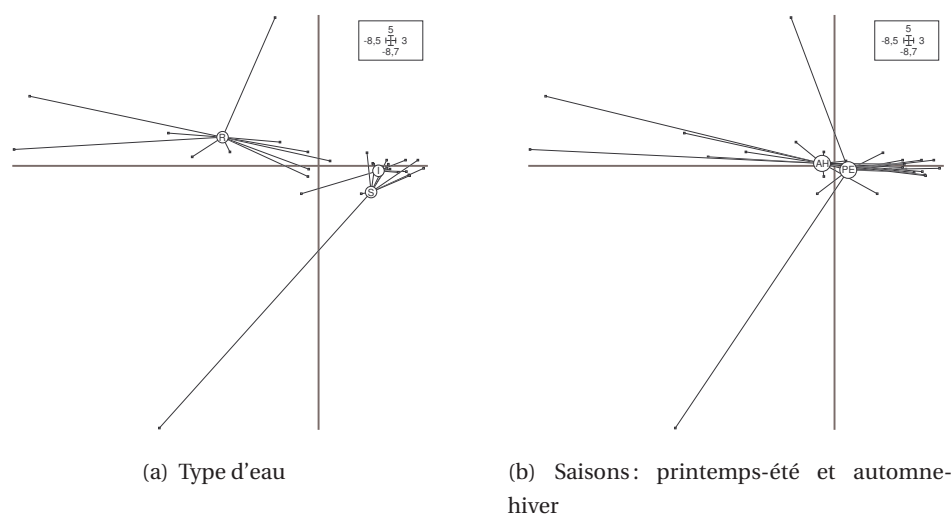


FIGURE 4.4 – Représentation en fonction des variables explicatives dans le total.

On arrive à des conclusions similaires en considérant les concentrations totales (FIG. 4.4). Il s'avère cependant que la partie solide des eaux de ruissellement est nettement plus polluée que celle des deux autres types d'eau (FIG. 4.4(a)).

On constate que les trois types d'eau présentent des caractéristiques propres :

Ruissellement *Al, Fe, Si, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn sont sous forme particulière. La saison a une importance sur la température, le pH, le potentiel rédox, la concentration en Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb. La charge polluante dans la source est donc plutôt sous forme particulière et très largement dépendante de la période de l'année. L'eau de ruissellement joue essentiellement un rôle de transport car la durée de l'interaction eau-chaussée et le transfert jusqu'au bassin sont de*

l'ordre quelques minutes ce qui ne permet pas des temps de contact suffisants pour des mécanismes d'échanges complexes ;

Surface *Seuls le plomb, le fer et l'aluminium sont sous forme particulaire et cette fois la saison n'a pas d'importance. Ici l'essentiel des espèces est sous forme dissoute. On peut supposer le mécanisme suivant : les particules les plus denses décantent, les macromolécules organiques subissent l'action des UV qui contribuent à leur dégradation. Soumises principalement au mouvement brownien, même à faible force ionique, les particules finissent par former des floes [Filella et coll., 1993 ; Gardner et coll., 1998], les eaux du bassin subissant peu de modification, le système peut être considéré comme stable si bien que même si le processus est assez lent, on assiste finalement à la sédimentation des particules colloïdales [Stoll et Buffle, 1996] ;*

Interstitielle *L'aluminium, le fer et manganèse sont sous forme particulaire tout comme le cuivre. Le plomb, le chrome et le cadmium sont à la limite, d'après notre critère de séparation qui ne saurait être absolu. La saison influe sur les concentrations en potassium, magnésium et silice. Le principal mécanisme mis en jeu semble être ici l'échange d'ions local.*

On assiste donc à trois comportements assez différents même si les eaux de surface et interstitielle sont proches. On met en évidence, ce qu'intuitivement on pouvait penser, c'est-à-dire un effet de nivellement dû à la dilution dans le bassin.

Par ailleurs, il semble délicat de fournir des associations entre les éléments, la variabilité étant trop forte. Il serait intéressant de pouvoir obtenir plus de données notamment en hiver et en été afin d'avoir des groupes plus homogènes. De plus un nombre plus significatif de données permettra sans doute de lisser l'écart-type et ainsi réduire cette variabilité. On mesure ici l'intérêt de posséder un jeu de données sur plusieurs années ce qui permet de niveler l'effet des années sèches comme ce fut le cas durant ce travail (2003-2005). La mise au point du site expérimental prend là toute son importance.

Il faut toutefois ne pas perdre de vue que nous avons séparé nos échantillons en seulement deux modalités, dissous ou particulaire avec comme seuil de coupure 0,45 µm. Aussi, l'aspect colloïdal a été quelque peu masqué. Néanmoins ces résultats nous fournissent une première approche sur les mécanismes de transfert des éléments traces métalliques de la route à l'aquifère.

4.1.2 Analyses chimiques des fractions colloïdales

Le paragraphe précédent nous a fourni une vue d'ensemble, avec des indications sur la part de la fraction colloïdale à travers le clivage total-dissous. Dans cette partie sera définie plus finement la répartition des éléments traces dans les différentes fractions colloïdales selon la méthode présentée § 3.3.5.1.

Afin de déterminer le comportement, «particulaire», «colloïdal» ou «dissous» de chaque élément, on évalue la part relative de chaque fraction. Le principe est défini au § H. On retient que si n représente un seuil de coupure, C_{F_n} la concentration dans le filtrat n , et M la masse d'un élément on a :

$$\begin{aligned} \forall n, \\ M_{>n} &= (C_{F_{n+1}} - C_{F_n})V_T \\ M_{<n} &= C_{F_n}V_T \end{aligned}$$

De plus $C_{F_{n+1}}$ sera significativement différent de C_{F_n} si $(C_{F_{n+1}} - C_{F_n}) > 0,1 \times C_{F_{n+1}}$

4.1.2.1 Eaux de ruissellement

Deux prélèvements d'eau de ruissellement ont été utilisés pour une filtration en cascade afin de définir la répartition des éléments traces dans les différentes fractions.

Le premier a été effectué le 24 août 2004, en période sèche et estivale, suite à une longue période sans événement pluvieux significatif.

4.1.2.1.1 Éléments majeurs (été)

La figure 4.5 présente l'évolution des concentrations en éléments majeurs au cours de la filtration. Les concentrations en calcium, potassium et silice sont similaires à celles d'un cours d'eau pollué comme le Thur à Ensisheim en 1991 d'après Sigg et coll. [2000]. En revanche la concentration en sodium est environ 5 fois plus forte que cette même référence. De la même manière, la concentration en magnésium paraît assez faible.

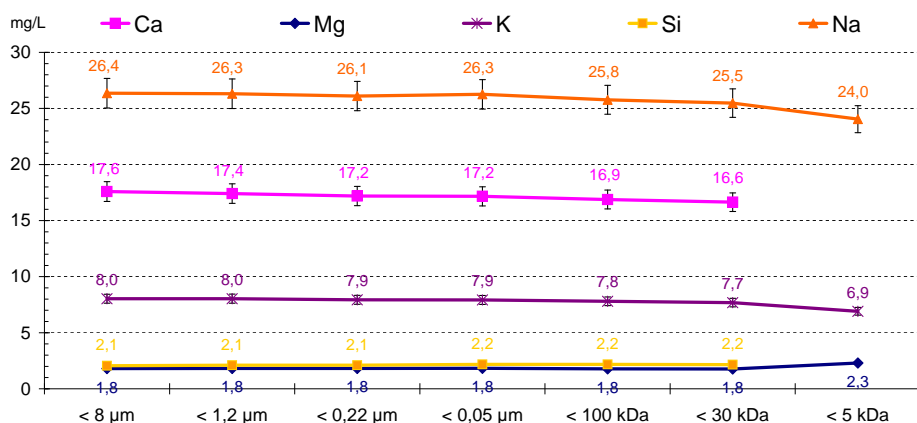


FIGURE 4.5 – Concentrations en éléments majeurs dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période estivale.

4.1.2.1.2 Éléments traces (été)

La figure 4.6 décrit l'évolution des concentrations en éléments traces au fil de la filtration. Celles-ci sont globalement faibles. Si on se réfère au SEQ-EAU, les teneurs en chrome, plomb et zinc sont inférieures à celles définissant une pollution légère. Seule la concentration en cuivre appartient à cette catégorie. Les concentrations en COT et en nickel sont elles aussi faibles, les autres éléments sont indécélables. Du point de vue des éléments traces, il n'y a donc *a priori* pas de problème et cette eau est d'une qualité suffisante pour un rejet dans l'environnement.

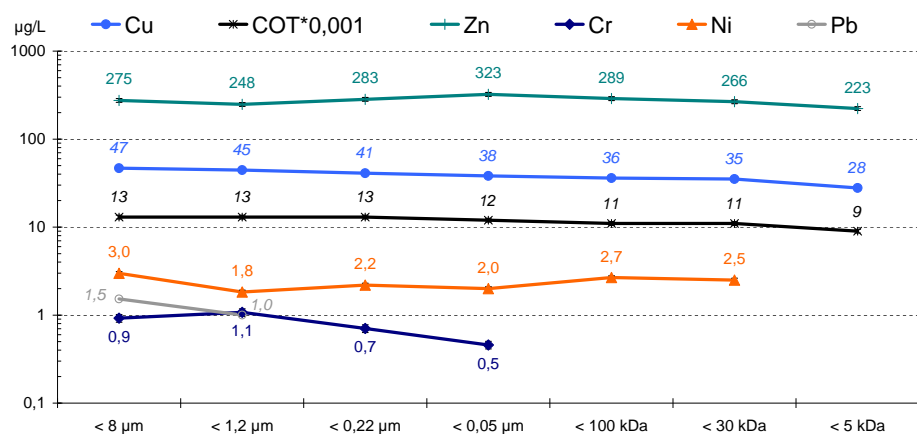


FIGURE 4.6 – Concentrations en éléments traces dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période estivale.

TABLEAU 4.6 – *Bilan de masse des filtrations (eau de ruissellement été).*

Bilan de masse	1,2 μm	0,22 μm	0,05 μm	100 kDa	30 kDa	5 kDa
Al	3 %	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Fe	76 %	44 %	99 %	54 %	47 %	S. O. ^a
Mn	90 %	75 %	17 %	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Ca	98 %	98 %	99 %	99 %	99 %	118 %
Mg	100 %	99 %	100 %	98 %	99 %	128 %
K	99 %	98 %	99 %	99 %	99 %	98 %
Na	99 %	99 %	100 %	98 %	99 %	99 %
Si	101 %	100 %	105 %	100 %	99 %	174 %
Zn	90 %	115 %	153 %	91 %	93 %	93 %
Cd	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Cu	95 %	92 %	98 %	95 %	98 %	98 %
Ni	62 %	120 %	136 %	131 %	94 %	186 %
Pb	54 %	8 %	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Moyenne	85 %	85 %	114 %	88 %	92 %	124 %
Écart-type	32 %	32 %	56 %	33 %	17 %	37 %

Les valeurs en italiques concernent des résultats aberrants, exclus des calculs de la moyenne et de l'écart-type.

^a Sans objet. L'élément est en quantité inférieure à la limite de quantification ou n'a pu être dosé.

4.1.2.1.3 Bilan de masse (eau de ruissellement été)

Le bilan de masse¹ est établi selon la formule 3.4 développée § 3.3.5.

Les bilans (TAB. 4.6) sont hétérogènes. Tout à fait satisfaisant pour Ca, Cu, K, Mg, Na et Si, le bilan de masse est correct pour Zn mais très insuffisant ou incohérent pour les autres éléments. Les faibles concentrations rencontrées et la formation de gel sur les membranes peuvent expliquer ces résultats.

1. Les valeurs reportées sont, pour chaque espèce, le résultat du calcul suivant :

$$\frac{V_i \times C_i - (V_f \times C_f + V_r \times C_r)}{V_i \times C_i} \quad (4.1)$$

avec :

- V_i , le volume total introduit dans la cellule ;
- C_i , la concentration de l'espèce considérée dans le fluide introduit dans la cellule ;
- V_f , le volume d'éluat récupéré, c'est-à-dire le volume de filtrat ;
- C_f , la concentration de l'espèce considérée dans le filtrat ;
- V_r , le volume de fluide resté dans la cellule en fin d'éluat, c'est-à-dire le volume de rétentat ;
- C_r , la concentration de l'espèce considérée dans le rétentat.

4.1.2.1.4 Contribution de chaque fraction (été)

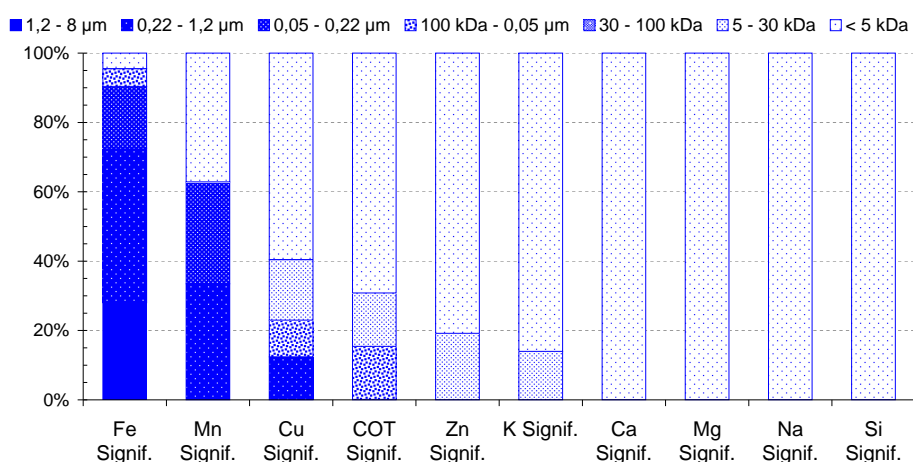


FIGURE 4.7 – Répartition des éléments dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période estivale.

La figure 4.7 montre que sur cette eau de ruissellement, prélevée en été, l'essentiel des espèces se trouve sous forme dissoute. Le caractère colloïdal du cuivre, du COT, du fer et du manganèse est illustré dans le tableau 4.7. On peut affiner de la manière suivante :

Particulaire – Colloïde de grosse taille On peut classer dans cette catégorie le fer et le manganèse ;

Colloïdale – Dissous On regroupe ici le cuivre et le COT ;

Dissous Ceci concerne le calcium, le magnésium, le potassium, la silice, le sodium et le zinc.

TABLEAU 4.7 – Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de ruissellement (été).

Espèce	Ca	COT	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Zn
Particulaire (> 1,2 µm)	0 %	0 %	0 %	28 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Colloïdale	0 %	31 %	40 %	68 %	14 %	0 %	63 %	0 %	0 %	19 %
Dissous (< 5 kDa)	100 %	69 %	60 %	4 %	86 %	100 %	37 %	100 %	100 %	81 %

La modélisation offerte par CHES (cf. § J.4) indique que le fer se trouve majoritairement sous forme minérale dans de la nontronite-Ca. Pour former cette espèce il faut du calcium et de la silice soluble. Le tableau 4.7 indique pourtant que l'ensemble du calcium et de la silice est sous forme dissoute. Les résultats ne sont cependant pas incohérents puisque 1 ‰ du calcium et 10 ‰ de la silice sont, selon la modélisation, concernés par la forme minérale. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle de confiance choisi pour séparer les fractions. Le manganèse se trouve principalement sous forme minérale en pyrolusite.

Le zinc et surtout le cuivre apparaissent dans la phase colloïdale mais selon le modèle, ils ne contribuent pas à la formation de minéraux. Une part non négligeable du COT étant également sous forme colloïdale on peut penser qu'il existe une association entre eux. Cependant, les concentrations étant relativement faibles, l'incertitude sur la mesure est forte et ce résultat demanderait à être confirmé.

Un second prélèvement a été effectué le 25 janvier 2005, durant une période hivernale, après une longue période sans pluie significative.

4.1.2.1.5 Éléments majeurs (hiver)

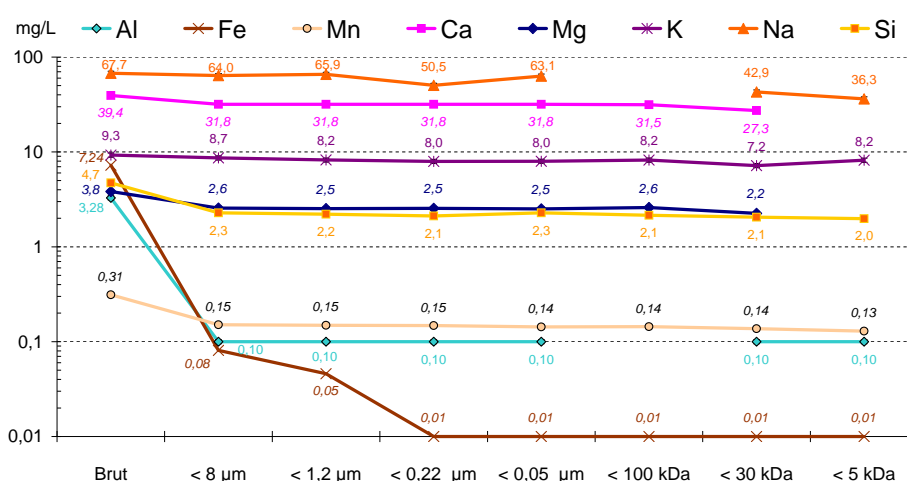


FIGURE 4.8 – Concentrations en éléments majeurs dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période hivernale.

L'évolution des concentrations en éléments majeurs au cours de la filtration est fournie par la figure 4.8. La concentration en sodium est plus de deux fois supérieure à celle rencontrée en été. La situation est similaire pour le calcium. Les concentrations en potassium, magnésium et silice sont du même ordre. L'aluminium, le fer et le manganèse sont cette fois détectables mais en concentration modeste. L'augmentation de la concentration en sodium peut être reliée à l'usage de fondant routier sous forme de chlorure de sodium NaCl. On pourrait avancer la même hypothèse pour le calcium mais le chlorure de calcium CaCl₂ n'est pas utilisé sur ce pont et de très faibles quantités d'une manière générale. Ainsi l'apport par les véhicules semble à exclure.

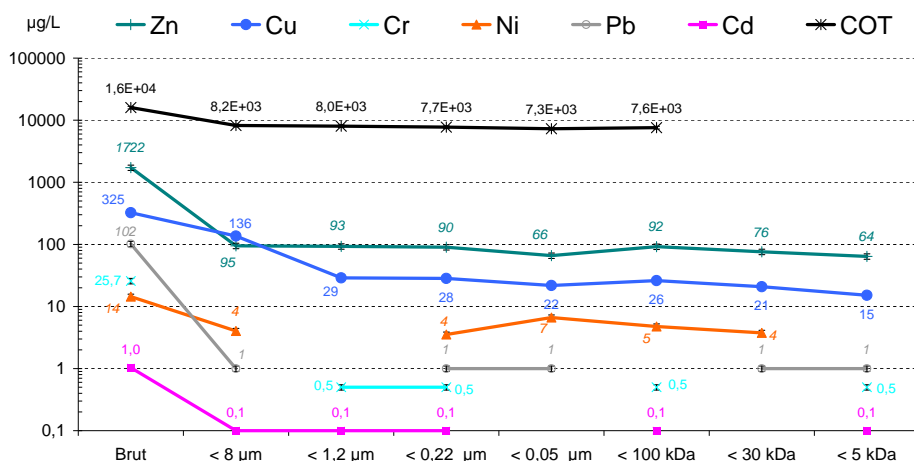


FIGURE 4.9 – Concentrations en éléments traces dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période hivernale.

4.1.2.1.6 Éléments traces (hiver)

L'évolution des concentrations en éléments traces durant la cascade de filtration est donnée par la figure 4.9. La situation est tout à fait différente de celle rencontrée en été. La concentration en nickel est multipliée par 3, celle du zinc par 5 et celle de cuivre par 10. La concentration en plomb est significative, c'est elle qui classe cette eau dans la catégorie des eaux touchées par une pollution notable selon le SEQ-EAU. Le chrome est en quantité importante et le cadmium est négligeable. La concentration en COT est du même ordre que celle de l'été.

4.1.2.1.7 Bilan de masse (eau de ruissellement hiver)

Le bilan de masse est établi selon la formule 3.4 développée au paragraphe 3.3.5 et rappelée en note au paragraphe précédent. On trouvera les résultats dans le tableau 4.8.

Les bilans fournis dans le tableau 4.6 sont assez hétérogènes et globalement peu satisfaisants. Il semble qu'une pollution du support, c'est-à-dire de la plaque de PTFE sur laquelle reposent les membranes, soit à l'origine de ces résultats incohérents. Lors de la filtration à 8 µm, la forte concentration en particules contribue d'une part à former une « galette » qui modifie les conditions de filtration et d'autre part à permettre la diffusion de particules ou de solutés dans le support. On met ici en évidence les limites de la méthode.

TABLEAU 4.8 – Bilan de masse des filtrations (eau de ruissellement hiver).

Bilan de masse	8 μm	1,2 μm	0,22 μm	0,05 μm	100 kDa	30 kDa	5 kDa
Al	5 %	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Fe	6 %	57 %	2 %	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Mn	41 %	99 %	88 %	99 %	109 %	89 %	87 %
Ca	68 %	99 %	86 %	107 %	27 %	S. O. ^a	S. O. ^a
Mg	55 %	66 %	93 %	166 %	341 %	S. O. ^a	S. O. ^a
K	78 %	95 %	85 %	104 %	28 %	S. O. ^a	S. O. ^a
Na	78 %	102 %	67 %	137 %	27 %	S. O. ^a	165 %
Si	39 %	97 %	84 %	119 %	49 %	202 %	114 %
Zn	20 %	99 %	86 %	9 %	S. O. ^a	85 %	84 %
Cd	8 %	99 %	88 %	S. O. ^a %	S. O. ^a	0 %	S. O. ^a
Cu	13 %	496 %	17 %	87 %	130 %	56 %	109 %
Ni	18 %	32 %	S. O. ^a	442 %	74 %	28 %	1914 %
Pb	S. O. ^a	S. O. ^a	88 %	97 %	27 %	S. O. ^a	101 %
COT	51 %	97 %	85 %	100 %	111 %	99 %	289 %
Moyenne	32%	120%	74%	113%	92%	70%	136%
Écart-type	28%	120%	29%	112%	96%	66%	73%

Les valeurs en italiques concernent des résultats aberrants, exclus des calculs de la moyenne et de l'écart-type.

^a Sans objet. L'élément est en quantité inférieure à la limite de quantification ou n'a pu être dosé.

4.1.2.1.8 Contribution de chaque fraction (hiver)

La répartition élémentaire (FIG. 4.10) peut être entachée d'erreurs dues aux problèmes pointés dans le bilan de masse. Néanmoins, les critères de séparations (cf. § H) permettent de niveller ces effets ce qui rend possible l'utilisation de ces résultats. La figure 4.10 contraste nettement avec la figure 4.7 et montre

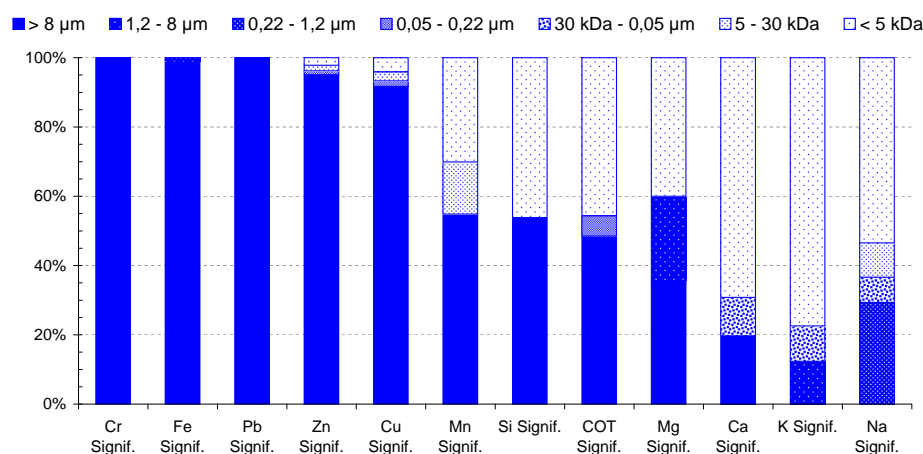


FIGURE 4.10 – Répartition des éléments dans les différentes fractions d'une eau de ruissellement en période hivernale.

que sur cette eau de ruissellement, prélevée en hiver, l'essentiel des espèces se trouvent sous forme particulaire. On peut affiner de la manière suivante :

Dominante particulaire Cette catégorie regroupe le chrome, le fer, le plomb, le zinc et le cuivre ;

Particulaire – Dissous On classe ici le manganèse, la silice, le COT et le magnésium ;

Colloïdale – Dissous Ceci concerne le calcium, le potassium et le sodium.

On peut remarquer (TAB. 4.9) que la phase colloïdale est assez peu marquée pour ce qui concerne les éléments traces et que la répartition est globalement bi-modale : dissous ou particulaire. Les résultats de la modélisation complètent

TABLEAU 4.9 – Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de ruissellement (hiver).

Espèce	Ca	COT	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Zn
Particulaire (> 1,2 µm)	20 %	48 %	100 %	92 %	100 %	12 %	60 %	55 %	0 %	100 %	54 %	95 %
Colloïdale	11 %	6 %	0 %	4 %	0 %	10 %	0 %	15 %	47 %	0 %	0 %	3 %
Dissous (< 5 kDa)	69 %	46 %	0 %	4 %	0 %	77 %	40 %	30 %	53 %	0 %	46 %	2 %

bien ces observations (cf. § J.5). En effet, le fer apparaît essentiellement sous forme minérale dans de l'hématite, le plomb et le chrome sont associés dans de la crocoite, le manganèse dans la pyrolusite. Enfin, la silice, le calcium, une partie du fer et l'aluminium forment de la nontronite-Ca. En revanche, le potassium, le magnésium, le sodium et surtout le zinc et le cuivre apparaissent sous forme dissoute alors que la filtration les décrit comme étant sous forme totalement (Cu, Zn) ou partiellement (Mg, K, Na) particulaire. Dans le modèle, les concentrations sont paramétrées, *a priori* sous forme dissoute, or si les éléments sont à l'origine sous une autre forme, il se peut que le modèle ne les prenne pas en compte (complexes organiques, bactéries, etc.). Néanmoins, les résultats de la filtration sont relativement bien recoupsés avec ceux de la modélisation malgré un bilan de masse assez médiocre.

On observe donc sur ces deux exemples que les eaux de ruissellement, en été, sont constituées d'espèces dissoutes en faible quantité pour ce qui est des éléments traces.

À l'inverse, en hiver, les eaux sont polluées notamment en plomb, zinc, et cuivre, essentiellement sous forme particulaire.

4.1.2.2 Eaux de surface

Le prélèvement d'eau de surface qui a été utilisé pour définir la répartition des éléments dans les différentes fractions a été effectué le 22 avril 2004, au niveau de la surverse, à l'aval du bassin. De manière générale, les eaux de surface à cet endroit sont claires avec un taux de MES relativement faible. Les concentrations rencontrées sont faibles ou très faibles et seulement quelques éléments sont significativement détectables au-delà de la première filtration à 3 μm . Ainsi l'expérience n'a pas été renouvelée, c'est pourquoi nous ne disposons que d'un seul résultat.

4.1.2.2.1 Composition chimique

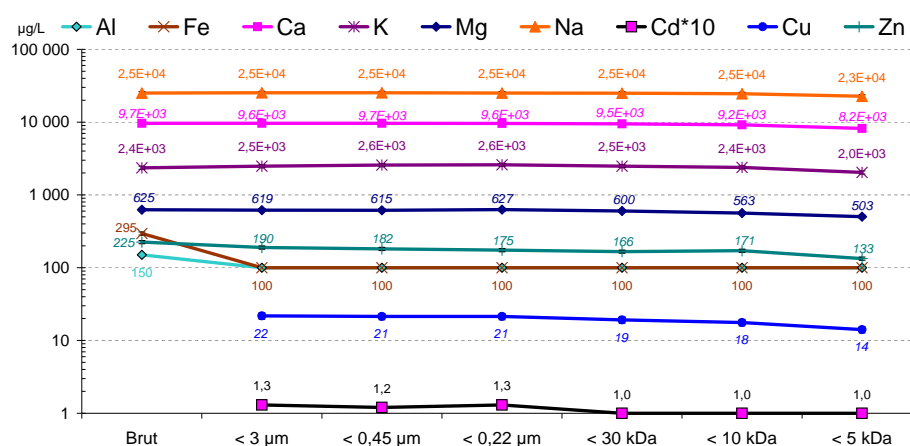


FIGURE 4.11 – Concentrations en éléments traces et majeurs dans les différentes fractions d'une eau de surface.

Comme on peut le voir sur la figure 4.11, la silice n'a pas été dosée, le chrome, le manganèse, le nickel et le plomb se trouvent en concentration inférieure aux limites de quantification. Le fer et l'aluminium sont en concentration inférieure aux limites de quantification après la première filtration.

C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas les représenter sur la figure 4.12.

4.1.2.2.2 Contribution de chaque fraction

On constate que les éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na) sont sous forme dissoute à plus de 80 %, avec des contributions particulières (> 3 μm) inexistantes ou marginales.

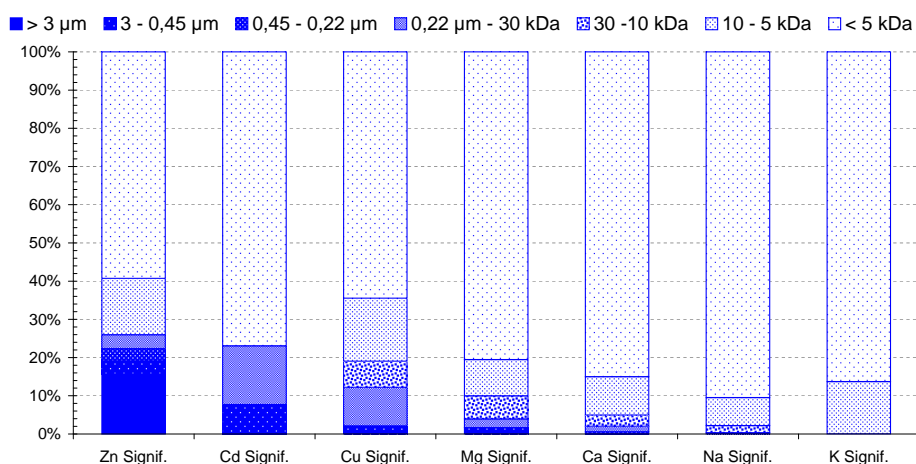


FIGURE 4.12 – Répartition significative des éléments dans les différentes fractions de l'eau de surface.

La forme dissoute représente de 64 à 77 % de la concentration en éléments métalliques (Cd, Cu, Zn). La fraction particulaire ($> 3 \mu\text{m}$) n'est vraiment présente que pour le zinc. La fraction colloïdale pour Cd, Cu, Zn représente respectivement 23, 36 et 25 % (TAB. 4.10).

TABLEAU 4.10 – Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de surface.

Espèces	Zn	Cd	Cu	Mg	Ca	Na	K
Particulaire ($> 3 \mu\text{m}$)	16 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Colloïdale	25 %	23 %	36 %	19 %	15 %	10 %	14 %
Dissous ($< 5 \text{kDa}$)	59 %	77 %	64 %	81 %	85 %	90 %	86 %

D'après la modélisation (cf. § J.6), le fer et l'aluminium sont majoritairement sous forme minérale, respectivement d'hématite et de diaspore, donc plutôt particulaire ce qui va dans le sens de ce que suggèrent les courbes de la figure 4.11. Pour ce qui est des éléments métalliques, le modèle les considère sous forme aqueuse, ce qui n'est pas en totale contradiction avec les résultats du tableau 4.10 dans lequel les éléments métalliques sont plutôt sous forme soluble même si la phase colloïdale est présente. On peut donc penser qu'ici le cadmium, le cuivre et zinc sont associés à ces minéraux par des complexations de surface que le modèle ne prend pas en compte.

4.1.2.3 Eaux interstitielles

Un premier prélèvement a été réalisé le 22 avril 2004 et un second le 13 août 2004.

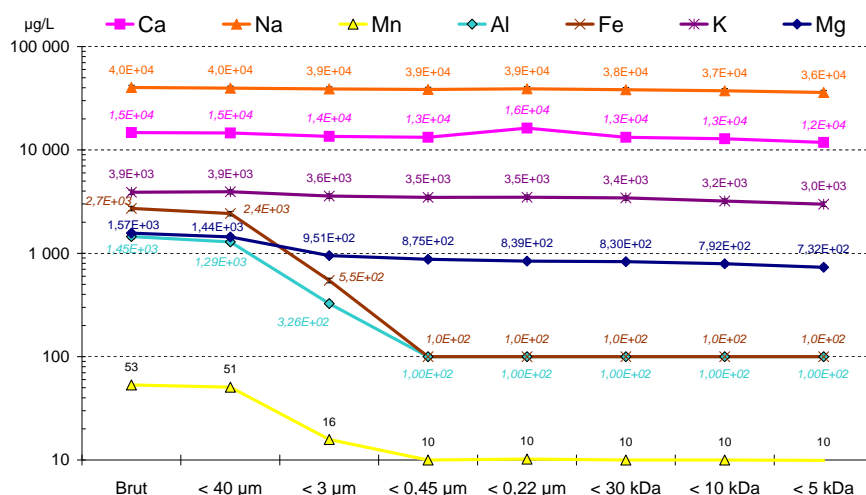
4.1.2.3.1 *Éléments majeurs (printemps)*

FIGURE 4.13 – Concentrations en éléments majeurs dans les différentes fractions d'une eau interstitielle en début de printemps.

On trouve une fois encore des concentrations en sodium et calcium assez élevées (FIG. 4.13). Les concentrations du magnésium et du potassium sont comparables à celles de l'eau de surface. L'aluminium et le fer sont décelables dans les premières fractions.

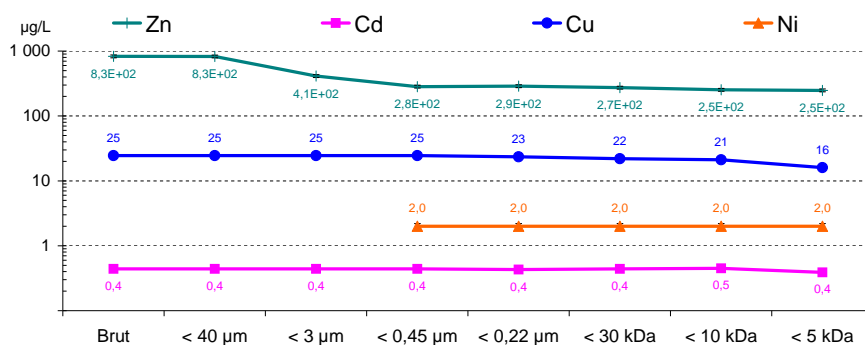
4.1.2.3.2 *Éléments métalliques (printemps)*

FIGURE 4.14 – Concentrations en éléments traces dans les différentes fractions d'une eau interstitielle en début de printemps.

Sur cet échantillon d'eau interstitielle prélevé au printemps, seul le zinc est en concentration susceptible de générer une pollution modérée. Le cadmium, le nickel et le cuivre sont présents en quantité faible à très faible. Les autres éléments ne sont pas détectables (FIG. 4.14).

4.1.2.3.3 Contribution de chaque fraction

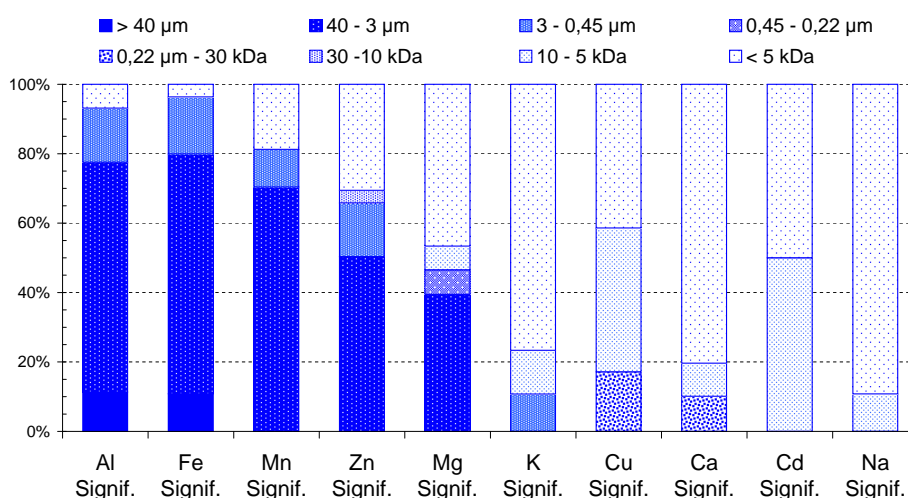


FIGURE 4.15 – Répartition significative des éléments dans les différentes fractions de l'eau interstitielle au printemps.

La figure 4.15 nous présente la répartition des éléments dans les différentes fractions et montre que sur cette eau interstitielle, prélevée au printemps, les espèces se trouvent, à première vue, soit sous forme particulaire soit sous forme dissoute. En affinant on distingue :

Dominante particulaire Cette catégorie regroupe l'aluminium, le fer, le manganèse et le zinc ;

Colloïdal – Dissous On classe ici le cuivre et le cadmium ;

Dominante dissous Ceci concerne le calcium, le potassium et le sodium.

Le magnésium se décompose pour moitié en particulaire et pour moitié en dissous. Il est à noter que la phase colloïdale (5 kDa – 3 µm) existe pour tous les éléments, représentant de 11 à 59 % de la masse (TAB. 4.11). Le cuivre est l'élément qui possède la fraction colloïdale la plus conséquente. Le modèle indique

TABEAU 4.11 – Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau interstitielle (printemps).

Espèces	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Particulaire (> 3 µm)	78 %	0 %	0 %	0 %	80 %	0 %	39 %	70 %	0 %	50 %
Colloïdale	16 %	20 %	50 %	59 %	16 %	23 %	14 %	11 %	11 %	19 %
Dissous (< 5 kDa)	7 %	80 %	50 %	41 %	4 %	77 %	47 %	19 %	89 %	31 %

ici encore la précipitation d'hématite et de diaspore qui explique la forme particulaire du fer et de l'aluminium (cf. § J.7). En revanche, les autres éléments sont considérés dissous. Le cadmium et le cuivre colloïdal peuvent être associés aux phases minérales.

4.1.2.3.4 Éléments majeurs (été)

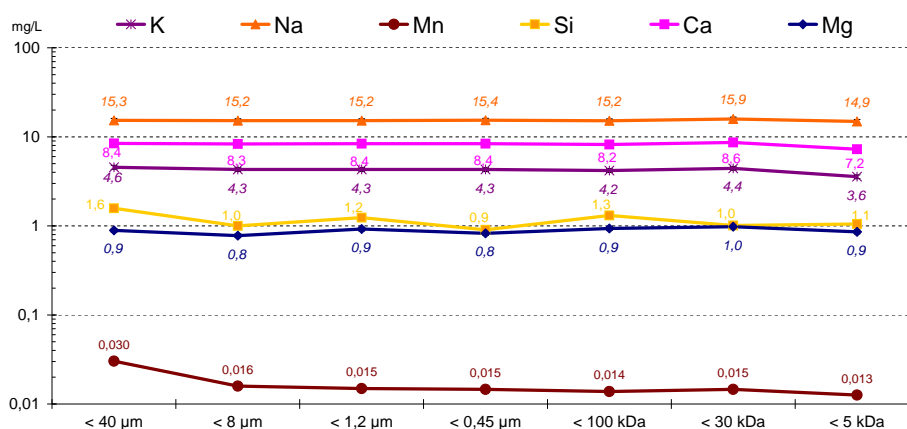


FIGURE 4.16 – Concentrations en éléments majeurs dans les différentes fractions d'une eau interstitielle en été.

La figure 4.16 présente l'évolution des concentrations en éléments majeurs sur un échantillon d'eau interstitielle prélevé en été. Les concentrations sont assez faibles. La concentration en magnésium reste dans le même ordre de grandeur que dans les autres cas. Le sodium et le calcium sont en concentration de moitié moins importante que pour une eau de ruissellement prélevée en été.

4.1.2.3.5 Éléments métalliques (été)

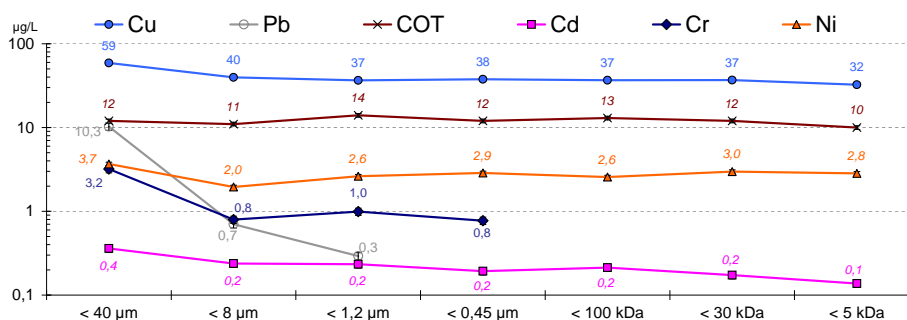


FIGURE 4.17 – Concentrations en éléments traces dans les différentes fractions d'une eau interstitielle en été.

L'évolution des concentrations en éléments traces sur un échantillon d'eau interstitielle prélevé en été est fourni par la figure 4.17. Les concentrations sont, là encore, faibles. Le COT conserve une valeur autour de 13 mg.L^{-1} . Le zinc a été dosé mais une pollution a probablement entaché la mesure car les résultats sont incohérents. On peut noter la présence marginale mais effective du plomb.

4.1.2.3.6 Contribution de chaque fraction

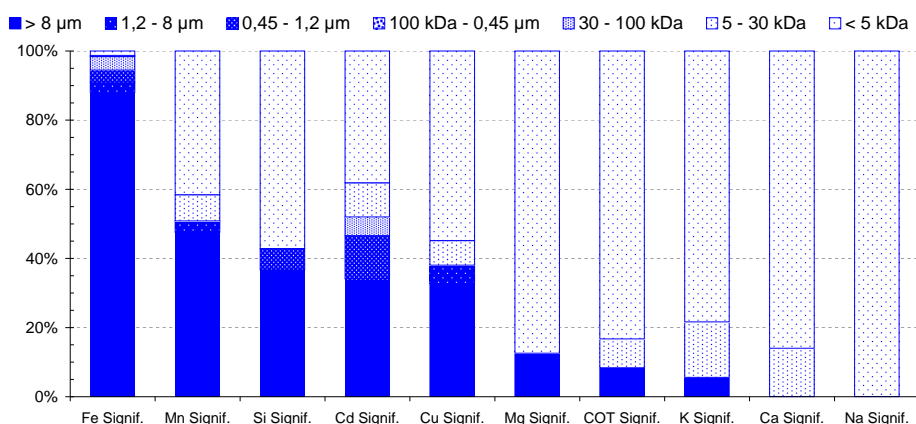


FIGURE 4.18 – Répartition significative des éléments dans les différentes fractions de l'eau interstitielle en été.

La répartition des éléments dans les différentes fractions (FIG. 4.18) se présente sous la forme de trois groupes assez distincts :

Dominante particulaire Seul le fer est concerné ;

Bimodal : particulaire – dissous On classe ici le cuivre, le cadmium, la silice et le manganèse ;

Dominante dissous Cette classe contient le magnésium, le COT, le calcium, le potassium et le sodium.

TABLEAU 4.12 – Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau interstitielle (été).

Espèces	Ca	Cd	COT	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Particulaire (> 1,2 µm)	0 %	34 %	8 %	38 %	91 %	6 %	13 %	51 %	0 %	47 %	37 %	23 %
Colloïdale	14 %	28 %	8 %	7 %	8 %	16 %	0 %	8 %	0 %	0 %	6 %	0 %
Dissous (< 5 kDa)	86 %	38 %	83 %	55 %	1 %	78 %	87 %	42 %	100 %	53 %	57 %	77 %

Les résultats de la modélisation font état de la précipitation du fer sous forme d'hématite. Le cuivre apparaît dans la delafossite, le zinc et le chrome sous forme de précipité de $ZnCr_2O_4$, la silice, une part de l'aluminium, le fer et le calcium dans la nontronite-Ca. L'aluminium contribue également à la formation de la diaspore (cf. § J.8).

Ces résultats sont en accord avec la répartition fournie dans le tableau 4.12.

Globalement, la forme colloïdale est peu présente, de 0 à 28 % et parmi les éléments traces métalliques, seul le cadmium est concerné. Les phases porteuses semblent être l'hématite et les composés organiques (macromolécules, débris biologique, etc.), le taux de COT restant élevé dans toutes les phases.

Comme pour les eaux de ruissellement, on trouve des différences notables entre l'été et l'hiver tant sur le plan des concentrations que sur la répartition des fractions particulières, colloïdales et dissoutes. La tendance montrait que la forme colloïdale est plus développée en été qu'en fin d'hiver.

4.1.3 Conclusion

L'essentiel :

Ces exemples mettent en évidence la complexité du problème. Aucune tendance nette ne se dégage vraiment. Cependant, on peut retenir une charge polluante forte et particulière en hiver dans les eaux de ruissellement, alors que l'eau de ruissellement l'été est plutôt peu chargée et les éléments métalliques sous forme dissoute. D'une manière générale, la fraction colloïdale est assez mal définie mais semble peu significative. Les données ne sont pas assez importantes pour pouvoir tirer des conclusions plus catégoriques. Par ailleurs, il semble que pour le fer, l'aluminium, et le manganèse les limites de quantifications de nos appareils ne nous aient pas permis de préciser le comportement de ces éléments dans la phase colloïdale. En référence aux données de [Grout et coll. \[1999, TABLE 1.\]](#), les échantillons présentent des concentrations en éléments traces et COT plus fortes.

Ainsi, ces résultats, bien que partiels, sont prometteurs et illustrent le besoin de recherche dans ce domaine.

La multiplication des seuils de coupure engendre des risques d'erreur et de pollution en plus du caractère chronophage de l'expérience. La fraction fine supérieure à 8 μm est handicapante car on a du mal à évaluer son rôle sur la qualité de la filtration : réduit-elle ou non la porosité des membranes en formant un gel, est-ce une source de pollution ?

Ces diverses difficultés ont permis d'aboutir, en conclusion et principal résultat, à la mise au point d'un protocole efficace, facile à mettre en place afin de pouvoir collecter un grand nombre de données et ainsi tirer des conclusions plus probantes.



Collecte et élimination de la phase « décantable » :

1. Les eaux sont recueillies dans des flacons en verre et les mesures *in situ* (température, potentiel d'oxydoréduction, conductivité, pH) sont réalisées ;
2. Dans l'heure qui suit, on procède à la mesure des MES et de la DCO, puis *2 litres de solution sont pesés* et mis dans un cône ou une ampoule à décanter, lui(elle)-même entreposé(e) à 4 °C dans l'obscurité pendant 12 à 24 heures. Cette opération a pour but d'éliminer les particules décantables pour ne conserver que les particules sensibles à l'agitation brownienne en limitant l'activité biologique ;
3. On récupère le décantat, qui est lyophilisé. Une fois sec, il est pesé et analysé selon le protocole dédié au sédiment ; dans le même temps on commence la filtration à 8 μm . Une fois terminée, il faut impérativement nettoyer tous les éléments de la cellule avec le plus grand soin.

On procède ensuite à la cascade de filtration classique. On ne retient que les seuils à 1,2 μm et 5 kDa.

L'ensemble des opérations de la collecte à l'analyse ou la congélation des fractions ne doit pas dépasser 48 à 72 heures.

On obtient finalement une caractérisation en 4 phases :

Particulaire décantable Connaissant la concentration en g.kg^{-1} des éléments présents dans le culot lyophilisé et connaissant sa masse pour un volume (2 litres) on connaît la concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$;

Particulaire grossier Il s'agit de la phase retenue par la membrane à 1,2 μm ;

Colloïdale C'est la fraction comprise entre les seuils de coupure de 5 kDa et 1,2 μm ;

Dissous On se fixe comme limite les espèces non retenues au seuil de coupure à 5 kDa.

On peut également regrouper les deux premières catégories. Par ailleurs, afin de réduire encore d'une étape, on peut supprimer soit l'étape à 8 μm avec un risque de formation d'une « galette », soit supprimer l'étape à 1,2 μm et considérer le colloïdal comme l'inférieur à 8 μm , soit ne faire qu'une coupure à 3 μm . Tuccillo [2005] utilise les seuils de 5 μm , 0,45 μm et 10 kDa dans une étude similaire.

4.2 Caractérisation du sédiment et du sol sous-jacent

Nous venons d'apporter un éclairage sur la qualité des eaux du bassin. Les matériaux charriés par ces eaux s'accumulent dans le bassin. Ces matériaux une fois en place subissent des altérations (activité biologique, intempéries, etc.) qui peuvent modifier sa structure. Ainsi, il convient également de qualifier cette matrice dans laquelle circulent les eaux d'infiltration afin d'estimer les interactions possibles entre le fluide et le milieu poreux. L'objectif de ce paragraphe est d'apporter des éléments concernant la caractérisation physico-chimique du sédiment, afin de préciser les potentialités d'un transfert colloïdal.

4.2.1 Taux d'infiltration

La sonde de hauteur d'eau, installée sur le site en janvier 2004, a pu fonctionner normalement jusqu'en mai 2004 (FIG. 4.19), date à laquelle les travaux de curage du bassin ont modifié le profil du bassin faisant que les eaux ne sont plus systématiquement entraînées vers l'aval du bassin. Par ailleurs, le manque de pluies conséquentes ne nous a pas permis de compléter nos données.

Nous disposons d'un profil de hauteur d'eau couvrant la période février-mai 2004, ce qui permet d'avoir des résultats convenables en première approche.

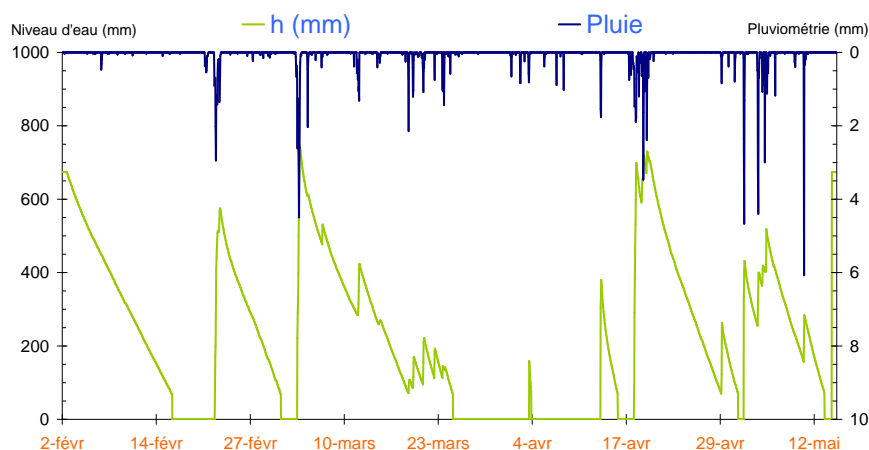


FIGURE 4.19 – Variation de la hauteur d'eau en fonction du temps, de février à mai 2004.

Durant cette période, on retiendra une évapotranspiration de l'ordre de 1 mm.jour^{-1} , qui est la valeur communément utilisée en période hivernale.

L'équation D.2 page 303 permet d'avoir accès à la vitesse d'infiltration comprise entre $3,5 \cdot 10^{-7}$ et $7,5 \cdot 10^{-7}$ m.s⁻¹, soit de 30 à 65 cm.jour⁻¹, ce qui fournit à l'échelle des colonnes un débit, en tenant compte de la porosité, de l'ordre de 0,05 à 0,1 mL.min⁻¹.

Du fait des limitations expérimentales (débit minimal de la pompe et durée de l'expérience), les expériences en colonne seront conduites à une vitesse d'infiltration 10 fois supérieure à celle rencontrée sur le terrain.

4.2.2 Caractérisation physique

Comme on a pu le voir dans le paragraphe § 3.1.2, la matrice du bassin se présente sous forme de strates plus ou moins marquées. On distingue le sédiment en surface puis une structure plus sableuse en profondeur (FIG. 3.6). Des zones d'écotones assez larges constituées d'une imbrication de particules venant de part et d'autre, séparent les différentes couches. Cette structure traduit le phénomène de convection-diffusion des particules les plus fines dans le milieu poreux. L'ensemble de la structure est néanmoins analysé par strates dont les séparations restent relativement subjectives.

4.2.2.1 Granulométrie

L'analyse granulométrique est réalisée sur le sédiment afin de déterminer quelle est la part massique du matériau de granulométrie fine. Le choix s'est porté sur un tamis à 40 μm garantissant d'obtenir les éléments effectivement inférieurs en taille à la fraction limoneuse (63 μm). En effet les artéfacts² de la méthode de séparation mécanique font que l'on peut trouver des particules d'une taille supérieure à celle du tamis. Cette coupure à 40 μm ayant été utilisée par Durand [2003] pour ce sédiment, la comparaison des résultats sera facilitée.

La fraction fine est *a priori* la plus sensible en terme d'échanges surfaciques entre les phases solides et les métaux dans la solution du sol car la surface spécifique est d'autant plus grande que la particule est de petite taille. La fraction grossière, c'est-à-dire le refus à 2 mm, représente environ 20 % de la masse totale du sédiment. La composition de cette partie est très hétérogène mais principalement constituée de débris et déchets divers : fibres végétales, verre, matière plastique, polystyrène expansé, etc.

2. Une particule, définie par le triplet (épaisseur, longueur, profondeur), qui passe à travers la maille carrée du tamis possède une dimension, au moins, inférieure à la maille. Ainsi selon la position dans laquelle se présente la particule devant la maille, elle sera retenue ou non.

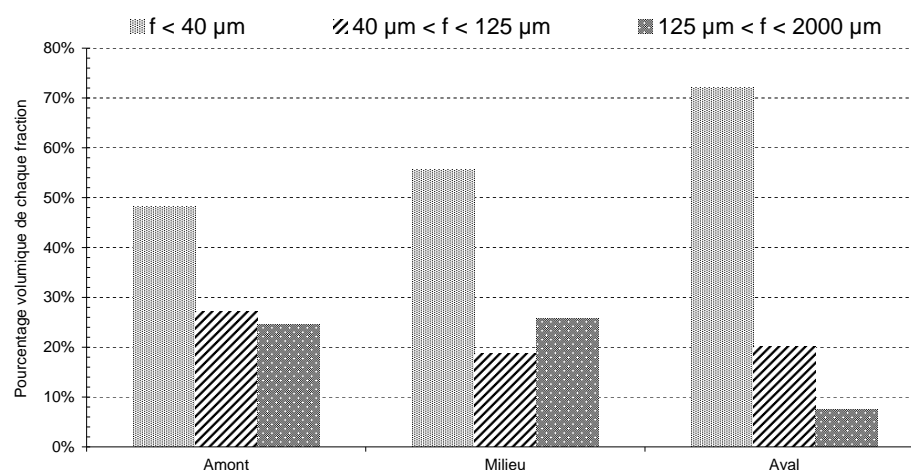


FIGURE 4.20 – Répartition granulométrique du sédiment.

Le graphique de la figure 4.20 indique que la fraction inférieure à $40 \mu\text{m}$ varie, dans le sédiment, de 48 % à 72 % de l'amont du bassin vers l'aval. Cette augmentation volumique de la fraction fine correspond au phénomène de sédimentation de la phase particulaire dans le sens de l'écoulement de l'eau dans le bassin. Le diamètre médian (D_{50}) du sédiment est de $30 \mu\text{m}$.

Comme on l'a évoqué § 3.2.1.2.1, il faut s'assurer que cette séparation mécanique correspond bien à une séparation de particule et non d'agrégat. Nous avons donc comparé sur un échantillon la répartition théorique obtenue avec le granulomètre laser, qui, utilisant des ultrasons, assure la dislocation des agrégats, à la répartition massique obtenue avec cette méthode. Les résultats sont dans le tableau 4.13 et montrent que la méthode est valable.

TABLEAU 4.13 – Comparaison des répartitions granulométriques obtenues par mesure optique et mesure massique

Fractionnement	Masse de sol	Masse théorique	Écart %	% Calculé	% Théorique
125-2000	10,94	12,60	86,78	21,37	24,63
40-125	11,52	13,86	83,13	22,51	27,08
<40	28,72	24,71	116,21	56,12	48,29
Bilan	51,18	51,18	95,37	100,00	100,00

Le sédiment présente une texture, qui le classe dans la catégorie des limons. Le sol sous-jacent est de nature argilo-sableuse (TAB. I.1).

4.2.2.2 Analyse de la surface spécifique (analyse BET) et de la mésoporosité (porosité mercure)

Le sédiment tamisé à 200 ou 2000 μm présente des caractéristiques similaires à savoir une surface spécifique de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une mésoporosité apparente de 67 %.

Ce résultat est à rapprocher de celui d'une smectite par exemple la montmorillonite verte de Provence d'une surface spécifique de $49,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Marcos, 2001]. À titre de comparaison, un sable comme celui de Fontainebleau a une surface spécifique de $0,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La mesure est un paramètre global et on peut en déduire que la réactivité de la matrice sera assez importante.

4.2.3 Paramètres physico-chimiques

4.2.3.1 pH

Le pH nous renseigne sur l'état de capacité d'échange protonique du milieu et sur la spéciation potentielle des espèces chimiques présentes. Le pH à l'eau du sédiment et des horizons sous-jacents a été évalué en fonction de l'emplacement du prélèvement et de la profondeur (FIG. 4.21).

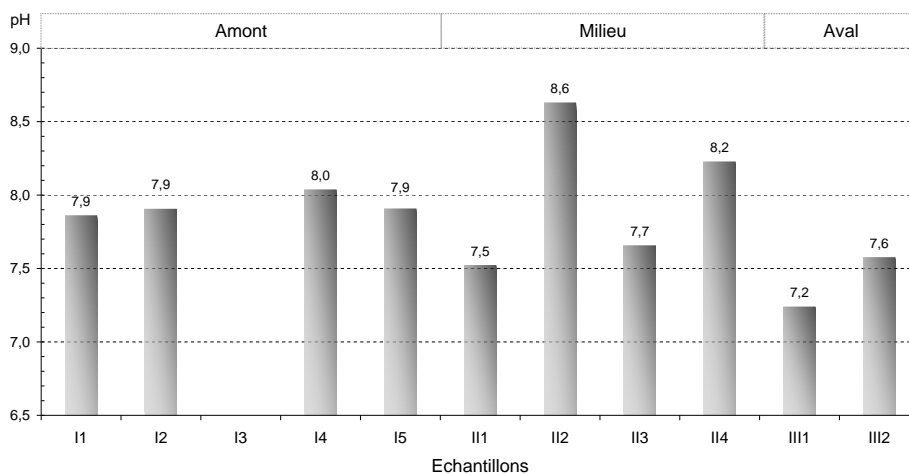


FIGURE 4.21 – pH du sédiment et du sol (l'absence de valeur indique l'impossibilité de la mesure).

Il s'avère ici que l'influence de la profondeur sur le pH est faible dans le cas de l'amont avec une valeur légèrement basique entre 7,9 et 8. On constate en re-

vanche des différences assez nettes pour le milieu du bassin avec des pH propres à chaque horizon, variant entre 7,5 et 8,6. On ne dispose que de deux valeurs pour l'aval 7,2 et 7,6. On retrouve ici le fait que les strates sont assez entremêlées à l'amont et plus nettement séparées au milieu, ce qui explique des valeurs de pH similaires à l'amont et distinctes au milieu. Ces valeurs sont, pour le sédiment, dans la continuité des mesures de Delmas-Gadras [2000] selon la norme Afnor [1999b, NF ISO 10390] avec $\text{pH} = 7$ et de Durand [2003] avec $\text{pH} = 7,4$ selon la norme Afnor [1999b, NF EN 12176].

4.2.3.2 Conductivité

La conductivité du sol nous renseigne sur l'activité des espèces présentes dans la solution du sol, c'est-à-dire sur la capacité de la matrice à fournir des espèces chargées mobiles en solution.

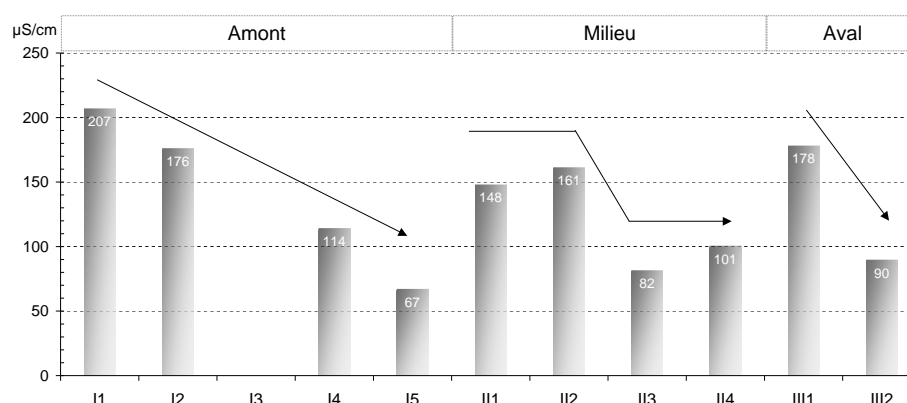


FIGURE 4.22 – Valeur de la conductivité dans le sédiment et le sol.

Les résultats des analyses effectuées indiquent des valeurs assez faibles (FIG. 4.22), par comparaison avec l'eau du robinet présentant une conductivité de l'ordre de $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Par ailleurs, on constate que ce paramètre a tendance à s'annuler avec la profondeur. Les eaux de ruissellement ont une conductivité moyenne de l'ordre de $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec un écart-type de $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. On ne dispose pas de référence bibliographique concernant ce site et ce paramètre.

4.2.3.3 Matière organique

Dans notre étude, nous avons mesuré deux paramètres : le taux de matière volatile (perte au feu à 550°C) et le taux de carbone organique total (FIG. 4.23).

Les résultats indiquent que la matrice du sédiment est très riche en COT avec une valeur de l'ordre de 90 g.kg^{-1} . Le pourcentage de matière volatile est de 13%. Ces valeurs décroissent rapidement dans les couches plus sableuses sous la couche superficielle du sédiment. Dans un sol agricole le taux est de l'ordre de quelques unités. On en déduit donc que le sédiment est de 10 à 20 fois plus riche en COT qu'un sol agricole. Cette valeur n'est cependant pas exceptionnelle et peut atteindre 80 à 90 % dans des zones humides naturelles marécageuses [Deport, 2002].

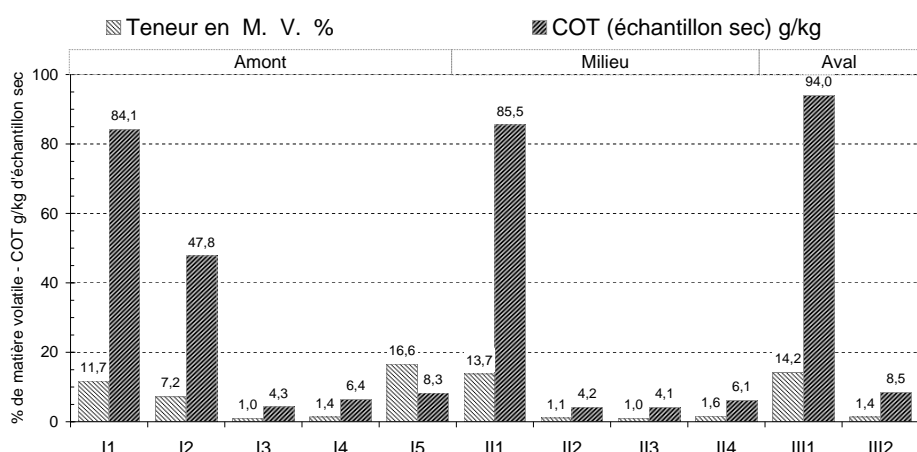


FIGURE 4.23 – Teneur en carbone organique total et matière volatile.

L'étude particulière de la matière organique de ce sédiment a été réalisée par Durand et coll. [2004a, 2005]. On reprend ici leurs conclusions.

Les lipides simples neutres et acides ont été analysés par GC/MS et les résultats ont montré que les lipides neutres sont essentiellement constitués d'hydrocarbures et de HAP à des concentrations élevées. Les composés hopanoïques et les hydrocarbures saturés identifiés proviennent des huiles. Plusieurs produits pyrolytiques issus de la combustion des carburants sont mis en évidence. Ces produits issus de la pollution sont associés dans cette fraction soluble à des composés issus des végétaux supérieurs (acides gras longs C_{20} – C_{32} pairs, stérols, alcool longs, etc.) et à des molécules issues de l'activité bactérienne se développant dans ces milieux (acides gras ramifiés iso- et antéiso C_{15} et C_{17}). Les substances humiques étudiées contiennent des biopolymères d'origine végétale ou microbienne (libération lors de la pyrolyse de composés aliphatiques). La contribution de fibres ligneuses dans la structure des substances humiques est confirmée par l'obtention de nombreux dérivés aromatiques polyfonctionnels. Ces substances humiques proviennent donc de résidus végétaux transportés par les eaux ou issus de la végétation se développant *in situ*, soumis à l'activité bactérienne.

La proportion de chaque fraction des substances humiques dans le sédiment de Cheviré est présentée dans le tableau 4.14.

TABLEAU 4.14 – Répartition de la matière organique dans le sédiment de Cheviré.

Humine	Acides Humiques	Acides Fulviques ^a	Lipides
57,6 %	18,0 %	4,5 %	19,9 %

^aValeur obtenue par différence.

Afin de compléter ces travaux, nous avons effectué une analyse infrarouge sur le sédiment tamisé à 200 μm qui sera utilisé lors des expérimentations en colonne.

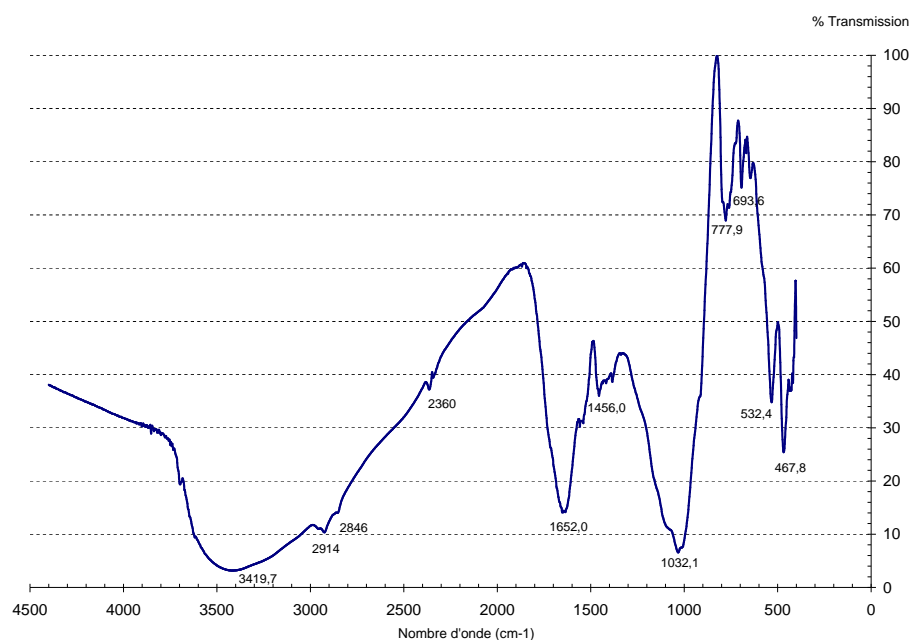


FIGURE 4.24 – Spectre infrarouge du sédiment tamisé à 200 μm .

La qualité du spectre obtenu est fonction de la pureté du matériau analysé. Dans notre cas, certaines bandes larges sont attribuables à plusieurs groupes fonctionnels. L'interprétation de ces spectres est complexe du fait du mélange entre matière organique et matière minérale. Toutefois, on peut mettre en évidence des groupements d'hydroxyles d'alcools ou d'acides (3420 cm^{-1}). Les deux bandes d'absorption aux environs de 2846 cm^{-1} et de 2914 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations (C – H) de groupes alkyles CH_2 et CH_3 . Ces bandes sont superposées avec la bande OH des alcools, ce qui rend l'évaluation de ces bandes délicate. La bande aux environs de 2360 cm^{-1} se distingue dans tous les échantillons, elle pourrait être liée aux vibrations P – H provenant du phosphore. Ceci peut se

confirmer par les teneurs en phosphore élevées dans les différents échantillons. En effet, pour le bassin de Cheviré, les teneurs en phosphore sont de l'ordre de 2000 mg.kg^{-1} de matière sèche [Durand, 2003]. La bande intense située entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} doit contenir les vibrations des liaisons C = C de cycles aromatiques. L'absorption due aux liaisons C = C oléfiniques peut également contribuer à l'intensité de cette bande. La bande comprise entre 900 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} est particulièrement intense. Elle peut correspondre à la vibration des liaisons C – O d'esters, d'alcools ou d'éthers ou de l'absorption des polysaccharides. Dans le cas de fractions riches en matière minérale (ce qui est le cas avec un taux de matière minérale de plus de 80 %), l'intensité de cette bande doit être attribuée à la vibration de la liaison Si – O [MacCarthy et Rice, 1985, cité par Durand [2003]]. Les différentes bandes, peu intenses, situées entre 650 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont difficilement interprétables. La complexité du matériau rend les analyses du spectre assez délicates et ne permet que de donner des indications qui seront à confirmer par d'autres méthodes. Les échantillons de Cheviré ayant une composition beaucoup plus minérale qu'organique, les bandes de vibration comprises entre 600 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont caractéristiques des bandes de vibrations Si – O du quartz et des argiles minérales (illite, chlorite, kaolinite, muscovite et smectite). Ceci semble être confirmé par l'absorbance entre 3000 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} , qui correspond également aux bandes de vibrations du quartz et des argiles.

Ce spectre est similaire à celui établi par Durand [2003] même si les bandes sont plus larges ce qui rend l'interprétation encore plus délicate. Il semble donc que la granulométrie n'ait pas, dans ce cas précis, une grande influence.

Finally, the organic matter reveals to be of anthropic origin (combustion products, oils) but also from the biological degradation of these products or of the « natural » activity of the system (fatty acids, aliphatic chains, lignin fibers, etc.). Thus, the structure of the sediment is largely influenced, modified by biological cycles which is not without incidence on the production of colloidal substances (cf. (TAB. 2.5)).

4.2.4 Composition minéralogique

4.2.4.1 Carbonates

Le taux de carbonate traduit la capacité du milieu à former des complexes impliquant l'ion CO_3^{2-} . On pourra trouver des carbonates de calcium CaCO_3 ,

de magnésium $MgCO_3$, de plomb $PbCO_3$, de zinc $ZnCO_3$ et éventuellement de cuivre $CuCO_3$.

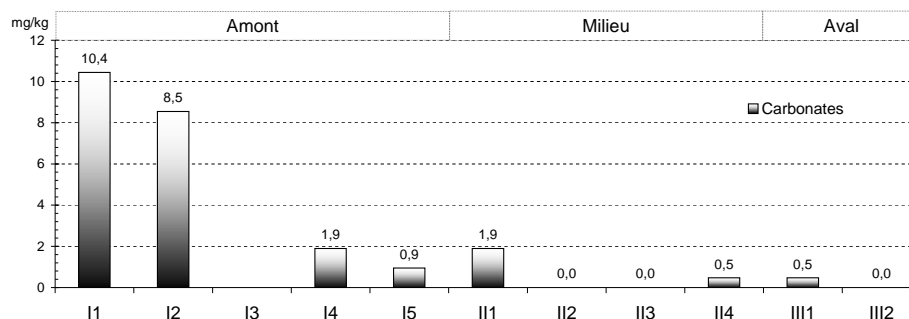


FIGURE 4.25 – Taux de carbonates dans le sédiment et le sol.

Les résultats des analyses effectuées indiquent un taux de carbonates relativement faible sur l'ensemble du bassin (FIG. 4.25). Les valeurs de pH du sédiment et des couches sous-jacentes autour de 8 laissaient supposer un taux de carbonates important, mais au vu de la faible quantité de carbonates sans relation avec le pH, on peut conclure que le pH est plutôt contrôlé par le pouvoir tampon des substances organiques ou par des phénomènes d'oxydo-réduction. Le transfert du CO_2 atmosphérique dans l'eau sous forme d'ions HCO_3^- et CO_3^{2-} conduit à un équilibre calcocarbonique, notamment dans les couches superficielles du sédiment. Plus l'eau s'infiltre, moins les échanges atmosphériques sont possibles ce qui explique les faibles valeurs dans les horizons profonds.

On retrouve des valeurs similaires à ce qui avait été mesuré dans les précédents travaux, c'est-à-dire des teneurs en carbonates inférieures à un pour cent [Delmas-Gadras, 2000 ; Durand, 2003].

4.2.4.2 Analyse minéralogique

TABLEAU 4.15 – Composition minéralogique du sédiment tamisé à 200 μm , d'après Delmas-Gadras [2000].

	Formule	Sédiment
Quartz	SiO_2	40 %
Mica muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	9 %
Argiles		10 %
Feldspaths (anorthite)	$NaAlSi_3O_8, CaAl_2Si_2O_8$	20 %

Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Durand [2003] et révèlent une matrice composée à 40 % de quartz, à 20 % de feldspaths, à 20 % d'autres miné-

raux et matière organique et seulement quelques pour-cent d'argile (kaolinite) et d'oxydes.

L'analyse en DRX n'indique donc pas un nombre important de phases cristallisées susceptibles d'être propices à l'adsorption d'éléments traces.

Le transport colloïdal sera donc plutôt à rechercher dans les phases amorphes d'oxydes métalliques et organiques.

4.2.5 Composition chimique en éléments majeurs et en éléments traces

4.2.5.1 Éléments majeurs

La détermination de la concentration des éléments majeurs permet d'obtenir des renseignements pouvant être recoupés avec les données minéralogiques et d'estimer la capacité d'échange ionique.

TABLEAU 4.16 – Concentration en éléments majeurs dans le sédiment.

Éléments mg.kg ⁻¹	^a			Delmas-Gadras [2000]	Durand [2003]			Chandler et coll. [1997] Moyenne des sols
	I 1 ^a	II 1 ^a	III 1 ^a		Entrée	Milieu	Sortie	
Al	55 800	61 400	66 400	50 700 (± 2 500)	56 000	64 000	62 000	71 000
Fe	30 200	36 800	37 700	31 410 (1 500)	33 000	37 000	34 000	38 000
K	23 400	25 800	24 800	20 300 (700)	23 000	26 000	24 000	8 300
Ca	16 400	11 800	1 400	10 900(500)	14 000	10 000	11 000	13 700
Na	13 900	11 600	11 900	11 300 (500)	13 000	11 000	11 000	6 300
Mg	7 800	8 400	9 400	7 000 (200)	8 000	8 000	8 000	5 000
Mn	400	400	370	360 (25)	400	400	300	600
Si	264 000	265 000	258 200		254 000	241 000	248 000	320 000

^a Les valeurs ont été obtenues par la somme pondérée des analyses effectuées sur chaque fraction, dont le détail sera trouvé en annexe dans les tableaux I.4 et I.5.

Une première observation (TAB. 4.16) nous amène à conclure que nos résultats sont identiques à ceux obtenus par Durand [2003], aux incertitudes de mesure près (± 7 %). Ceci témoigne d'une évolution temporelle relativement lente ou même inexistante des concentrations en éléments majeurs dans ce bassin. Les apports en éléments majeurs par les eaux de ruissellement, sous forme de solutés ou sous forme de solide sont constants dans le temps et il n'y a pas de lixiviation notable d'éléments majeurs à partir du sédiment, les échanges d'ions n'étant pas quantifiables ici.

Si on se rapporte à la moyenne des sols, qui nous sert ici de repère pour les ordres de grandeur, on peut distinguer deux groupes d'éléments :

- Al, Fe, Si, Ca et Mn, du même ordre de grandeur que Chandler et coll. [1997] ;

- K, Mg et Na dont les concentrations sont entre 2 et 3 fois celle de [Chandler et coll. \[1997\]](#).

De l'amont (I) vers l'aval (III) du bassin, on constate une augmentation des concentrations en aluminium, fer et magnésium. Les concentrations en calcium et en sodium sont fortes en amont puis constantes. La silice, le potassium et le manganèse sont en concentration stable le long du profil.

La concentration en potassium est particulièrement élevée. Une forte concentration en potassium se retrouve également dans les sédiments du bassin de rétention de St Joseph de Porterie, en périphérie nord de Nantes, qui recueille les eaux pluviales d'une zone résidentielle. Par comparaison, d'autres sédiments de bassins en France ont une teneur plus faible. Les hypothèses explicatives peuvent être trouvées dans le fond géochimique local ou dans l'activité biologique et végétale.

La concentration élevée en sodium est certainement liée à l'utilisation du chlorure de sodium comme fondant routier.

Le cercle des corrélations entre les éléments majeurs du sédiments est présenté sur la figure 4.26. Le premier axe concentre 77,7 % de l'inertie du nuage de points et le second 22,3 %. Bien que le nombre de points soit faible, la conductivité semble assez bien corrélée avec la concentration en calcium et sodium, qui sont les principaux échangeurs d'ions potentiels. Ici, on a cherché des corrélations entre les zones géographiques et utilisé les valeurs moyennes (I 1, III 2, II 4, etc.), le faible nombre de points de mesure ne permet cependant pas d'avoir de certitudes et explique que les paramètres soient bien séparés. L'ACP n'est pas ici l'outil le mieux adapté, mais permet d'avoir une première idée.

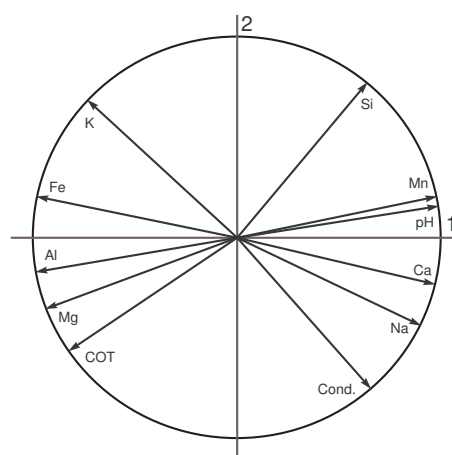


FIGURE 4.26 – Cercle des corrélations des éléments majeurs dans le sédiment.

Si seulement deux axes portent l'ensemble de l'information pour les concentrations globales par point (FIG. 4.26), ce n'est pas le cas si on différencie ces points selon les fractions a, b et c.

En effet, sur la figure 4.27 les corrélations ont été établies en considérant les fractions (I 1 a, II 1 c, III 2 b, etc.) comme étant des individus indépendants. Les

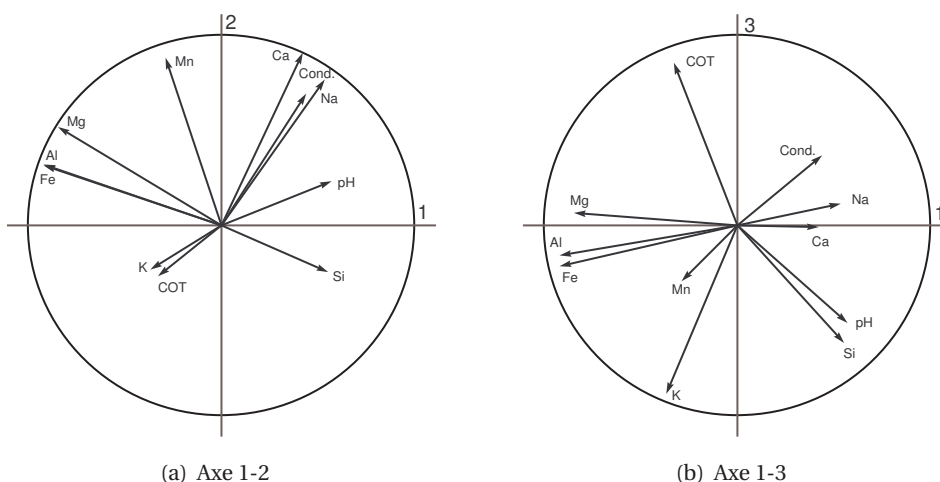


FIGURE 4.27 – Cercle de corrélation des éléments majeurs du sédiment en fonction des fractions : les premiers axes représentent respectivement 36,2 %, 30,3 % et 22,3 % de l'inertie du nuage de points.

trois premiers axes sont explicatifs dans les mêmes proportions et l'inertie du nuage de points est très dispersée. On note une bonne corrélation entre le fer et l'aluminium.

Cette observation est confirmée par l'analyse de la figure 4.28. On peut voir assez clairement une forte hétérogénéité au sein d'un même point entre les différentes fractions (FIG. 4.28(a)) avec des étoiles très éclatées, hormis pour III 1. Cette hétérogénéité est encore plus marquée lorsqu'on étudie la variabilité au sein d'une même fraction (FIG. 4.28(b)).

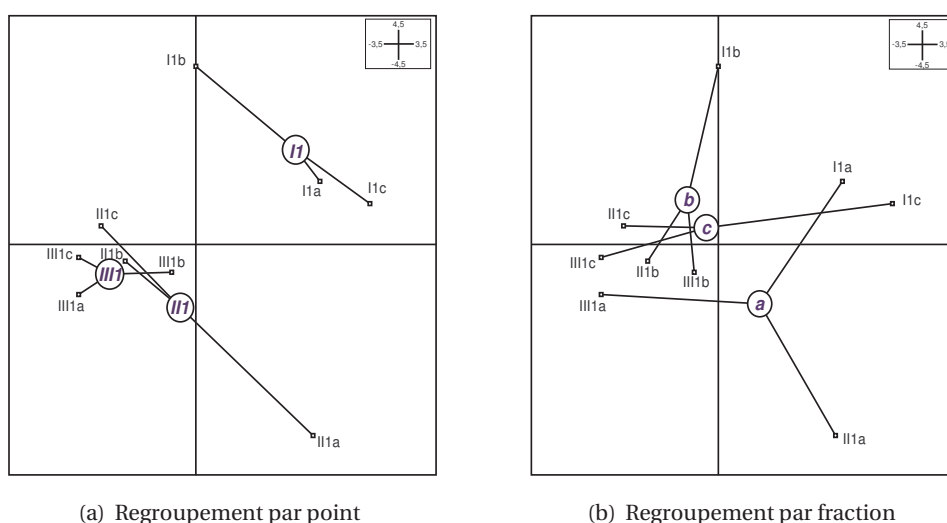


FIGURE 4.28 – Représentation des points de mesure dans le plan factoriel.

On en conclut que du point de vue des éléments majeurs constitutifs du sédiment, la structure globale est relativement homogène le long du profil avec des concentrations sur l'inférieur à 2 mm qui présentent peu de variations d'un point à l'autre. Il semble par ailleurs délicat de montrer une quelconque influence de la granulométrie sur les concentrations en éléments majeurs.

4.2.5.2 Éléments traces

Les tableaux présentant les résultats des dosages des éléments traces se trouvent en annexe I dans les tableaux I.2 (Cu, Pb et Zn) et I.3 (Cd, Cr, Ni).

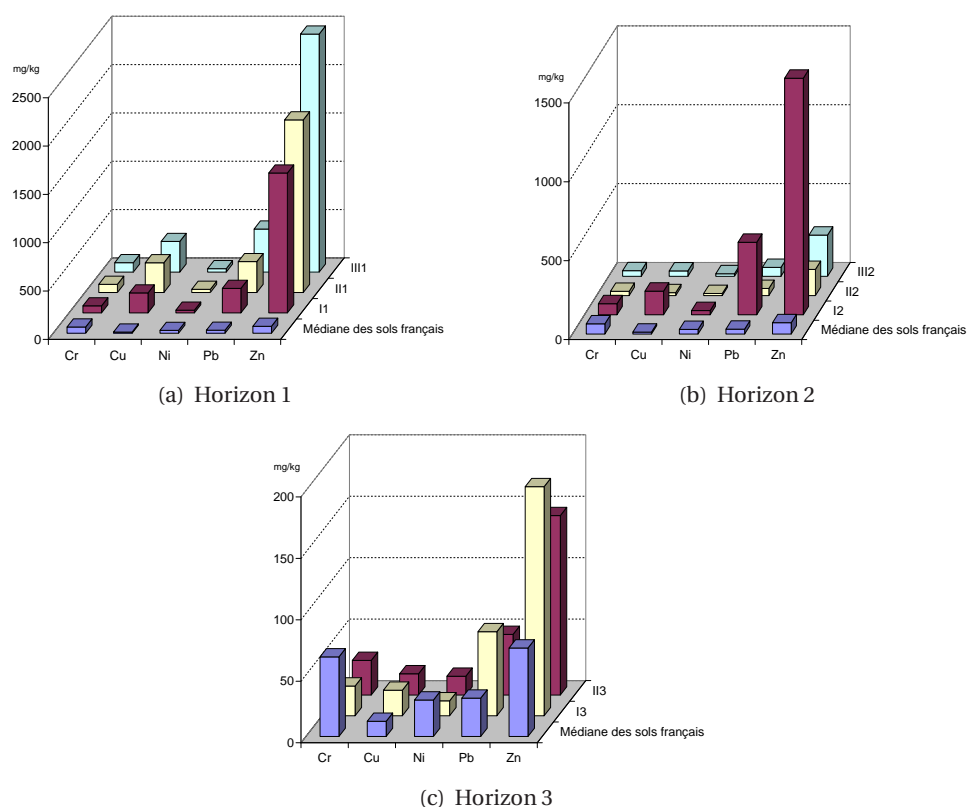


FIGURE 4.29 – Concentrations en éléments traces en fonction du lieu et de la profondeur.

Comme on peut le voir sur la figure 4.29, pour la couche sédimentaire, on retrouve une tendance sur chaque métal qui consiste en une augmentation des concentrations à mesure qu'on s'éloigne de l'amont. Mis à part le zinc, la concentration en métaux diminue globalement avec la profondeur.

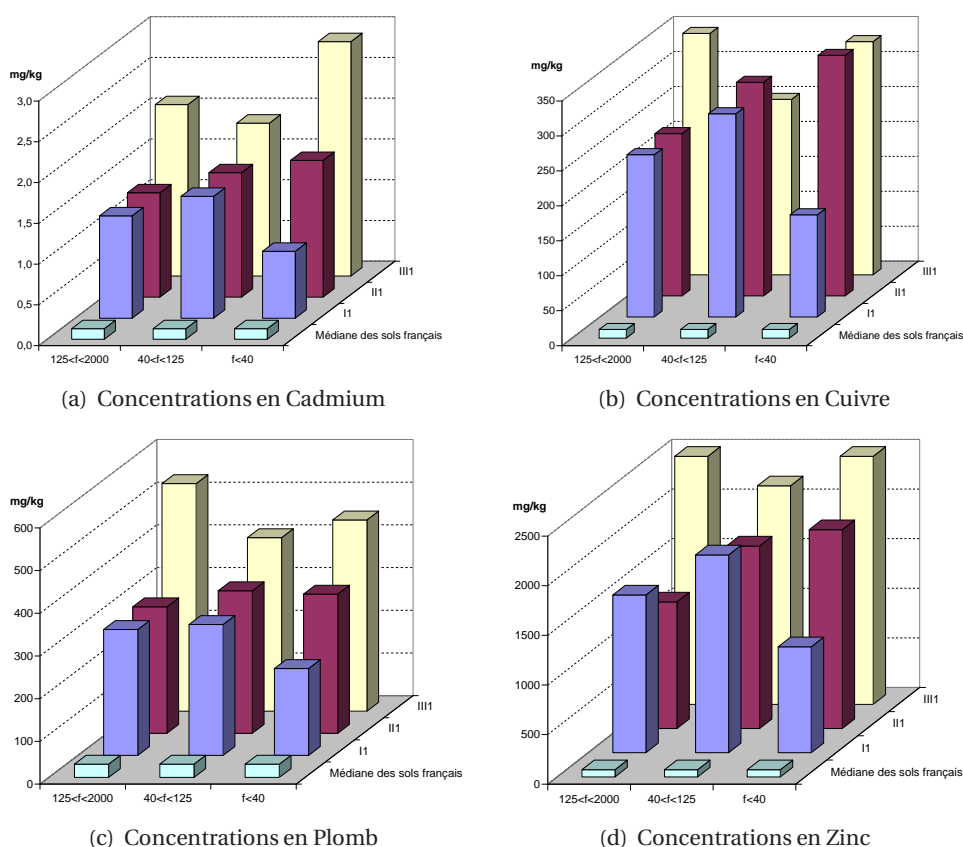


FIGURE 4.30 – Concentrations en éléments traces en fonction du lieu et de la fraction.

Les graphiques présentés sur la figure 4.30 ont pour but de mettre en évidence ou non l'influence de la granulométrie sur la concentration en polluants métalliques.

On constate un comportement similaire pour les quatre métaux ici testés :

- pour II : $C_{f<40} < C_{125<f<2000} < C_{40<f<125}$;
- pour III : $C_{125<f<2000} < C_{40<f<125} < C_{f<40}$;
- pour IIII : $C_{40<f<125} < C_{f<40} < C_{125<f<2000}$ sauf pour le cadmium.

On peut voir sur les graphiques de la figure 4.31 que la contamination dans les sédiments est très nette pour le zinc, le cuivre et le plomb, moins pour le cadmium ou le chrome. Le profil est similaire d'un point à un autre, la différence résidant dans le niveau de concentration qui diminue de l'amont vers l'aval. Les liens potentiellement existant entre les éléments métalliques présents dans le sédiment et la matrice (éléments majeurs et substances organiques) ont été étudiés en analyses des composantes principales.

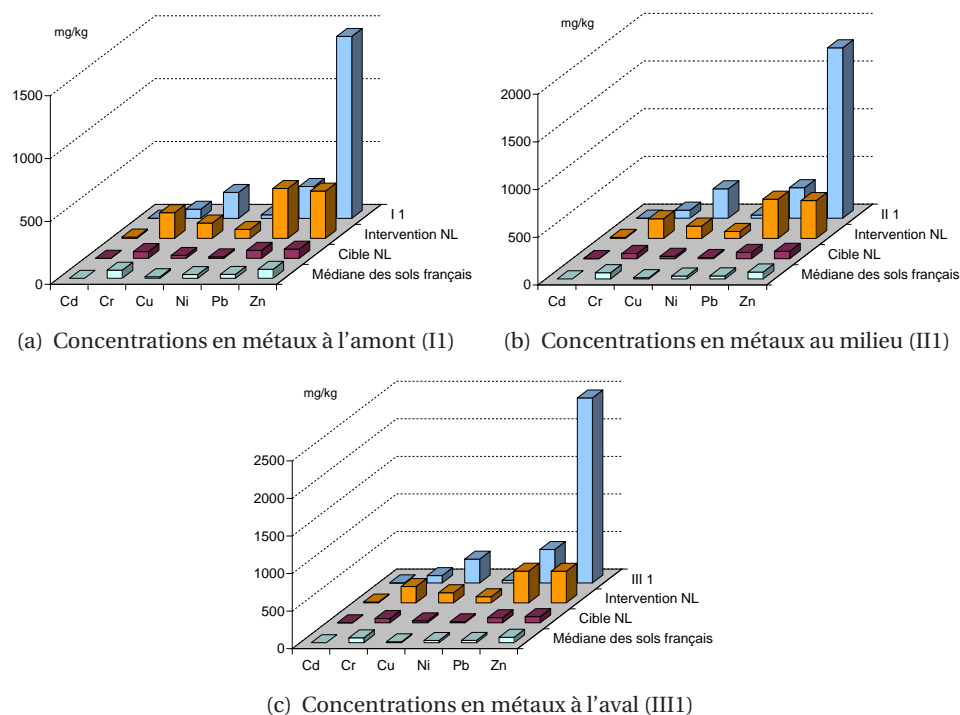


FIGURE 4.31 – Concentrations en éléments traces dans la couche superficielle; comparaison avec le fond géochimique français et les normes hollandaises [Baize, 1997].

Le cercle des corrélations est présenté sur la figure 4.32. Le premier axe, représentant 71,7 % de l'inertie du nuage de points, témoigne essentiellement de la pollution métallique constituée par le zinc, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le cadmium. Le second, représentant 16,2 % de l'inertie du nuage de points, est plutôt lié à la matière organique. Il s'avère ainsi que le chrome et le cuivre sont très positivement corrélés alors que le COT ne l'est pas. Ces résultats nous indiquent que les métaux arrivent dans le bassin plus ou moins indépendamment (source commune pour le cuivre et le chrome, autre origine pour le cadmium et le plomb) et sans

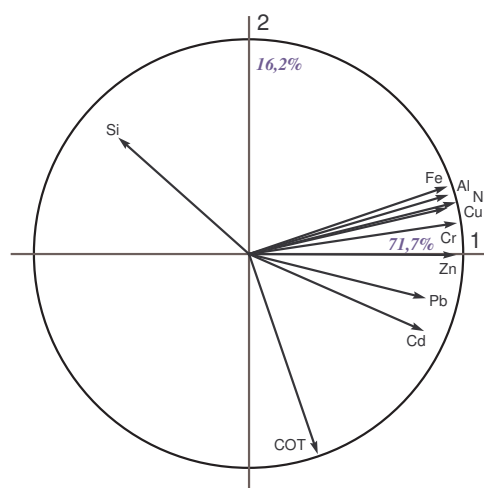


FIGURE 4.32 – Cercle des corrélations des éléments traces dans le sédiment.

relation avec la matière organique. L'eau de ruissellement contient d'ailleurs des taux assez faibles en COT. Pour autant cela ne préjuge en rien des interactions chimiques existant entre ces différentes espèces. Il s'agit simplement ici de déterminer la répartition des différentes espèces.

La figure 4.33 cherche à mettre en évidence la répartition spatiale et granulométrique des éléments traces métalliques.

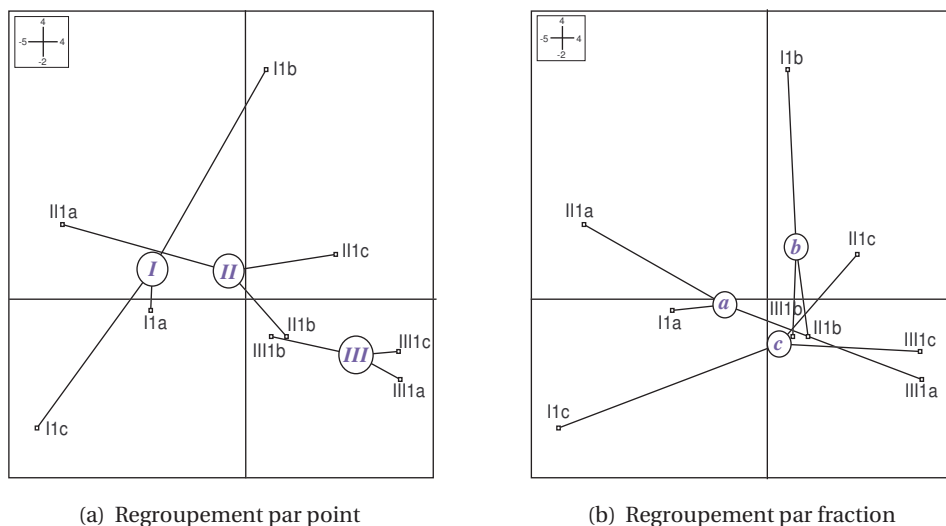


FIGURE 4.33 – Représentation des points de mesure dans le plan factoriel.

La figure 4.33(a) représente, dans le plan factoriel, les différents points de mesure et les regroupe par zone géographique (I, amont ; II, milieu ; III, aval). On constate ainsi que le point le plus contaminé est le III, suivi du II puis du I. Or on aurait pu s'attendre au résultat inverse, la pollution se déposant au début de son arrivée dans le bassin soit au point I. L'explication peut provenir du lessivage successif du sédiment et de la mobilisation due à l'échange d'ions, ce qui contribue à déplacer les polluants de l'amont vers l'aval. Par ailleurs, on distingue une grande hétérogénéité au sein du point I avec une étoile très éclatée et une fraction fine particulièrement peu polluée. Ce n'est pas le cas du point III pour lequel les données sont plus ramassées et la fraction fine la plus polluée. Ainsi il semble bien que l'amont perd de sa charge polluante qui se retrouve piégée à l'aval.

La figure 4.33(b) représente, dans le plan factoriel, les différents points de mesure et les regroupe par fraction (a, grossière ; b, intermédiaire ; c, fine). On constate alors que la fraction a est la moins polluée et que la b et la c le sont de la même manière. Cependant la fraction c est plus organique que la b plus minérale. Pourtant, il faut retenir que ces trois fractions sont peu différentes car peu éloignées. Il semble donc délicat d'affirmer que la granulométrie joue un rôle

prépondérant dans la répartition de la pollution métallique. Il faudrait affiner les séparations notamment dans la fraction **c** (inférieur à 40 μm) pour pouvoir être plus précis. Ren et Packman [2005], en effectuant une séparation par hydrocyclone sur des sédiments de rivière, ont pu faire un fractionnement jusqu'à 8 μm montrant que le COT, le plomb et le zinc se trouvent dans la phase la plus fine, le cuivre étant retrouvé dans la fraction 8-12 μm .

Des essais d'attrition [Petavy et coll., 2006] ont montré que l'essentiel des éléments traces se trouvent piégés dans une gangue organique qui entoure les grains constitutifs du sédiment. En effet, cette gangue reste collée aux grains dans le cas de processus de séparation granulométrique classique mais se désagrège sous l'action érosive de l'attrition.

Cette association entre matière organique et minérale a été observée en analyse ESCA et est l'objet du paragraphe suivant.

4.2.6 Analyse du sédiment par spectroscopie de photoélectrons X (XPS, ESCA)

La technique permet de déterminer le voisinage chimique des éléments identifiés, c'est-à-dire de déterminer quel type de liaison engage l'élément. On cherche donc à travers cette analyse à définir la structure du sédiment avec pour but ultime de préciser à quel type d'espèce (organique, minérale cristallisée, minérale amorphe, etc.) sont liés les éléments traces métalliques.

L'analyse a été réalisée sur un échantillon de sédiment utilisé pour les expériences en colonne, tamisé à 200 μm . La poudre est déposée sur un ruban adhésif double face en carbone, assurant la conductivité de l'échantillon.

Le spectre général laisse apparaître les éléments les plus abondants : le carbone, et l'oxygène. Ayant déjà effectué des analyses plus classiques sur le matériau, on recherche les éléments susceptibles d'être présents par un spectre de zone. Les éléments identifiés, plus ou moins nettement, sont : Zn, Fe, O, N, C, Al, et Si.

On présente ici les spectres de l'oxygène (FIG. 4.34) et du carbone (FIG. 4.35). Les spectres des autres éléments se trouvent en annexe § C.3.1.

L'analyse de surface par XPS permet de mettre en évidence dans le sédiment la présence importante de composés organiques (C, N, O), les oxydes-hydroxydes métalliques (Al, Fe) et la silice apparaissant également. Concernant les éléments traces, seul le zinc est détecté mais sans que la structure dans laquelle il se trouve puisse être identifiée (TAB. 4.17). La sensibilité de la méthode

TABLEAU 4.17 – Structures élémentaires potentiellement constitutives de la surface des particules du sédiment.

Éléments	Position du pic	Type de liaison	Type de structure	Références
Al	119,15	Al 2s	Al ₂ O ₃ gamma, AlOOH gamma boehmite	[Rotole et Sherwood, 1998a; Strohmeier et coll., 1998]
Al	117,24	Al 2s	Al métal	[Rotole et Sherwood, 1998b]
C	284,48	C 1s	Carbone hydrogéné amorphe	[Folkesson et coll., 1988; Lascovich et coll., 1991]
			C ₆ H ₅ X avec X = Fluorobenzene (F)	
			C ₆ H ₅ X avec X = Phenol (OH)	
			C ₆ H ₅ X avec X = Nitrobenzene (NO ₂)	
			C ₆ H ₅ X avec X = Acetophenone (COCH ₃)	
			C ₆ H ₅ X avec X = Diphenylether (PhO)	
C	287,37	C 1s	C ₆ H ₅ X avec X = Benzophenone (PhCO)	[Romaschin et coll., 1993]
			C ₆ H ₅ X avec X = Benzoylchloride (COCl)	
C	282,33	C 1s	C-N	[De Angelis et coll., 1991]
Fe	710,17	Fe 2p ^{3/2}	Si-C	[Fujita et coll., 1996; Wagner et coll., 1979; Wang et Zhang, 1996]
			FeCl ₂	
Fe	712,84	Fe 2p ^{3/2}	Fe ₂ (SO ₄) ₃	[Briton, 1980]
			-NH ₂ (-NH)	[Poleunis et coll., 1995]
N	399,78	N 1s	-N = dans une structure cyclique	[Poleunis et coll., 1995]
N	398,29	N 1s	-N = dans une structure cyclique	[Poleunis et coll., 1995]
N	402,07	N 1s	Pas de résultats crédibles	
O	531,86	O 1s	AlOOH, FeOOH, Fe(OH) ₃ , Silicates, -OH, Fe(CH ₃ C(O)CHC(O)CH ₃) ₃	[Atrons et Lim, 1990; Barr, 1978; Carrière et coll., 1977; de Donato et coll., 1993; Sivastava et coll., 1985]
			NaAlO ₂ , FeOOH, Fe ₂ O ₃	[Barr, 1991; Dzhurinskii et coll., 1975]
Si	102,63	Si 2p ^{3/2}	SiO ₂ , PbO-40%SiO ₂ , SiOH	[Barr, 1978; Fujita et coll., 1996; Wang et Zhang, 1996]
Si	100,41	Si 2p ^{3/2}	Si	[Graham, 1995]
Zn	1013,07	Effet de charge	Pas de structure connue	
Zn	1008,34	Effet de charge	Pas de structure connue	

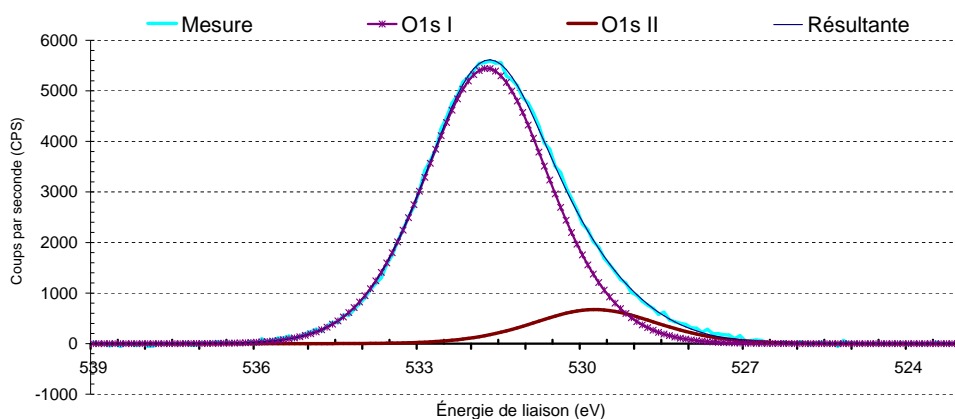


FIGURE 4.34 – Spectre brut et décomposé de l'oxygène.

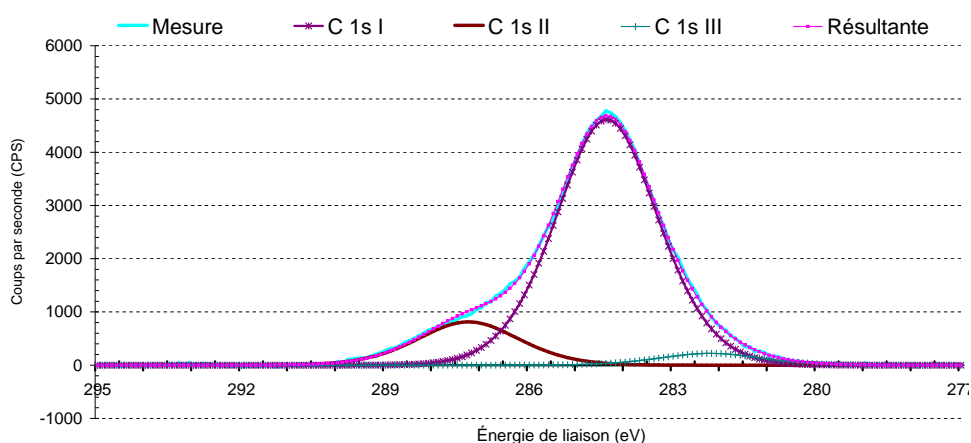


FIGURE 4.35 – Spectre brut et décomposé du carbone.

n'est pas suffisante pour pouvoir avoir accès aux éléments présents en quantité inférieure à 1 %.

La technique a, jusqu'à présent, principalement été utilisée sur des matériaux bien connus et souvent de synthèse, ce qui facilite grandement les interprétations. Nous ne disposons que de peu de références concernant les interactions entre les éléments traces (Cu, Pb, Zn) et la matière organique étudiées avec cette technique. [Conrad et coll. \[2002\]](#) ont pu détecter la présence de ligands organiques pour du plomb adsorbé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en conditions contrôlées. [Mercier et coll. \[2002\]](#) ont mis en évidence l'intérêt de l'analyse par microsonde nucléaire (NMA, PIXE) pour illustrer l'association entre substances humiques et éléments traces, l'XPS ayant été utilisée pour caractériser l'environnement chimique de l'iode associé à des substances humiques. Dans notre cas, la matrice est très complexe et l'XPS, quoique performant, est mal adaptée. Même si cette technique fournit des résultats intéressants, elle doit être complétée par d'autres

types d'identification.

Néanmoins, des études concernant spécifiquement le cuivre, le plomb et le zinc ont montré que l'adsorption du cuivre et du zinc sur des silicates (micas et illites, bien connus et purifiés) se fait sous la forme d'ion monovalent $(\text{CuOH})^+$ et $(\text{ZnOH})^+$ en hydroxy complexes de surface [Gier et Johns, 2000].

La matrice ne contient que peu ou pas de ces espèces minérales, mais ce résultat peut donner une indication quant à la spéciation des éléments traces dans le matériau.

En effet, à partir de ces éléments on peut émettre des hypothèses en s'appuyant sur les données bibliographiques. Isaure et coll. [2002] par une analyse EXAFs sur un sédiment d'une origine géochimique proche du nôtre, mais beaucoup plus pollué, mettent en évidence la spéciation du zinc sous la forme de ZnS , Zn_2SiO_4 , ZnO et dans des structures (oxyhydr)oxydes de fer. Peacock et Sherman [2004] montrent que le cuivre est adsorbé sous les formes de complexes de sphère interne $(\text{CuO}_4\text{H}_n)^{n-6}$ et $(\text{Cu}_2\text{O}_6\text{H}_n)^{n-8}$ avec des (hydr)oxydes de fer.

4.2.7 Conclusion

L'essentiel :

L'étude menée sur ce sédiment nous montre qu'il s'agit d'une matrice complexe et hétérogène. Cependant si on élimine les espèces exogènes (déchets macroscopiques divers) on obtient un matériau fin et très perméable, avec un fort taux de matière organique, issue de la combustion des hydrocarbures (huiles, produits pyrolytiques, etc.), mais aussi composée par des structures classiques (acides organiques, biopolymères, etc.).

Par ailleurs, la répartition spatiale de la pollution métallique montre qu'elle est plus importante de l'amont vers l'aval et que la granulométrie n'a pas d'influence.

Enfin les analyses en IRTF, DRX et XPS laissent penser que la structure du matériau est composée de quartz et d'oxyde d'aluminium, liée à une gangue composée de substances organiques issues de l'activité biologique (fonction amine).

4.3 Conclusion du chapitre

L'essentiel :

L'étude conduite sur les eaux du bassin a montré que le rôle de la fraction colloïdale est difficile à mettre en évidence y compris dans les eaux de ruissellement. Cependant, il semble que les éléments se répartissent soit dans la phase particulaire soit dans la phase dissoute. Par ailleurs, les trois types d'eau présentent des caractéristiques différentes ce qui prouve que l'ensemble pluie-route-bassin constitue un système actif. On observe des variations saisonnières dans la quantité et la qualité de la charge des eaux de ruissellement mais ces constatations demanderaient à être confirmées, en utilisant notamment des outils aux limites de quantifications plus basses. Le processus de fractionnement n'a pas permis d'être discriminant d'une fraction colloïdale à l'autre. L'étude approfondie de ce compartiment doit être effectuée au moyen de techniques analytiques qui n'ont pu être employées ici.

La fraction particulaire va constituer la matrice du sédiment. Elle subit l'influence du temps et des processus biologiques et se modifie. Les observations faites dans cette étude et les travaux précédents montrent que le sédiment par lequel transitent les eaux d'infiltration est fin, d'os-sature minérale (quartz, feltspaths), pauvre en argiles et carbonates mais cimenté par une gangue organique issue de polluants organiques routiers ou de leurs dérivés ainsi que de matériaux plus « naturels » (biopolymères, bactéries, etc.). Cette matière organique possède des groupes fonctionnels susceptibles de complexer les espèces métalliques et de les véhiculer sous forme colloïdale.

Cette hypothèse va être vérifiée dans le chapitre suivant.

Simulation expérimentale du comportement hydrogéochimique d'un bassin de rétention-infiltration

Si une approche globale de terrain nous a permis de définir des scénarios et de formuler des hypothèses, il est également apparu nécessaire de simplifier notre étude en réduisant les échelles et le nombre de paramètres non contrôlés. Il est en effet difficile in situ d'évaluer l'influence des deux facteurs majeurs de mobilisation. Ce chapitre se présente sous la forme de trois parties principales.

La première traite de l'influence d'un choc de salinité sur le relargage des éléments traces présents dans le sédiment. C'est une expérience qui vise à étudier l'impact de l'utilisation de fondant routier de type NaCl sur la mobilisation d'éléments traces métalliques sous forme colloïdale.

La seconde étudie l'importance des cycles d'arrêt et reprise du flux sur la mobilisation des contaminants issus du sédiment. C'est l'illustration des périodes de mise en charge et décharge du bassin entre les périodes de pluie et les périodes sèches.

Ces deux parties s'attachent à apporter des éléments de compréhension du mécanisme de mobilisation.

Enfin pour terminer, la troisième présente les résultats obtenus sur la caractérisation des particules colloïdales extraites du sédiment après un choc de salinité.

Cette dernière partie est consacrée à la caractérisation qualitative des espèces colloïdales mobilisables à partir d'un sédiment issu de l'assainissement pluvial.

— *Une expérience scientifique est . . . une expérience qui contredit
l'expérience commune.* —

Gaston Bachelard, La Formation de l'esprit scientifique, 1938.

Contenu

5.1	Distribution des temps de séjour	149
5.2	Choc de salinité	150
5.2.1	Résultats	150
5.2.1.1	Paramètres généraux	151
5.2.1.2	Carbone organique total	152
5.2.1.3	Éléments majeurs	153
5.2.1.4	Éléments traces	154
5.2.2	Conclusion	158
5.3	Cycles d'arrêt-reprise du flux	159
5.3.1	Arrêts de durée constante	159
5.3.2	Arrêts de durée variable	162
5.3.2.1	Paramètres généraux	164
5.3.2.2	Éléments majeurs	165
5.3.2.3	Éléments traces et COT	166
5.3.3	Conclusion	168
5.4	Caractérisation colloïdale des éluats	169
5.4.1	Analyse chimique des différentes phases	169
5.4.1.1	Colonne GC1	169
5.4.1.1.1	Éléments majeurs	169
5.4.1.1.2	Éléments traces	171
5.4.1.1.3	Contribution de chacune des fractions	172
5.4.1.2	Colonne GC2	173
5.4.1.2.1	Éléments majeurs	173
5.4.1.2.2	Éléments traces	174
5.4.1.2.3	Bilan de masse GC2	175
5.4.1.2.4	Contribution de chacune des fractions	176
5.4.1.3	Colonne GC3	177
5.4.1.3.1	Éléments majeurs	177
5.4.1.3.2	Éléments traces	178
5.4.1.3.3	Bilan de masse GC3	178
5.4.1.3.4	Contribution de chacune des fractions	179
5.4.1.4	Conclusion	181
5.4.2	Analyse par microscopie	183
5.4.2.1	Microscope optique	183
5.4.2.2	Miscroscope à balayage	184
5.4.2.2.1	Analyse au MEB	184
5.4.2.2.2	Analyse au microscope environne- mental (MEBE)	186
5.4.2.3	Microscope électronique en transmission	187
5.4.3	Spectroscopie	189

5.4.3.1	UV-Visible-IRTF	190
5.4.3.2	Analyse de l'éluat par spectroscopie de photo- électrons X	193
5.4.4	Séparation et analyse par FFF-ICP-MS	196
5.4.4.1	Haute rétention	196
5.4.4.2	Basse rétention	197
5.4.5	Analyse en corrélation de photons et potentiel zêta . . .	198
5.4.5.1	Distribution granulométrique	198
5.4.5.2	Potentiel zêta	200
5.4.6	Conclusion	202
5.5	Conclusion du chapitre	203

5.1 Distribution des temps de séjour

Comme il est noté au paragraphe 3.2.2, on souhaite se placer dans une configuration d'écoulement homogène, représentable par un modèle simple de convection-dispersion (CDE) afin de pouvoir obtenir des conditions similaires d'écoulement d'une colonne à l'autre.

On va illustrer dans ce paragraphe la détermination des moments de la DTS définie au paragraphe 3.2.2.2.

Les caractéristiques dynamiques des colonnes sont reportées dans le tableau 5.1. Dans l'ensemble les écoulements sont homogènes et peu dispersifs, ce qui signifie que l'ensemble du volume poreux est visité par le fluide et participe à l'écoulement. Les colonnes GC1 et GC2 ont été réalisées dans le but de produire une solution colloïdale, la colonne MC6 a été réalisée pour faire une analyse bactériologique de l'éluat. Dans ces deux cas de figure, le traçage n'a pas été fait,

dans la mesure où la méthode de préparation et de saturation est la même que précédemment, impliquant, pour cette matrice, un comportement similaire à celui illustré par la figure 5.1. Ces mesures ont été réalisées pour s'assurer de l'homogénéité des écoulements, ce qui se vérifie (TAB. 5.1).

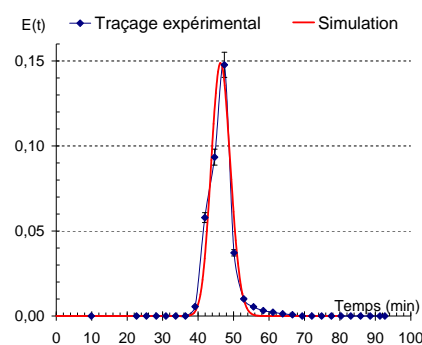


FIGURE 5.1 – Courbe de percée du bromure (MC2).

TABLEAU 5.1 – *Caractéristiques dynamiques des colonnes*

Colonne	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	GC1	GC2	GC3
Vitesse de pore ^a (cm.min ⁻¹)	0,23	0,34	0,27	0,29	0,33	0,40	0,10	≈ 0,1	0,33
Volume poreux théorique (cm ³)	22,17	46,61	34,97	29,87	37,97	29,13	276,11	200,11	199,20
Masse de sol (g)	48,7	80,3	60,2	57,9	65,0	62,0	558,9	435,0	405,1
Porosité théorique	0,51	0,57	0,58	0,55	0,58	0,52	0,54	0,52	0,53
Traçage NaBr 8.10 ⁻² M	O. ^b	O. ^b	O. ^b	O. ^b	I. ^c	N. E. ^d	N. E. ^d	N. E. ^d	O. ^b
Modèle	CDE ^e	CDE ^e	CDE ^e	CDE ^e					MIM ^f
D ^g (cm ² .mn ⁻¹)	0,013	0,0095	0,01	0,024					0,07
λ ^h (cm)	0,0553	0,0301	0,0362	0,0825					0,0742
Explication									Effet de paroi

^a $v_{\text{pore}} = \frac{q}{\theta \times (\text{fraction d'eau mobile})}$, q étant la vitesse de Darcy et θ la teneur en eau.

^b Traçage réalisé.

^c Résultats inexploitable.

^d Traçage non fait.

^e Écoulement convectif-dispersif.

^f Ce modèle conceptuel, introduit par Van Genuchten et Wieranga [1976] repose sur l'hypothèse d'une répartition du fluide en une fraction Mobile et une fraction IMmobile. Ici, la fraction mobile représente 94 % du fluide.

^g Coefficient de dispersion hydrodynamique défini par analogie avec la diffusion moléculaire de la loi de Fick [Banton et Bangoy, 1997].

^h Dispersivité du milieu défini par $\lambda = \frac{D}{v_{\text{pore}}}$

5.2 Choc de salinité

Comme cela a été défini au paragraphe 3.2.3, il s'agit ici de simuler l'alternance d'apport d'eau de forte et faible concentration en chlorure de sodium, correspondant à une période de salage suivie d'un lessivage par une eau peu chargée en sel. Pour cela on sature une colonne de sédiment avec une solution de NaCl à 0,08 M (§ 3.2.1.2.2) puis on introduit une solution de NaCl à 0,0001 M sous la forme d'un échelon.

5.2.1 Résultats

L'expérience de choc de salinité a été conduite à 4 reprises sur les colonnes MC1, MC2, MC4 et GC1 (cf. table G.3)

Le renouvellement de ces expériences répond à plusieurs exigences. Il s'agit dans un premier lieu de vérifier la répétabilité des phénomènes observés et ensuite d'obtenir des volumes d'éluat conséquents pour chaque type de mesure. Ainsi, la colonne MC1 nous a permis de mettre en évidence le rôle joué par la force ionique sur la variation des signaux de densité optique, de conductivité et de pH.

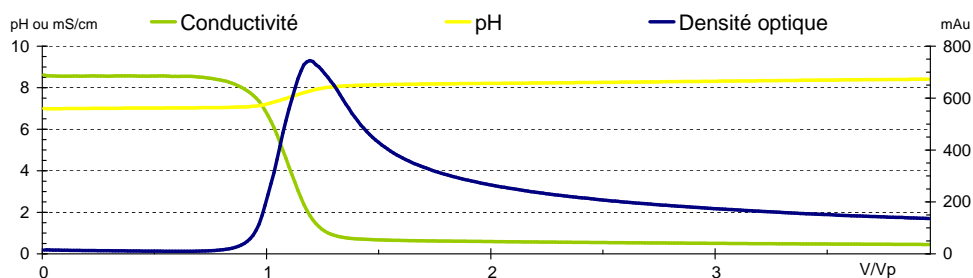


FIGURE 5.2 – Variation de la densité optique, de la conductivité et du pH, lors d'un choc de salinité (MCA).

5.2.1.1 Paramètres généraux

Comme on peut le voir sur la figure 5.2, caractéristique de l'expérience type, une chute de la salinité induit les modifications générales suivantes :

Conductivité La solution d'éluion d'origine est une solution de NaCl à 0,08 M qui possède une conductivité théorique à 25 °C de $10,1 \text{ mS.cm}^{-1}$, on a ici une conductivité mesurée autour de $8,5 \pm 0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ce qui nous indique que la matrice a un rôle tampon et retient une partie des ions de la solution éluante. Ce point sera développé ultérieurement.

Le changement de salinité avec une solution de NaCl à 10^{-4} M de conductivité théorique à 25 °C de $0,013 \text{ mS.cm}^{-1}$ produit une chute de la conductivité qui se stabilise rapidement (moins d'un demi Vp) autour de $0,49 \pm 0,06 \text{ mS.cm}^{-1}$;

Densité optique Une chute de la salinité provoque une augmentation de la densité optique. Si l'intensité varie d'une expérience à l'autre (800 à 1600 mAu), la forme du pic est toujours la même : une forte croissance avec un maximum atteint au niveau de la première unité de V/Vp et une décroissance de forme *a priori* exponentielle en 2 à 3 Vp avec le maintien d'un fond supérieur à celui précédant le choc ionique.

La forme de la courbe est proche de la courbe de percée d'un soluté, alors que l'on aurait pu s'attendre à deux pics, un premier pour les colloïdes et un second pour les complexes. Soit la distribution est très étalée et aucun pic n'est détectable soit, et c'est le plus probable, les formes dissoutes n'absorbent pas ;

pH Le comportement du pH se rapproche de celui de la conductivité dans la mesure où il est stable avant le choc de salinité autour de $6,95 \pm 0,07$ et croît, pendant que la conductivité chute, pour se stabiliser en moins d'un demi Vp à $8,39 \pm 0,06$. On peut émettre l'hypothèse que la chute de la force ionique engendre une rétention plus forte des ions H_3O^+ et une mise en

solution d'ions OH^- ce qui expliquerait l'augmentation du pH. Schweich et coll. [1993] expliquent, pour un sol riche en carbonates, cette augmentation du pH par une modification des équilibres carbonatés engendrant un déplacement de l'équilibre de l'ion H_3O^+ .

L'évolution de ces trois signaux étant la même dans chacune des expériences, à l'avenir, seul la D.O. sera représentée afin d'alléger les graphiques.

5.2.1.2 Carbone organique total

Le faible volume poreux de la première colonne n'a permis de faire que quelques dosages exploratoires sur les métaux. En effet, avec le matériel dont dispose le laboratoire (ICP-AES, SAA), pour être en mesure de doser les éléments majeurs et traces, il faut un minimum de 15 mL par point auxquels s'ajoutent environ 20 mL si l'on souhaite avoir une mesure du COT. C'est pourquoi une

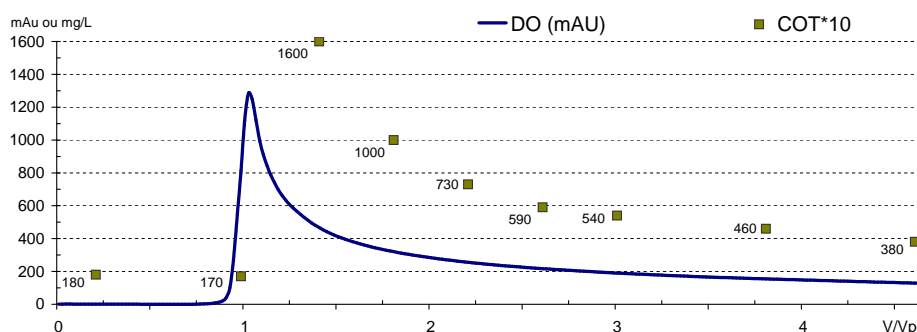


FIGURE 5.3 – Variation de la concentration en COT durant un choc de salinité.

deuxième colonne a été mise en place afin, cette fois, de mesurer uniquement la concentration en COT (FIG. 5.3). Dans cette colonne MC2, le volume poreux est de 45 cm^3 environ et le volume nécessaire à l'analyse est de 20 mL, ce qui permet d'avoir 2 points de mesure par Vp. Toutefois, les mesures indiquent qu'une brutale chute de la force ionique conduit à une multiplication par 10 de la concentration en COT. On peut aussi mettre en évidence une relation assez fine entre la concentration en COT et l'absorbance. Plusieurs types de corrélation ont été testés, mais il semble que le plus probable soit une relation linéaire qu'il conviendrait d'approfondir avec une série de mesures plus complète. Par ailleurs, on peut conclure qu'une augmentation du signal de densité optique témoigne avec certitude de la présence de substances organiques dans la solution (FIG. 5.4). La mesure de l'absorbance est donc un bon indicateur de la teneur en carbone organique des éluats. Un résultat de la même nature a été obtenu par Deflandre et Gagné [2001] sur les eaux interstitielles d'un sédiment du Saguenay.

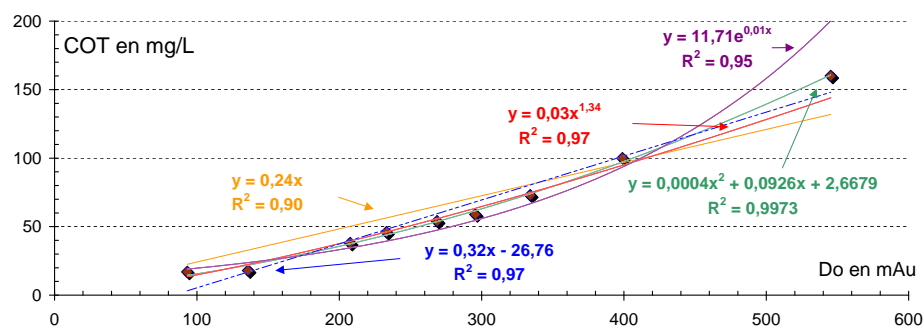


FIGURE 5.4 – Relation entre concentration en COT et D.O.

5.2.1.3 Éléments majeurs

Une troisième expérience a été conduite pour déterminer l'influence du choc de salinité sur le relargage d'éléments majeurs et traces métalliques sur la colonne MC4. Les analyses ont été faites par ICP-MS, ce qui permet d'utiliser de très faibles volumes et ainsi obtenir plusieurs points de mesure par Vp.

La figure 5.5 montre les variations de concentration en éléments majeurs occasionnés par une chute de la salinité. Les mesures concernant le potassium et la silice n'ont pu être faites. L'incertitude concernant l'évaluation des autres éléments est de 15 % pour l'aluminium, le fer et le sodium, de 10 % pour le calcium et le magnésium et de 7 % pour le manganèse. Elles sont traduites par des barres d'erreur sur les figures 5.5(a) et 5.5(b). On constate des comportements différents selon les éléments qui peuvent se séparer en deux principaux groupes :

1. Le premier groupe concerne les éléments dont la concentration, stable avant le changement de salinité, diminue et redevient stable rapidement après le choc. Il s'agit de Ca, Mg, Mn et Na. Pour Ca, la concentration est divisée par 90, pour Mg par 160, pour Mn par 16 et pour Na par plus de 65. Ainsi à l'intérieur même de ce groupe, les dynamiques sont différentes. On peut également remarquer que la solution injectée en début d'expérience — c'est-à-dire avant le choc — est une solution de NaCl à 0,08 M contenant donc $1,84 \text{ g.L}^{-1}$ de sodium. Or dans notre éluat en sortie de colonne, la solution contient 747 mg.L^{-1} de sodium, ce qui nous amène à conclure que près de la moitié du sodium est retenu par la matrice. Inversement, en fin d'expérience — c'est-à-dire après le choc — la solution injectée est une solution de NaCl à 10^{-4} M contenant donc $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de sodium. Or l'éluat en contient $11,4 \text{ mg.L}^{-1}$, soit 5 fois plus, ce qui signifie que la matrice a cette fois relargué du sodium ;
2. Le second groupe concerne les éléments pour lesquels le choc de salinité induit une augmentation de la concentration. Cela concerne l'aluminium

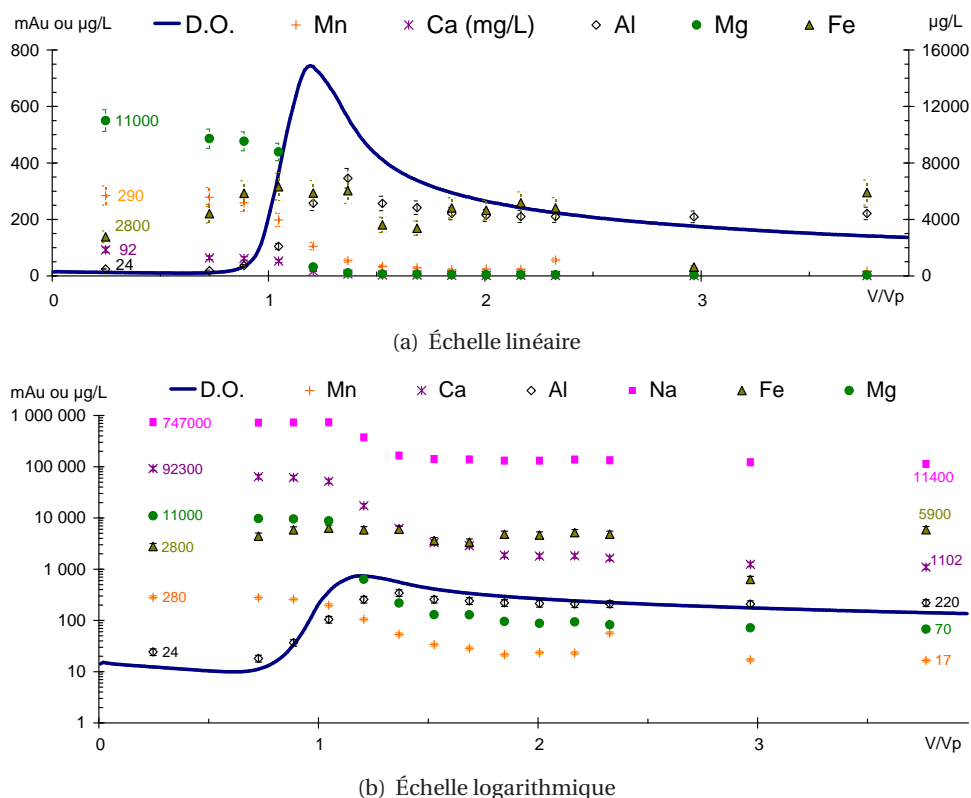
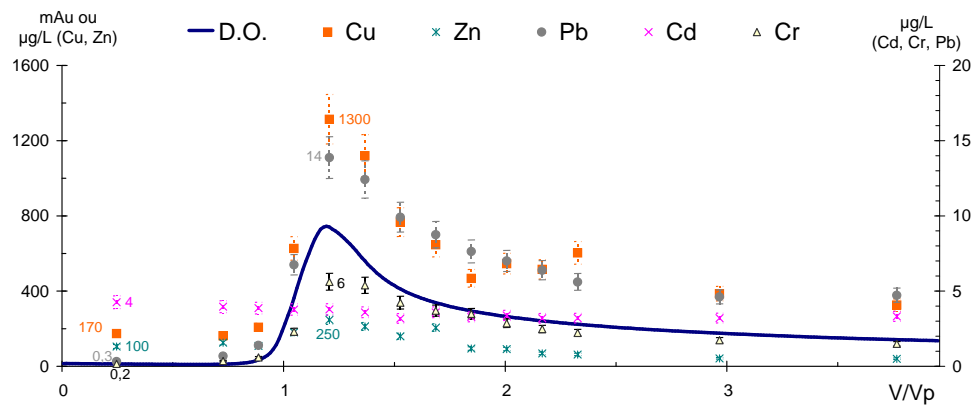


FIGURE 5.5 – Variation de la concentration en éléments majeurs durant un choc de salinité.

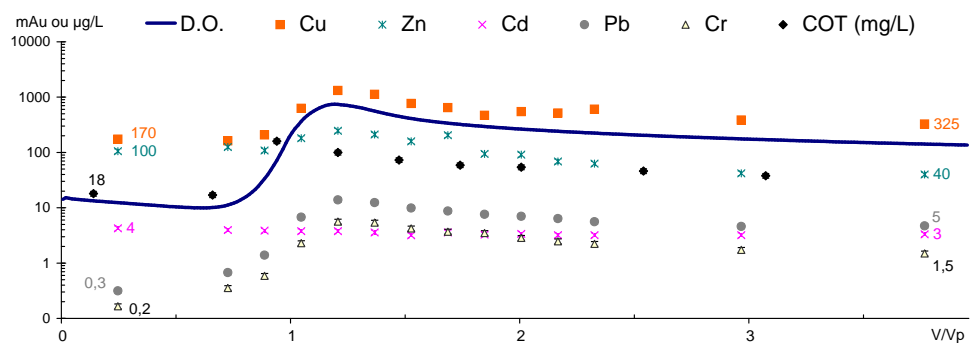
dont la concentration est multipliée par plus de 14, en même temps que le signal de densité optique augmente. La concentration diminue ensuite progressivement et se stabilise à 9 fois celle précédant le choc. La concentration en fer augmente également au cours de l'expérience mais le lien direct avec le choc est moins net que dans les autres cas. Cependant, on peut noter une augmentation de la concentration concomitante avec celle de la densité optique, puis une baisse et une légère augmentation, puis une stabilisation. La concentration reste dans des rapports de 1 à 3, ce qui est nettement plus faible que les écarts observés pour les autres éléments.

5.2.1.4 Éléments traces

La figure 5.6 montre les variations de concentrations en éléments traces occasionnés par une chute de la salinité. L'incertitude concernant les mesures est de 10 % et se traduit par des barres d'erreur sur les figures 5.6(a) et 5.6(b).



(a) Échelle linéaire



(b) Échelle logarithmique

FIGURE 5.6 – Variation de la concentration en éléments traces durant un choc de salinité.

Comme pour les éléments majeurs, on constate des comportements différents selon les éléments qui peuvent se séparer en deux principaux groupes :

1. Le premier groupe concerne les éléments très sensibles au choc de salinité. Il s'agit de Cr, Cu et Pb. Leur comportement est similaire, c'est-à-dire que l'on constate une augmentation forte de la concentration en même temps que le pic de D.O. puis une diminution qui accompagne le signal de D.O. Pour ces trois éléments, la relation entre le signal de D.O. et la concentration est linéaire, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,92, comme en témoignent les résultats présentés sur la figure 5.7. Pour Cr la concentration dans le pic atteint 33 fois celle du fond avant le choc, pour Cu 8 fois et pour Pb 43 fois. À l'intérieur même de ce groupe, les sensibilités sont plus ou moins fortes.

Par ailleurs, la concentration en Cr reste en fin d'expérience 7,5 fois celle d'avant le choc, pour Cu 2 fois et pour Pb 16 fois, soit pour ces trois éléments approximativement entre le tiers et le quart du maximum atteint

dans le pic ;

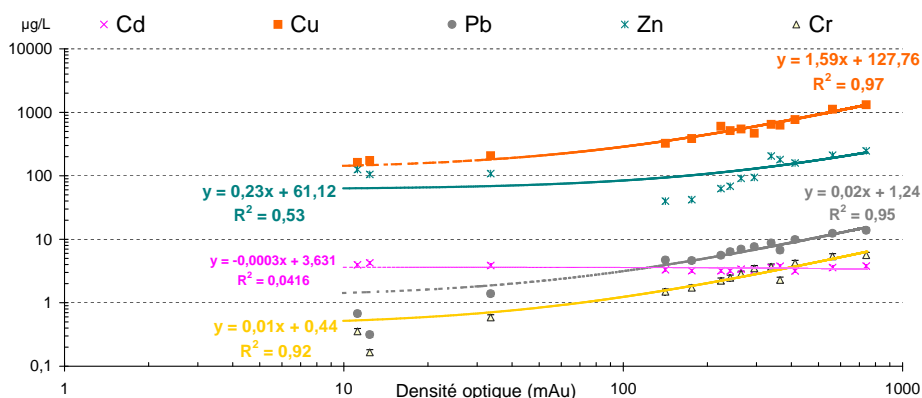


FIGURE 5.7 – Corrélation entre concentrations en éléments traces et absorbance.

- Le second groupe concerne les éléments pour lesquels le choc de salinité induit une modification peu intense de la concentration. C'est le cas du zinc dont la concentration atteint 2,5 fois celle du fond et diminue progressivement par la suite pour atteindre la moitié de celle d'avant le choc. La concentration en Cd est pratiquement constante lors de cette expérience et la variation de salinité n'a pas d'influence notable.

Des mesures de l'absorbance des éléments traces à 254 nm dans la gamme de concentration trouvée dans les analyses précédentes a été conduite avec des solutions étalon réalisées à partir de sels. Il s'avère que les éléments sous forme ionique n'absorbent pas (valeur nulle) dans l'UV. Ce résultat, bien que prévisible étant données les faibles concentrations, nous confirme l'hypothèse selon laquelle le signal de D.O. est lié à la concentration en COT.

Le choc de salinité induit donc une augmentation très significative de la concentration en éléments traces particulièrement pour le plomb et le chrome. Pourtant les concentrations restent faibles et n'engendrent pas de pollution selon le SEQ-EAU qui, pour les concentrations en Cr, Pb et Zn, classe l'éluat comme une eau exempte de pollution et apte à satisfaire les usages les plus exigeants en qualité. En revanche, les concentrations en cuivre et surtout en cadmium sont préoccupantes et classeraient l'éluat comme une eau de qualité médiocre, juste apte à l'irrigation, au refroidissement et à la navigation. La vie piscicole peut subsister dans ces eaux, mais cela est aléatoire en période de faibles débits ou de fortes températures par exemple.

Il convient également de mettre en perspective, les quantités relarguées par rapport aux quantités présentes dans la matrice afin d'avoir un indicateur de mobilité. C'est ce que met en évidence la figure 5.8. Il apparaît d'une manière

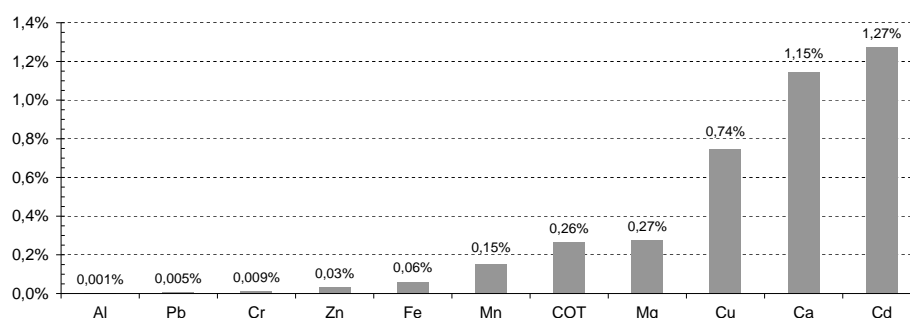


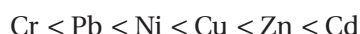
FIGURE 5.8 – Pourcentage d'élément mobilisé durant le choc de salinité.

générale que la mobilité est très faible. Dans la plupart des cas moins de 1 % des éléments accumulés dans la matrice, se retrouve dans la solution. Les écarts d'un élément à l'autre sont cependant très importants. Il s'avère que c'est le cadmium qui est le plus mobile et le plomb le moins, alors que précisément, c'est le plomb qui est le plus sensible au choc de salinité et le cadmium le moins :

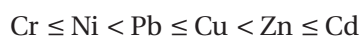


Le sodium n'est pas représenté puisque la solution porteuse en contient et que nous n'avons pas marqué les éléments introduits, ce qui aurait permis de déterminer l'échange entre ions de matrice et ions de solution.

Ces deux séquences de mobilité sont à rapprocher de celles établies en statique par [Delmas et coll. \[2002\]](#). Les tests d'extraction statique avec une solution de NaCl de 0,1 M et 1 M ou MgCl₂ 1 M montrent une mobilité plus forte du zinc par rapport à celle du plomb. Le taux d'extraction par échange cationique n'excède pas 1,5 % avec le NaCl. Le taux mesuré durant la phase de préconditionnement des colonnes est largement inférieur à 1 %. En tous cas, la mobilité ne concerne pas plus de 7 % de la masse élémentaire. L'extraction effectuée avec une solution de CH₃COOH à 0,11 M fournit la séquence de mobilité suivante :



[Durand et coll. \[2004b\]](#) ont déterminé une séquence de mobilité grâce à un protocole d'extraction séquentielle (schéma BCR) et obtient le résultat suivant :



50 % à 60 % du cadmium est présent dans la phase échangeable, 70 % à 80 % du cadmium restant étant associé à la fraction des acides fulviques. Le zinc y est également fortement présent. En revanche, le nickel et le chrome sont majoritairement trouvés dans la phase résiduelle et *a priori* très peu mobiles. Enfin, le cuivre et le plomb se concentrent dans la phase des acides humiques (protocole *International Humic Substances Society*) et dans la phase organique (schéma BCR) et sont alors réputés peu mobiles. [Dos Reis et coll. \[2005\]](#), sur des sédiments de rivière, pollués par des activités anthropiques, obtient des résultats similaires.

En revanche, en mode dynamique la sensibilité des éléments suit une répartition différente. On peut alors proposer le mécanisme suivant. La modification de la force ionique induit une élévation du pH qui, dans la gamme de nos expériences [Sigg et coll., 2000], inverse la charge de surface des oxydes de fer α – FeOOH et surtout d'aluminium δ – Al₂O₃, qui se trouvent alors en répulsion par rapport au quartz et aux feldspaths, donc se détachent fournissant des sites d'adsorption aux ions métalliques. Le cuivre [Fitts et coll., 1999] et le plomb [Schemel et coll., 2000] y sont sensibles. Enfin Wu et coll. [2003] soulignent que la présence d'un acide fulvique favorise l'adsorption du plomb et du cuivre sur γ – Al₂O₃ en condition de pH plutôt faible ce qui n'est toutefois pas tout à fait notre cas.

5.2.2 Conclusion

L'essentiel :

Sur ce sédiment issu de l'assainissement routier, la chute brutale de la force ionique des eaux d'infiltration provoque une modification de la composition de l'éluat avec une rétention du calcium, du magnésium et du manganèse, et, le relargage intense et concomitant de substances organiques, plomb, chrome, cuivre et dans une faible mesure de zinc.



Ainsi, à ce stade de l'étude on peut élaborer plusieurs scénarios :

- les éléments traces relargués sont sous forme ionique ou complexe de petite taille, provenant de la dissolution de la matrice et de l'échange d'ions ;*
- les éléments traces sont associés à des phases colloïdales de type organiques (acides humiques, acides fulviques, bactéries, etc.) ou inorganiques de type oxydes d'aluminium ou de fer amorphe.*
La chute de la force ionique, en augmentant le pH et l'épaisseur de la double couche, rend les particules colloïdales moins stables vis-à-vis de la matrice et plus sensibles au cisaillement généré par le flux, passant ainsi en solution ;
- un mélange des deux processus.*

5.3 Cycles d'arrêt-reprise du flux

Comme nous l'avons écrit au paragraphe 3.2.3, il s'agit ici de simuler l'alternance des périodes de « hautes » et « basses » eaux. Après un épisode pluvieux important, le bassin est en eau et ainsi en charge, ce qui provoque une infiltration. À mesure que le bassin s'assèche soit par infiltration soit par évaporation, le gradient hydraulique diminue et l'infiltration s'arrête jusqu'à la pluie suivante. Pour simuler cet effet, on sature une colonne de sédiment avec une solution de NaCl à 0,08 M (§ 3.2.1.2.2) puis on alterne des périodes d'arrêt et reprise du débit. On a testé l'influence d'arrêts de durée constante et l'influence d'arrêts de durée variable.

5.3.1 Arrêts de durée constante

L'expérience a été conduite sur la colonne MC3 avec un débit constant induisant une vitesse de Darcy de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la porosité est de 58 %.

Comme on l'a dit au paragraphe 3.2.3.3, il s'agit ici d'une séquence d'élution de $3 V_p$ suivie (et précédée) d'un arrêt de l'écoulement identique de 2 heures.

C'est ce qui c'est correctement passé pour les 2 premiers cycles. Le panier de collecte s'étant bloqué durant la fin du 3^e, le dernier arrêt a été de 9 heures (FIG. 5.9). Dans ce paragraphe on se limite donc à l'analyse des 3 premiers cycles.

Les signaux de conductivité, pH et densité optique sont reportés sur la figure 5.9 en **fonction du temps**. La densité optique a été corrigée, c'est-à-dire translatée verticalement car les valeurs devenaient négatives, c'est un simple artifice de représentation graphique qui ne remet pas en cause les interprétations mais explique pourquoi la D.O. n'est pas à 0 en début d'expérience, après la phase de conditionnement, malgré l'autozéro.

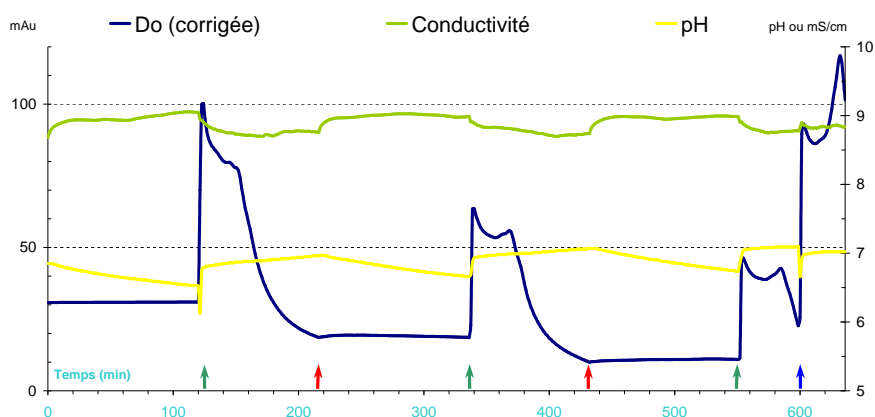


FIGURE 5.9 – Variation des signaux de conductivité, pH et D.O. lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux (colonne MC3, arrêt de durée constante).

Un premier constat met en évidence la dérive dans le temps des 3 capteurs. Alors que la valeur fournie par chacun d'eux durant la phase d'arrêt devrait être constante, on remarque qu'elle ne l'est pas. Cependant, les variations sont relativement peu significatives et la réactivité des capteurs, à la reprise du flux, est rapide.

L'analyse de ces signaux nous donnent les résultats généraux suivants :

Conductivité La solution d'éluat d'origine est une solution de NaCl à 0,08 M qui possède une conductivité théorique à 25 °C de $10,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, on a ici un éluat dont la conductivité est constante durant toute l'expérience et qui vaut environ $8,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ soit un peu moins que la solution éluante ;

Densité optique La reprise du flux provoque une modification du signal de densité optique que l'on peut décomposer en deux approches, globales et par cycle :

Globale On peut considérer (hors incident évoqué précédemment) que le signal de densité optique décroît au cours du temps. En effet, si on compare la valeur moyenne du signal d'un cycle à l'autre, celle-ci diminue chronologiquement ;

Cycle Au sein d'un cycle, la reprise du débit provoque un pic de densité optique significatif. Le signal décroît par la suite pour atteindre un minimum local en milieu de premier V_p puis on remarque un second pic en fin de premier V_p . Le signal diminue ensuite régulièrement jusqu'à atteindre une valeur inférieure à celle de début de cycle ;

pH Pour chacun des cycles, le comportement du pH est similaire c'est-à-dire qu'il croît légèrement de 0,2 unités entre le début et la fin de la séquence d'éluat.

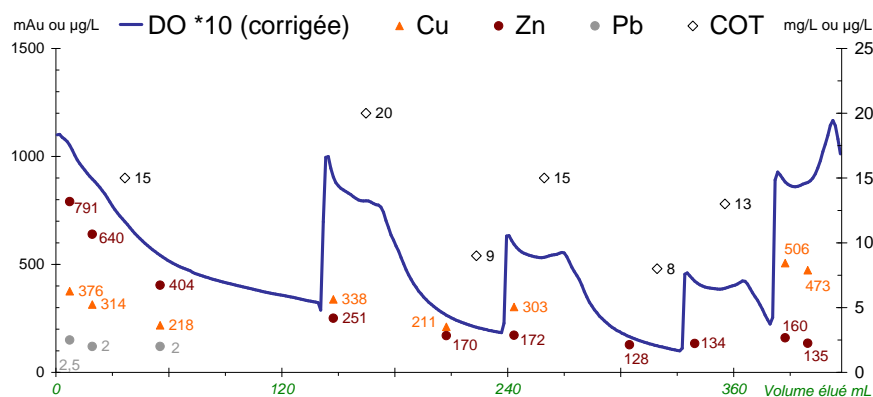


FIGURE 5.10 – Variation des concentrations en Cu, Pb, Zn et COT lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux (colonne MC3, arrêt de durée constante).

Ces remarques permettent de formuler les hypothèses suivantes. Si globalement, pour un arrêt de temps équivalent à celui d'élution, la matrice « s'épuise », à chaque cycle, des composés aromatiques sont extraits et remis en solution.

Il s'agit ici de la première expérience visant à tester le paramètre de la vitesse ou plus exactement de l'effet de l'arrêt-reprise de l'écoulement. Pour en contrôler l'influence nous sommes restreints à la mesure de la concentration en éléments traces et COT. Ces résultats sont fournis sur la figure 5.10. On rappelle ici que les valeurs de COT sont données pour un point moyen de 20 mL et les métaux pour un point moyen de 10 mL. Par ailleurs on ne représente sur cette figure que la densité optique qui est le seul paramètre variant tangiblement. La phase de conditionnement, c'est-à-dire l'élution des premiers volumes poreux a été représentée. Enfin, ces données sont reportées en fonction du volume « vu » par la colonne, c'est à dire en fonction du volume élué et non en fonction du temps comme précédemment.

Ces mesures nous indiquent des comportements différents selon les éléments et la phase considérés :

Conditionnement On constate une forte concentration en zinc ($790 \mu\text{g.L}^{-1}$) au début de l'élution, qui diminue en suivant le signal de densité optique. On observe le même comportement pour le cuivre et le COT. Le plomb est à peine détectable, et ne le sera plus par la suite ;

Cycles On décrit ici le comportement des paramètres au sein des cycles :

Cu La concentration en cuivre suit le signal de densité optique avec une relation assez fine entre les deux signaux même si on peut pas parler de corrélation. Par ailleurs, le signal de D.O. est continu et les mesures du cuivre sont discrètes ce qui peut expliquer la difficulté à éta-

blir un lien. On retient simplement que la reprise du flux induit une augmentation de la concentration en cuivre dans l'éluat qui diminue en même temps que le signal de densité optique ;

Zn Le comportement du zinc semble plus global. Au début d'un nouveau cycle, la concentration en zinc est la même que celle de la fin du cycle précédent. La concentration du zinc diminue donc au cours du temps et indépendamment des arrêts-reprises de flux ;

COT La concentration en COT est bien corrélée ($R^2 = 0,92$) avec la densité optique par une relation linéaire. Ainsi, il apparaît que la reprise du flux induit une remise en solution de composés organiques avec des composantes aromatiques.

La présence d'un pic de densité optique en début et fin de premier V_p n'a pas été clairement expliquée. Cependant, ils peuvent être liés à une activité biologique. C'est l'objet de la colonne MC6 qui sera abordée dans le paragraphe 5.4.2.1.

5.3.2 Arrêts de durée variable

L'incident d'expérience évoqué plus haut, nous a conduit à considérer la durée de l'arrêt. Comme on l'a écrit dans le paragraphe 3.2.3.3, il s'agit ici d'alternance de période d'élution et de période d'arrêt. Les périodes d'élution sont toujours de même durée de $3 V_p$ et les périodes d'arrêt sont successivement de 16, 8, 4 et 2 heures. Ce type d'expérience a été réalisé sur les colonnes MC5 et GC3. Dans les deux cas de figure, la vitesse de pore est la même, ce qui permet de comparer.

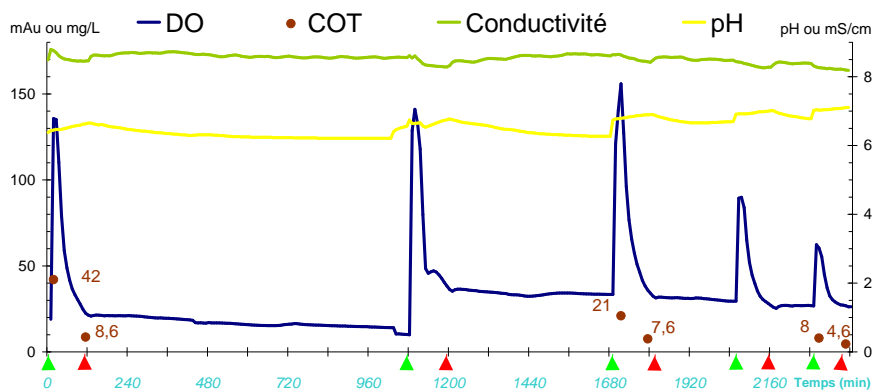


FIGURE 5.11 – Variation des signaux de conductivité, pH et D.O. lors d'une expérience d'arrêt-reprise du flux, en fonction du temps (colonne MC5, arrêt de durée variable).

Sur la figure 5.11 sont reportées les valeurs de la densité optique, de la conductivité et du pH ainsi que la concentration en COT en fonction du temps.

La résolution n'est pas ici très précise en raison du nombre limité de points exportables depuis le fichier d'origine. Néanmoins, cette représentation permet d'avoir une vue d'ensemble de l'expérience.

On observe de manière générale que pour toutes les durées d'arrêt, une reprise du flux induit une augmentation plus ou moins intense mais significative du signal de densité optique. Les valeurs de pH et conductivité ne sont en revanche que peu perturbées: moins d'une demi-unité autour de 8,25 pour la conductivité et à peine plus pour le pH autour de 6,8 ce qui s'explique en partie par la dérive des capteurs dans le temps.

Par ailleurs, on remarque un lien entre la durée d'arrêt et l'intensité du signal de densité optique suivant. Pour des arrêts supérieurs à 8 heures, l'intensité du signal est la même autour de 120 mAu, ce qui nous conduit à conclure que l'équilibre entre la colonne et la solution éluante est atteint. En revanche pour des arrêts de durée inférieure, on trouve une relation linéaire entre la durée de l'arrêt et l'intensité du signal. En effet pour un arrêt de 4 heures, le pic se situe à 70 mAu soit environ la moitié de celui de 8 heures à 135 mAu; de même l'arrêt de 2 heures entraîne un pic de 42 mAu soit environ la moitié de 70.

Ainsi, à ce stade, on peut considérer que la durée de l'arrêt a une influence sur le signal de densité optique. La relation qui lie les deux est linéaire entre 0 et 8 heures. En outre, on peut, comme on l'a écrit précédemment, relier le signal de densité optique à des composés organiques aromatiques susceptibles de complexer des éléments métalliques.

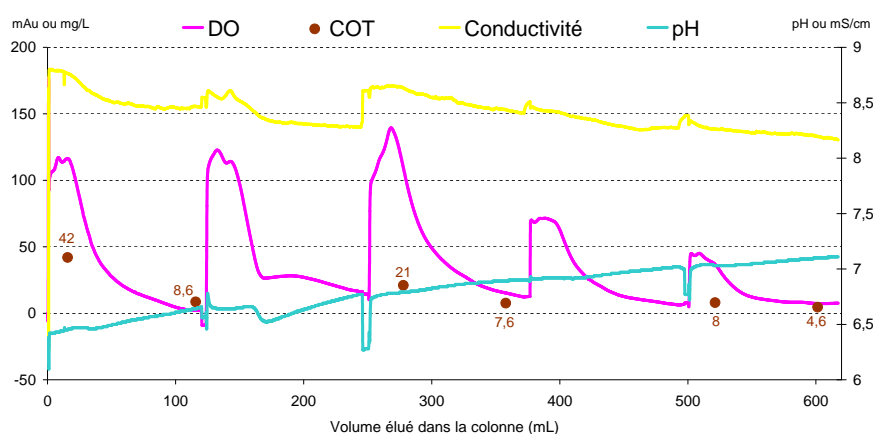


FIGURE 5.12 – Variation des signaux de conductivité, pH et D.O. lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux, fonction du volume élué (colonne MC5, arrêt de durée variable).

La figure 5.12 représente les mêmes paramètres mais, cette fois en **fonction du volume élué**, ce qui permet d'avoir une résolution plus fine.

Après cette première expérience qui a donné des indications de tendance, nous avons réalisé une expérience similaire sur une colonne de volume poreux plus important (199 cm^3) afin de pouvoir évaluer l'évolution des concentrations en éléments traces et majeurs ainsi que celle du COT avec plus de précision.

C'est l'objet de la colonne GC3. La préparation de la colonne a été légèrement modifiée. La colonne a subi une saturation en CO_2 suivie d'une saturation en NaCl à 8.10^{-2} M avec un débit de 3 mL.min^{-1} ce qui, compte tenu des dimensions de la colonne, donne une vitesse de pore identique à celle utilisée dans les expériences précédentes. À la première goutte d'éluat qui sort de la colonne, le débit est arrêté et la pause de 16 heures commence. Cette disposition a été choisie du fait des faibles concentrations observées dans les précédentes expériences de ce type (Col. 3 et 5) afin de minimiser les pertes du premier flux.

5.3.2.1 Paramètres généraux

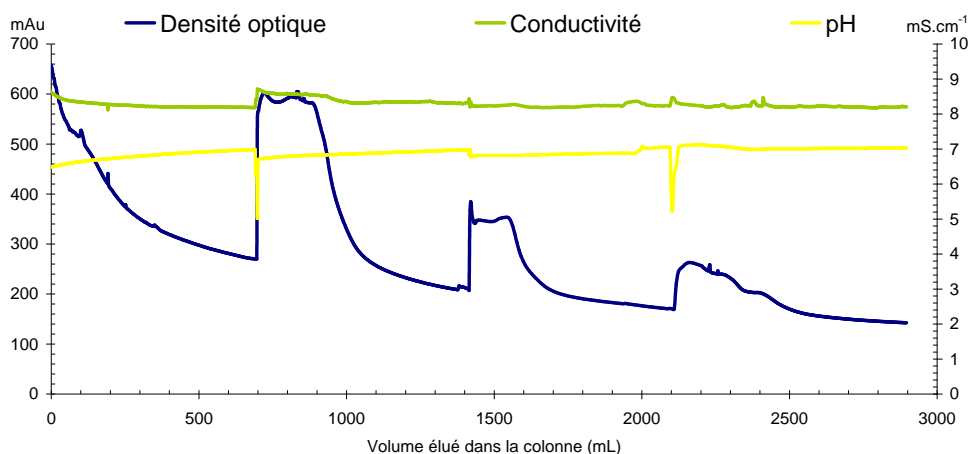


FIGURE 5.13 – Variation des signaux de conductivité, pH et D.O. lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux, fonction du volume élué (colonne GC3, arrêt de durée variable).

La figure 5.13 montre un comportement de la conductivité et du pH proche de celui observé dans les précédentes expériences de ce type. La conductivité est pratiquement constante autour de $8,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ et le pH est également constant autour de 7.

La densité optique a un comportement différent. Pour chaque cycle on note un palier correspondant à l'éluat du premier V_p puis une décroissance rapide.

Cette forme de courbe n'est pas observée pour le premier cycle. On note également une dérive générale du signal dans le temps qui dépasse la dérive naturelle du capteur (cf. § G.1), ce qui laisse penser que la solution « s'appauvrit » à mesure de l'éluion. En d'autres termes, on a un effet global de diminution du relargage des composés aromatiques, et un effet ponctuel lié à la reprise du flux.

Les cycles faisant suite aux arrêts de 16 et 8 heures démarrent avec un signal de D.O. autour de 600 mAu. Les cycles faisant suite aux arrêts de 4 et 2 heures commencent avec des signaux de D.O. respectifs de 350 et 250 mAu. On retrouve donc approximativement le fait que le signal de D.O. après une reprise de flux est « proportionnel », ou en tous cas linéairement lié, à la durée de l'arrêt avec un écrêtement autour de 8 heures.

5.3.2.2 Éléments majeurs

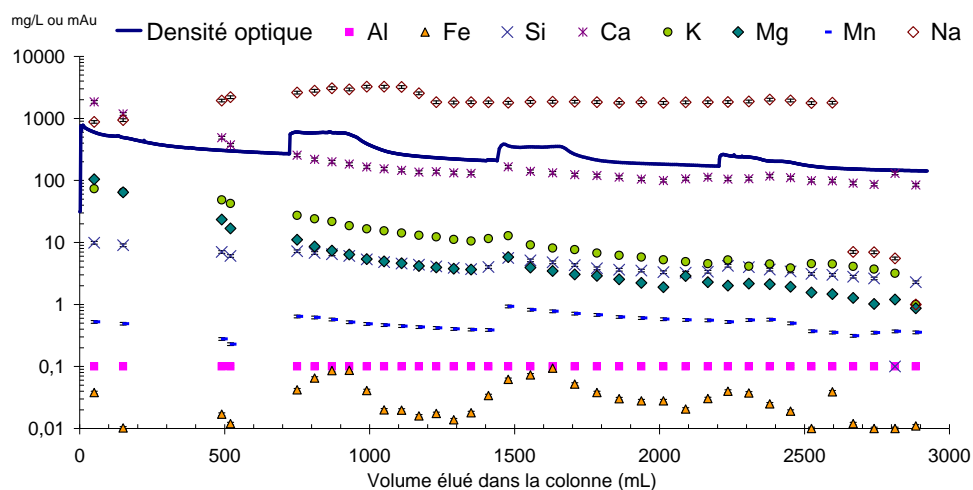


FIGURE 5.14 – Variation des concentrations en éléments majeurs lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux, en fonction du volume élué (colonne GC3, arrêt de durée variable).

Il s'avère que l'aluminium n'est pas ici détectable avec les moyens utilisés, le fer est en très faible concentration (FIG. 5.14). Par ailleurs, on remarque que tous les éléments sont sensibles à l'arrêt reprise du flux. On peut néanmoins les classer en deux groupes :

Prédominance locale Il s'agit ici des éléments qui ont un bruit de fond fixe, à savoir le calcium, le manganèse et le fer. À la reprise du flux, leur concentration augmente plus ou moins proportionnellement à la durée de l'arrêt, puis diminue pour atteindre une valeur constante initiale.

Prédominance globale Il s'agit des éléments qui, tout en étant sensibles aux variations de débit, ont une concentration moyenne qui diminue au fil des cycles. On trouve ici le magnésium, le potassium et la silice.

Le comportement du sodium est singulier et délicat à décrire. La forte concentration ($\approx 3 \text{ g.L}^{-1}$) en début d'expérience peut s'expliquer par le fait que le sodium est présent dans la solution éluante, mais la chute vertigineuse de la concentration ($\approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$) en fin d'expérience reste inexpliquée.

5.3.2.3 Éléments traces et COT

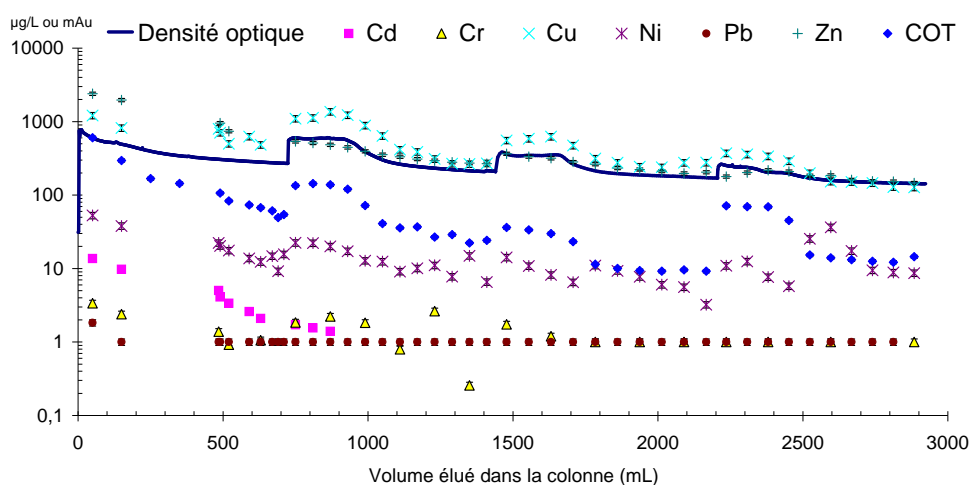


FIGURE 5.15 – Variation des concentrations en éléments traces lors d'une expérience d'arrêts-reprises du flux, en fonction du volume élué (colonne GC3, arrêt de durée variable).

Sur la figure 5.15, présentant l'évolution des concentration en éléments traces et COT, on retrouve les tendances évoquées lors de la première expérience 5.3.1, c'est-à-dire un comportement clairement différent selon les éléments.

Indécelable Le plomb n'est en concentration supérieure à la limite de quantification qu'en tout début de l'expérience, on peut considérer qu'il n'est pas concerné ici. Le chrome est également en concentration trop faible pour être représentative. Le cadmium n'a pas toujours pu être dosé ;

Peu sensible Le zinc n'est que peu influencé par les modifications de flux et sa concentration diminue au fil de l'expérience ;

Sensible Le cuivre et le nickel ont des concentrations qui sont bien liées au signal de densité optique ce qui laisse supposer une relation entre les composés aromatiques et ces éléments.

On constate une bonne corrélation entre la concentration en COT et les signaux de densité optique pour les trois premiers cycles. On se serait donc attendu à une baisse de cette concentration au quatrième cycle, concomitante avec la baisse du signal de D.O. On constate au contraire une augmentation. Soit il s'agit d'une erreur de manipulation qui a conduit à l'inversion de deux séries et dans ce cas on retrouve une bonne relation entre le signal de D.O. et la concentration en COT, soit les composés aromatiques sont lessivés dans les premiers V_p et ensuite les composés organiques n'absorbant pas dans l'UV à 254 nm sont relargués ce qui explique la chute du signal de D.O. et l'augmentation de la concentration en COT.

En outre, on trouve dans la même phase, le fer, le nickel et le cuivre. [Sen et coll. \[2002\]](#) ont montré que le Cu^{2+} et Ni^{2+} adsorbent plus nettement sur les particules colloïdales et les oxydes de fer que sur les particules de sable.

5.3.3 Conclusion

L'essentiel :

On constate un effet de premier flux mais hormis cette partie particulière, les cycles alternant des périodes d'écoulement et de stagnation du fluide dans le sédiment ont une incidence sur le relargage de particules colloïdales. C'est ce que traduisent les variations du signal de densité optique. De plus, l'intensité du signal à la reprise du débit est proportionnelle à la durée de l'arrêt entre 0 et 8 heures. Un arrêt plus long n'a pas plus d'influence. Le comportement face à cette perturbation diffère d'une espèce à l'autre :

Sans effet *L'aluminium, le chrome, et le plomb ne sont absolument pas affectés car on ne peut en déceler la présence dans l'éluat. Le cadmium semble être relargué de manière continue ;*

Peu sensible *Le magnésium, le potassium, la silice et le zinc ont des concentrations qui diminuent globalement au cours de l'expérience tout en augmentant localement à la reprise du débit ;*

Sensible *Le calcium, le COT, le cuivre, le fer, le manganèse et le nickel ont des concentrations qui varient en fonction des cycles et elles sont relativement bien corrélées avec le signal de densité optique.*

On obtient alors la séquence suivante :

$$Al \approx Pb < Cr < Cd \ll Ca \approx K \approx Mg \approx Mn \approx Si \approx Zn < Cu \approx Ni \approx Fe < COT$$

Il apparaît ici que les alternances d'arrêt et reprise du flux génèrent un relargage de particules qui peuvent avoir une origine minérale et constituées de fer, même si leur concentration est faible. Les particules sont surtout à rechercher parmi les composés organiques, comme les acides organiques (AH, AF) ou des débris biologiques (biofilm, virus, protozoaires, etc.).

En l'absence de modification de la force ionique ou du pH, on peut penser que durant les phases d'arrêt, les particules en suspension diffusent dans l'ensemble du milieu poreux et sont ainsi extraites à la reprise du flux par le courant, sans avoir la possibilité de se redéposer (FIG. 2.16(b)) de façon significative.

5.4 Caractérisation colloïdale des éluats

La caractérisation colloïdale des éluats a été réalisée 3 fois sur les colonnes GC1, GC2 et GC3, en affinant la technique au fur et à mesure. Le principe a été décrit au paragraphe 3.2.4.2.

De la même manière que précédemment, afin de déterminer le comportement, « particulaire », « colloïdal » ou « dissous » de chaque élément, on va évaluer la part relative de chaque fraction. Le principe est défini au § H. On retient que si n représente un seuil de coupure, C_{F_n} la concentration dans le filtrat n , et M la masse d'un élément on a :

$$\begin{aligned} \forall n, \\ M_{>n} &= (C_{F_{n+1}} - C_{F_n}) V_T \\ M_{<n} &= C_{F_n} V_T \end{aligned}$$

De plus $C_{F_{n+1}}$ sera significativement différent de C_{F_n} si $(C_{F_{n+1}} - C_{F_n}) > 0,1 \times C_{F_{n+1}}$

5.4.1 Analyse chimique des différentes phases

5.4.1.1 Colonne GC1

Les différentes fractions issues de la filtration de la colonne GC1 ont été analysées avec un ICP-MS.

Pour cette expérience, nous avons utilisé un appareil de filtration sous vide sans agitation. On maintient l'aspiration jusqu'à assèchement total du filtre. La concentration en éléments dans les fractions « Brute », « < 3 μm », « < 0,45 μm », « < 0,22 μm » est ainsi obtenue par l'attaque totale du filtre ayant servi à la filtration. Pour les coupures suivantes, le système utilisé avec une agitation permanente rend théoriquement négligeable la quantité de matière qui reste fixée à la membrane.

Dans cette première expérience, le bilan de masse n'a pas pu être effectué car les volumes recueillis ne le permettaient pas toujours.

5.4.1.1.1 Éléments majeurs

La figure 5.16 présente l'évolution de la concentration de Ca, K, Mg, Mn et Na au cours de la filtration.

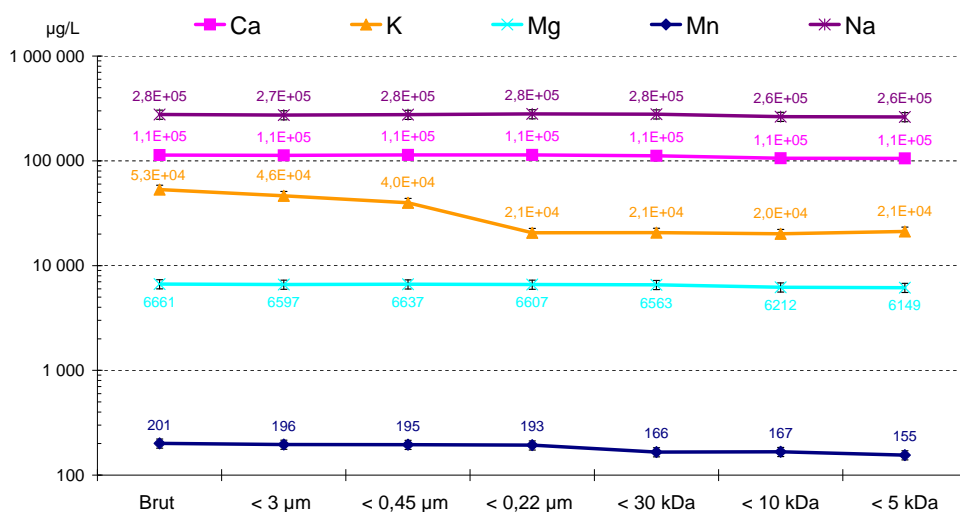


FIGURE 5.16 – Concentration en calcium, potassium, magnésium, manganèse et sodium dans les différentes fractions.

Un premier commentaire nous fait remarquer les fortes concentrations en calcium ($\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$) et potassium ($\approx 50 \text{ mg.L}^{-1}$) si on les compare à des eaux souterraines [Sigg et coll., 2000]. Le magnésium est en concentration équivalente et le manganèse est en concentration beaucoup plus faible par rapport à cette même référence.

On peut ici distinguer deux principaux comportements. Le calcium, le magnésium et le sodium sont sous une forme dissoute ou associé à une phase inférieure à 5 kDa puisque leur concentration ne varie que très légèrement au cours de la filtration.

Le manganèse présente un comportement intermédiaire puisque l'on peut observer une chute de la concentration d'environ 20 % à la coupure de 30 kDa.

En revanche le potassium présente clairement un comportement colloïdal puisque 50 % de la concentration se trouve portée par une phase de taille comprise entre $0,22 \mu\text{m}$ et $0,45 \mu\text{m}$. $0,22 \mu\text{m}$ représentant le seuil d'élimination des bactéries.

La figure 5.17 présente l'évolution de la concentration en aluminium, fer et silice. Ces trois éléments sont susceptibles de participer à la formation de structures colloïdales, comme l'hématite (Fe_2O_3), la boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), ou des silicates, potentiellement vecteurs des éléments traces métalliques.

La silice a un comportement essentiellement dissous, car sa concentration varie très peu au cours de la filtration.

L'aluminium et le fer présentent des comportements assez proches avec une

5.4 Caractérisation colloïdale des éluats

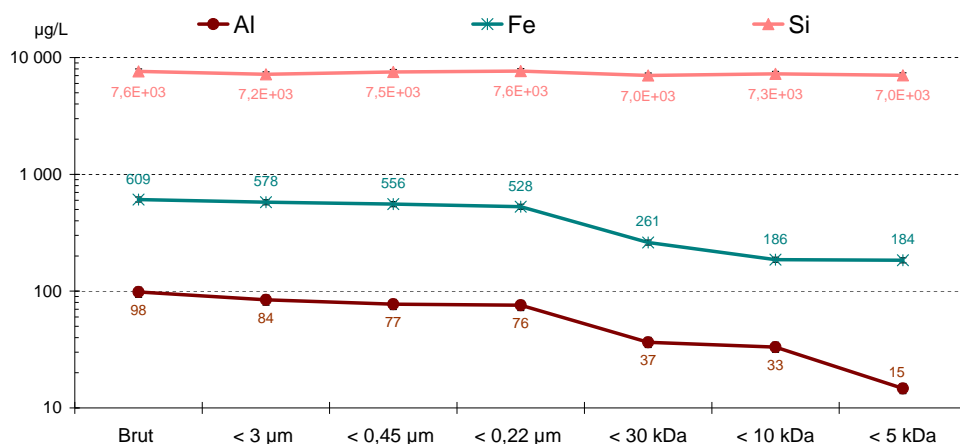


FIGURE 5.17 – Concentration en aluminium, fer et silice dans les différentes fractions.

concentration qui varie peu dans les premières étapes puis chute entre 0,22 µm et 30 kDa, l'aluminium connaissant une deuxième chute à 5 kDa.

5.4.1.1.2 Éléments traces

La figure 5.18 indique l'évolution de la concentration en éléments traces au cours de la cascade de filtration.

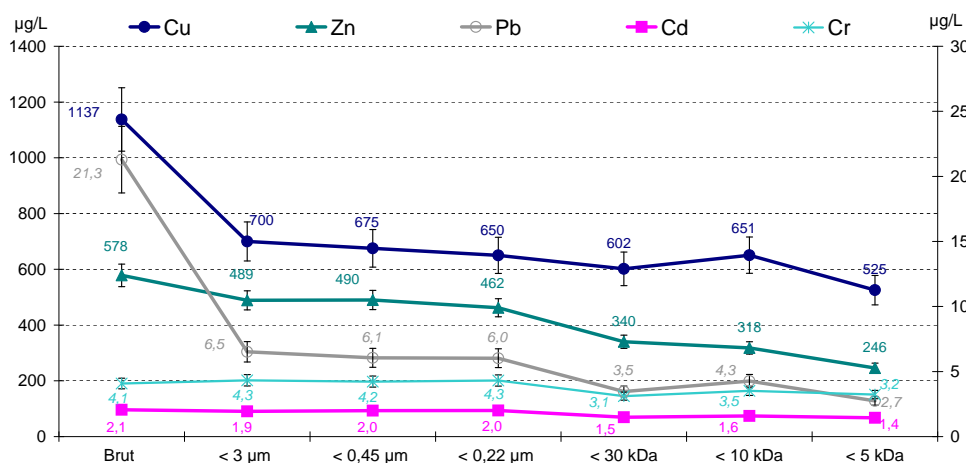


FIGURE 5.18 – Concentration en cadmium, chrome, cuivre, plomb et zinc dans les différentes fractions.

Hormis le chrome et le cadmium qui ont plutôt des comportements dissous, le premier seuil de coupure arrête une bonne part des éléments métalliques. C'est surtout vrai pour le plomb et dans une moindre mesure pour le cuivre. On peut ensuite déceler un second palier commun entre 0,22 µm et 30 kDa.

5.4.1.1.3 Contribution de chacune des fractions

Les critères de séparation ont été rappelés au début du paragraphe et sont détaillés en annexe H.

D'après ces principes, on obtient la répartition suivante (FIG. 5.19) :

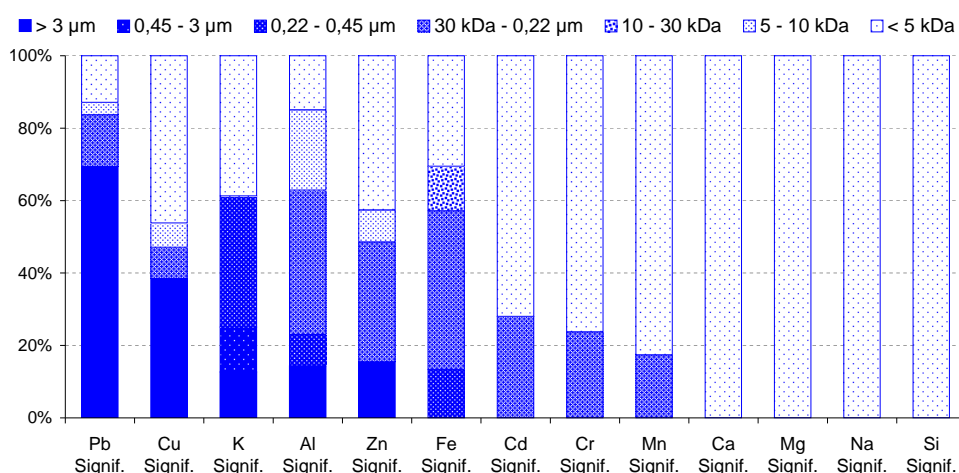


FIGURE 5.19 – Répartition significative de la concentration de chaque élément dans les différentes fractions de l'éluat GCI.

Compte tenu de nos critères de séparation, tous les éléments n'apparaissent pas. Pour autant, on peut distinguer ici trois groupes :

Majoritairement dissous On retrouve dans cette catégorie le calcium, le magnésium, le sodium, la silice ainsi que le cadmium, le chrome et le manganèse ;

Majoritairement colloïdal Cette partie concerne l'aluminium, le cuivre, le fer, le potassium et le zinc ;

Majoritairement particulaire On a ici le plomb.

TABLEAU 5.2 – Contribution de chaque fraction (GCI).

Espèces	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Zn
Particulaire (> 3 µm), en %	14	0	0	0	38	0	13	0	0	0	69	0	15
Colloïdale, en %	71	0	28	24	15	69	49	0	17	0	18	0	42
Dissous (< 5 kDa), en %	15	100	72	76	46	31	39	100	83	100	13	100	43

Le modèle présente une solution dans laquelle plusieurs minéraux précipitent (cf. § J.1). On trouve du quartz, de la dolomite-ord, de la nontronite-Ca, de la bixbyite, de la stilbite, les métaux apparaissant dans Zn_2SiO_4 , $ZnCr_2O_4$, dans la ténorite et la delafossite. Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux

obtenus lors de la filtration (TAB. 5.2). La silice est majoritairement déclarée sous forme colloïdale ce qui n'est pas le sens des résultats de la filtration.

Tous les éléments métalliques sont retrouvés à des degrés divers dans les fractions colloïdales. Le zinc et le fer y sont majoritairement associés alors que le plomb est plutôt sous forme particulaire. La faible teneur en carbonate dans le sédiment exclut a priori la formation de carbonate de plomb. On pense plutôt à une association avec des macromolécules organiques. Le cuivre a un comportement mixte, avec une phase colloïdale potentiellement associée aux bactéries (0,22 μm). Le quartz est identifié comme le principal colloïde inorganique.

5.4.1.2 Colonne GC2

Cette deuxième colonne a été préparée dans les mêmes conditions que la première. La saturation a été effectuée avec une solution de NaCl à 0,08 M. Elle a ensuite été parcourue par une solution de NaCl à 10^{-4} M au débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ponctué d'arrêt et de reprise du débit. On a cherché à multiplier les effets pour obtenir une solution la plus riche possible.

Le fractionnement a ensuite été fait du début à la fin dans une cellule Amicon[®] sous pression et sous agitation (cf. § 3.3.5.1).

5.4.1.2.1 Éléments majeurs

Les concentrations en calcium et potassium ne sont pas du tout du même ordre de grandeur que dans la colonne GC1 (FIG. 5.20). Les méthodes de mesure ne sont pas les mêmes puisque dans le premier cas elles ont été faites sur un ICP-MS et dans le second sur un ICP-AES. Il est possible qu'une erreur de dilution explique cet écart.

Le comportement des éléments majeurs se scinde en deux groupes. Le premier constitué du calcium, du magnésium, du potassium, de la silice et du sodium représente les éléments dont la concentration ne varie pratiquement pas au cours de la filtration.

Le manganèse et le fer ont un comportement similaire avec un décrochage au seuil de $0,05 \mu\text{m}$.

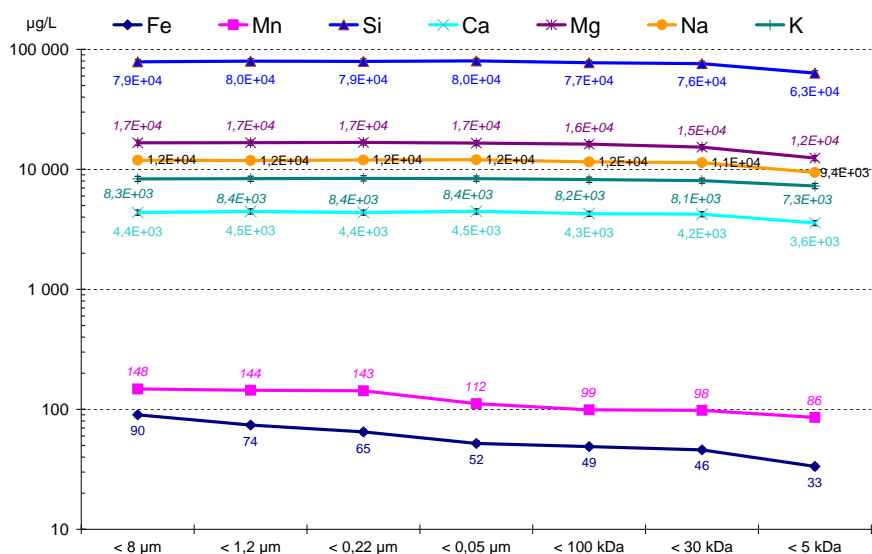


FIGURE 5.20 – Concentration en calcium, potassium, fer, magnésium, manganèse, sodium et silice dans les différentes fractions.

5.4.1.2.2 Éléments traces

La figure (FIG. 5.21) présente l'évolution de la concentration des éléments traces et du COT au cours de filtration.

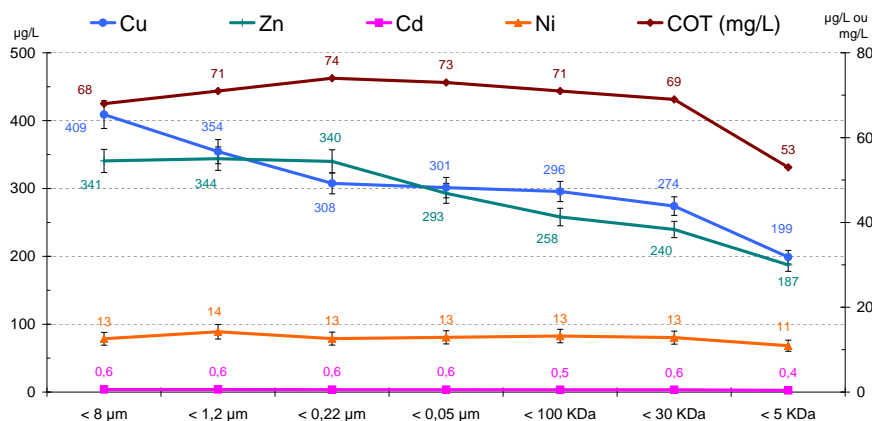


FIGURE 5.21 – Concentration en cadmium, cuivre, nickel, zinc et COT dans les différentes fractions.

On peut considérer que globalement le COT, le cadmium et le nickel ont un comportement dissous. La mesure du COT est à prendre avec précaution puisqu'elle augmente d'un filtre à l'autre alors qu'elle ne devrait que diminuer. Le cadmium est en concentration faible.

En revanche, la concentration en cuivre et en zinc est clairement affectée

par la cascade. Le cuivre présente un palier entre 0,22 μm et 100 kDa et zinc en présente un autre entre 8 et 0,22 μm

La contribution de chaque fraction sera développée au paragraphe suivant.

5.4.1.2.3 Bilan de masse GC2

Le bilan de masse est établi selon la formule 3.4 développée au paragraphe 3.3.5. On trouvera les résultats dans le tableau 5.3.

TABLEAU 5.3 – Bilan de masse des filtrations de la colonne GC2.

Bilan de masse (%)	1,2 μm	0,22 μm	0,05 μm	100 kDa	30 kDa	5 kDa
Al	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Fe	115	93	79	97	73	89
Mn	97	99	77	94	77	95
Ca	101	99	99	96	77	89
Mg	102	98	100	95	78	89
K	100	100	97	98	74	89
Na	101	101	99	96	77	88
Si	100	100	98	97	77	64
Zn	101	99	85	89	73	88
Cd	101	98	94	97	80	76
Cr ^b	231	144	122	167	188	80
Cu	101	88	99	100	73	85
Ni	113	88	101	86	76	84
Pb	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
COT	104	104	97	97	76	82
Moyenne	103	97	94	95	76	85
Écart-type	5	5	8	4	2	8

^a Sans objet. L'élément est en quantité inférieure à la limite de quantification.

^b Les valeurs sont données à titre indicatif, à l'époque de l'analyse, la mesure du chrome posait des difficultés.

Dans une première approche, on peut considérer que les bilans sont tout à fait satisfaisants puisqu'ils se situent en général entre 95 et 105 % c'est-à-dire dans un intervalle plus restreint que celui d'incertitude de la mesure et un écart-type de quelques pour-cent. En raison d'un problème ponctuel sur l'appareil, le chrome n'a pas pu être correctement dosé. Dans un deuxième temps, on observe un bilan moins performant autour de 76 % pour la membrane à 30 kDa avec cependant un écart-type très faible à 2 %. Ceci peut en partie s'expliquer par la constitution d'un gel d'environ 1 mm en surface de la membrane. Il ne nous a pas été possible de le récupérer pour l'analyser. Un phénomène similaire peut être avancé pour expliquer les écarts au seuil de 5 kDa.

5.4.1.2.4 Contribution de chacune des fractions

Les critères de séparation ont été rappelés au § 5.4.1.1.3 et sont détaillés en annexe H. D'après ces principes, on obtient la répartition fournie par la figure 5.22.

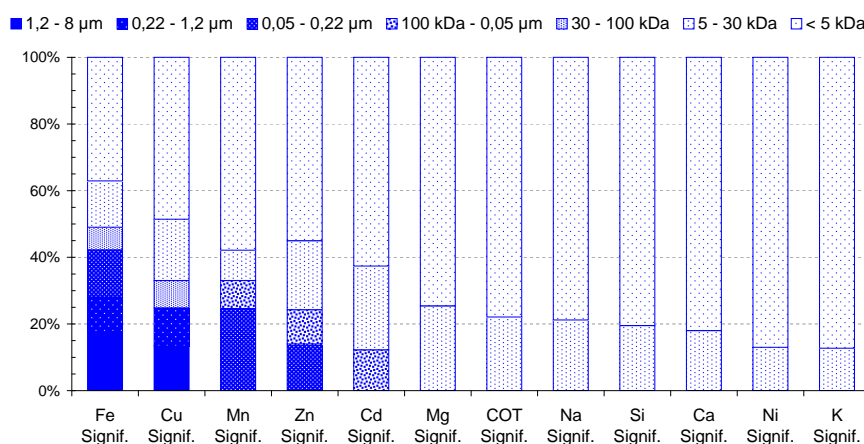


FIGURE 5.22 – Répartition significative de la concentration de chaque élément dans les différentes fractions de l'éluat GC2.

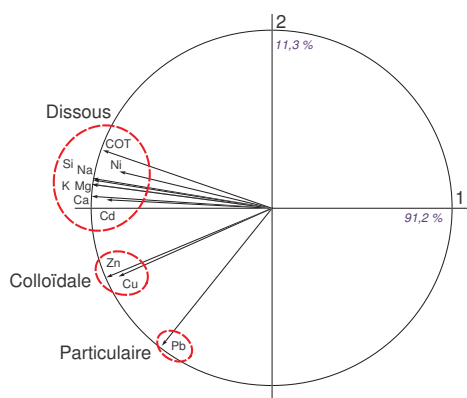


FIGURE 5.23 – Corrélations dans le fractionnement de l'éluat de la colonne GC2.

Une analyse en composantes principales a été réalisée en prenant en considération les éléments significatifs. Nous avons donc exclu l'aluminium, le fer et le manganèse qui sont en concentration inférieure à la limite de quantification. Le plomb présente les mêmes caractéristiques et est ici en concentration très faible mais on le conserve comme témoin du clivage dissous-particulaire. La figure 5.23 illustre assez bien la répartition obtenue sur la figure 5.22.

Pour cette colonne les espèces analysées apparaissent plutôt sous forme dissoute. Pour autant, on peut distinguer ici deux groupes (TAB. 5.4) :

Majoritairement dissous On retrouve dans cette catégorie le cadmium, le magnésium, le COT, le sodium, la silice, le calcium, le nickel et le potassium ;

Majoritairement colloïdal Cette partie concerne, le cuivre, le manganèse, et le zinc.

TABLEAU 5.4 – Contribution de chaque fraction (GC2).

Espèces	Ca	Cd	COT	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Particulaire (> 1,2 μm), en %	0	0	0	13	18	0	0	0	0	0	0	0
Colloïdale, en %	18	37	22	38	45	13	25	42	21	13	20	45
Dissous (< 5 kDa), en %	82	63	78	49	37	87	75	58	79	87	80	55

La modélisation présente une solution dans laquelle plusieurs minéraux précipitent (cf. § J.2). On trouve du quartz, du talc, de la dolomite-ord, de la saponite-Mg, de la bixbyite, les métaux apparaissant dans Zn_2SiO_4 , ZnCr_2O_4 , dans la ténorite et la delafossite. Ces résultats s'accordent bien avec ceux obtenus lors de la filtration (TAB. 5.4), même si d'une manière générale, le modèle a tendance à associer les majeurs (Fe, Ca, Mg, Na, K) à des phases solides plus volontiers que ce que suggère la filtration, et à considérer les métaux plus sous forme soluble que ce qui est obtenu expérimentalement. Là encore c'est pour la silice que les écarts entre le modèle et l'expérience sont les plus grands.

Cette deuxième colonne fournit des résultats globalement similaires à la première avec cependant un comportement dissous plus marqué. Il est à noter que le cuivre et le zinc sont plutôt sous forme colloïdale, alors que le nickel, le cadmium et le COT sont sous forme dissoute. Les phases colloïdales identifiées par le modèle sont principalement le quartz, et les substances organiques.

5.4.1.3 Colonne GC3

Cette troisième colonne a été préparée dans les mêmes conditions que les deux autres. La saturation a été effectuée avec une solution de NaCl à 0,08 M. Elle a ensuite été utilisée pour une expérience d'arrêts-reprises du débit décrite au paragraphe 5.3.2. Cette colonne a ensuite subi un choc de salinité en étant parcourue par une solution d'eau ultrapure au débit de 0,05 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le fractionnement a ensuite été fait du début à la fin dans une cellule Amicon[®] sous pression et sous agitation (cf. § 3.3.5.1).

5.4.1.3.1 Éléments majeurs

Le calcium est en concentration similaire à celle rencontrée dans la colonne GC2 (FIG. 5.24). Il semble que l'hypothèse d'un problème de dilution soit justifiée. Pour l'ensemble des éléments la concentration n'est pas affectée jusqu'au seuil de 1,2 μm , puis les concentrations diminuent plus ou moins fortement à chaque seuil.

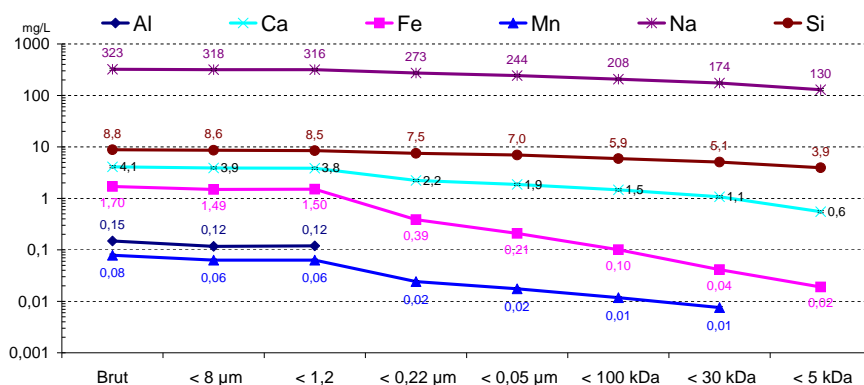


FIGURE 5.24 – Concentration en aluminium, calcium, fer, manganèse, sodium et silice dans les différentes fractions.

5.4.1.3.2 Éléments traces

Comme pour les éléments majeurs, les concentrations en éléments traces restent constantes jusqu'au seuil de 1,2 µm (FIG. 5.25). Toutes les espèces subissent ensuite une décroissance régulière hormis le plomb dont la concentration diminue entre les seuils de 1,2 µm – 0,22 µm et entre les seuils de 0,05 µm – 100 kDa.

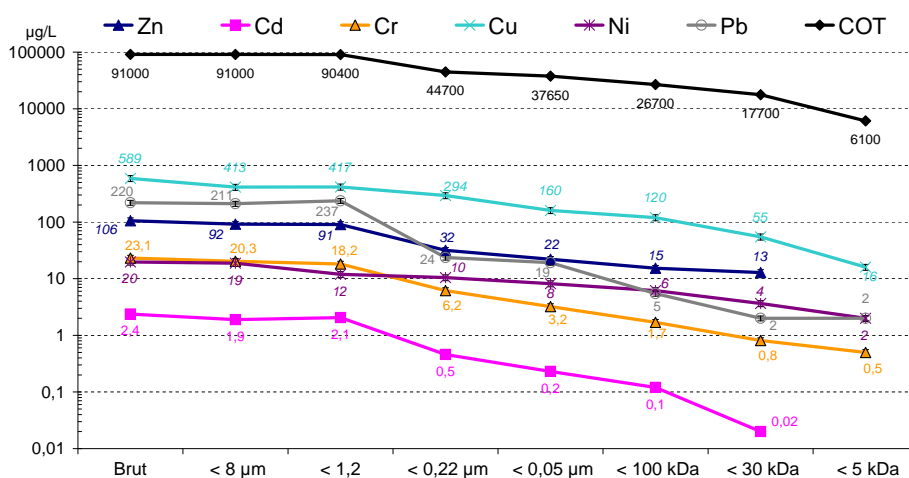


FIGURE 5.25 – Concentration en cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc et COT dans les différentes fractions.

5.4.1.3.3 Bilan de masse GC3

Le bilan de masse n'est cette fois pas très satisfaisant (TAB. 5.5). Des problèmes sont rencontrés essentiellement pour les seuils de 8 µm et 30 kDa. Hormis ces cas, les bilans sont corrects, bouclant entre 80 et 110 % avec cependant

TABLEAU 5.5 – Bilan de masse des filtrations de la colonne GC3.

Bilan de masse	8 μm	1,2 μm	0,22 μm	0,05 μm	100 kDa	30 kDa	5 kDa
Al	68	102	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Fe	77	97	90	77	85	48	122
Mn	70	97	93	89	89	45	302
Ca	82	98	96	96	95	47	95
Mg	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
K	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a	S. O. ^a
Na	84	99	97	98	99	48	98
Si	83	98	99	101	98	48	96
Zn	75	101	95	88	97	58	216
Cd	69	110	85	76	91	44	S. O. ^a
Cr	75	97	72	58	69	54	S. O. ^a
Cu	58	128	104	64	98	37	107
Ni	52	160	89	90	95	47	S. O. ^a
Pb	78	143	69	47	77	S. O. ^a	S. O. ^a
COT	S. O. ^a	99	95	97	90	49	90
Moyenne	73	110	90	82	90	48	101
Écart-type	10	21	10	18	9	5	11

Les valeurs en italiques concernent des résultats aberrants, exclus des calculs de la moyenne et de l'écart-type.

^a Sans objet. L'élément est en quantité inférieure à la limite de quantification ou n'a pas pu être dosé.

de fortes disparités puisque l'écart-type dépasse les 10 %. On remarque que la membrane à 30 kDa retient sans sélectivité, l'écart-type étant là de 5 %.

Les cas les plus délicats concernent surtout les éléments qui se trouvent être en limite de quantification. Pour les majeurs les bilans sont bons.

La solution serait de pouvoir mesurer avec précision la matière retenue par les filtres. Cependant le protocole mis au point est sensé faire en sorte que la matière piégée dans les pores des membranes le soit en quantité négligeable. Cette hypothèse est sans doute trop forte.

5.4.1.3.4 Contribution de chacune des fractions

D'après les principes décrits précédemment (cf. § 5.4.1.1.3 et § H), on obtient la répartition présentée sur la figure 5.26.

Les espèces sont ici majoritairement sous forme colloïdale (TAB. 5.6), avec plusieurs sous fractions distinctes et significatives. La plus importante est celle comprise entre 0,22 et 1,2 μm , c'est-à-dire celle que l'on peut associer aux bactéries et aux acides organiques d'après les résultats de spectrométrie UV (cf. § 5.4.3.1). Conformément aux résultats du calcul, la solution permet la for-

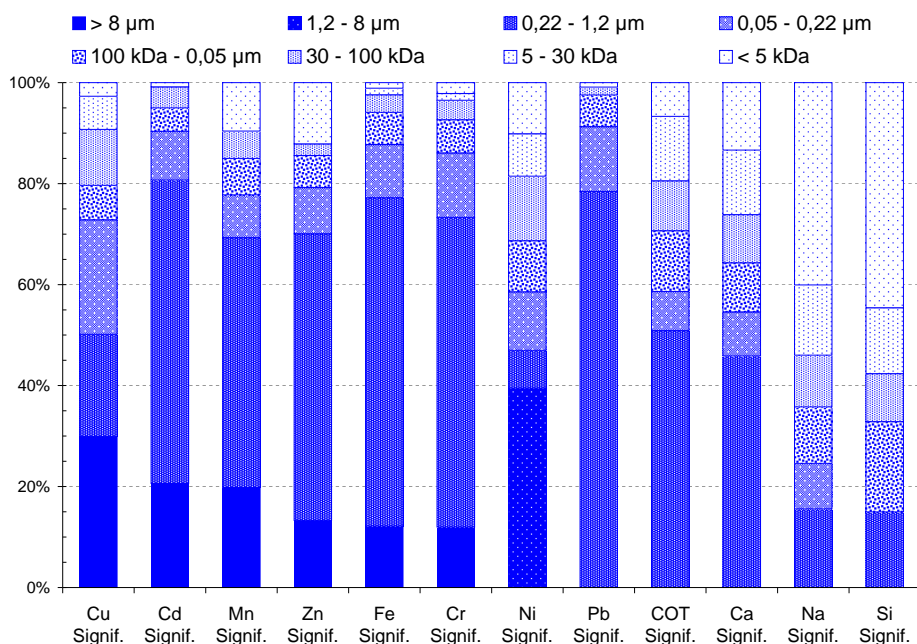


FIGURE 5.26 – Répartition significative de la concentration de chaque élément dans les différentes fractions de l'éluat GC3.

TABLEAU 5.6 – Contribution de chaque fraction (GC3).

Espèces	Ca	Cd	COT	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn
Particulaire (> 1,2 µm), en %	0	21	0	12	30	12	20	0	39	0	0	13
Colloïdale, en %	87	79	93	86	67	87	71	60	50	99	55	75
Dissous (< 5 kDa), en %	13	1	7	2	3	1	10	40	10	1	45	12

mation de plusieurs minéraux (cf. § J.3). On trouve du quartz, de la nontronite-Na, de la mesolite, de la pyrolusite, les métaux apparaissant dans Zn_2SiO_4 et dans la ténorite. Ces résultats vont dans le sens des résultats de la filtration (TAB. 5.6). Le modèle associe majoritairement (> 90 %) le fer, l'aluminium, le manganèse, le zinc et le cuivre à des phases minérales. De façon générale, le rôle de la phase organique est assez mal évalué, or il est ici prépondérant probablement vis-vis du plomb.

Cette troisième colonne fournit des résultats où la phase colloïdale est très largement majoritaire ce qui tranche avec les deux autres. Il est à noter que le cuivre et le zinc participent à la formation de minéraux, les autres éléments métalliques sont plutôt associés à du quartz ou des colloïdes organiques.

5.4.1.4 Conclusion

Le récapitulatif des distributions est fourni sur la figure 5.27.

Une première constatation concerne la forte hétérogénéité des résultats. D'une expérience à l'autre le plomb est tantôt à peine décelable (GC2), tantôt autour de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ (GC1) tantôt à $220 \mu\text{g.L}^{-1}$ (GC3). Il s'agit de l'espèce la plus contrastée mais on retrouve des écarts significatifs pour d'autres éléments.

Il est vrai que les sollicitations des différentes colonnes ne sont pas exactement les mêmes, ce qui peut expliquer des différences. Par ailleurs, les bilans de masse ne sont pas tout à fait comparables et les analyses élémentaires n'ont pas été effectuées dans la même série de mesures mais à plusieurs semaines d'intervalle, ce qui peut expliquer une variation jusqu'à 20 % (cf. § C.1.3 sur la qualité des analyses).

L'ensemble de ces incertitudes peut justifier des variations jusqu'à 50 %. Pourtant en ce qui concerne le plomb, l'écart est de plus de 1000 % !

Il s'agit sans doute d'un problème de matrice. Le sédiment, quoique préparé dans les mêmes conditions peut présenter des disparités locales qui expliqueraient au final d'importants écarts sur les concentrations. Pour s'en affranchir, il faudrait procéder à plusieurs quartages qui garantiraient une répliquabilité des divers échantillons.

Cette première remarque met en exergue la grande difficulté de l'échantillonnage lorsque l'on travaille sur des matrices « réelles » .

Malgré ces différences, on peut tout de même affirmer que la fraction colloïdale joue un rôle central vis-à-vis des éléments traces métalliques comme on peut le constater sur la figure 5.27.

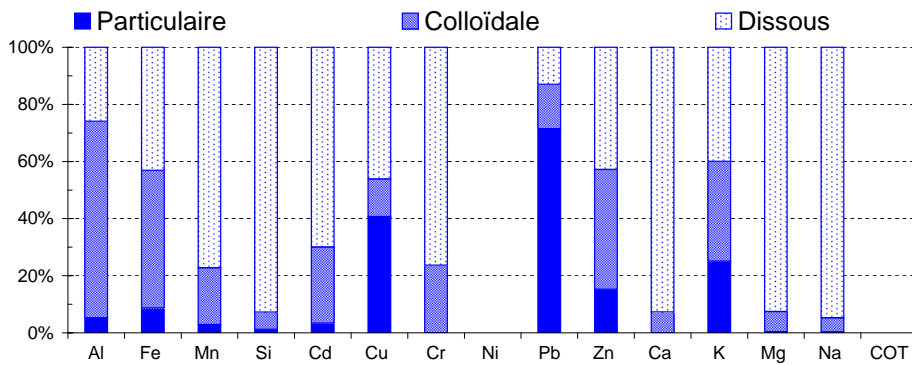
Bien que souffrant d'une forte variabilité on peut regrouper les éléments en trois groupes :

Dominante dissous *On trouve Ca, K, Mg, Na, et Si ;*

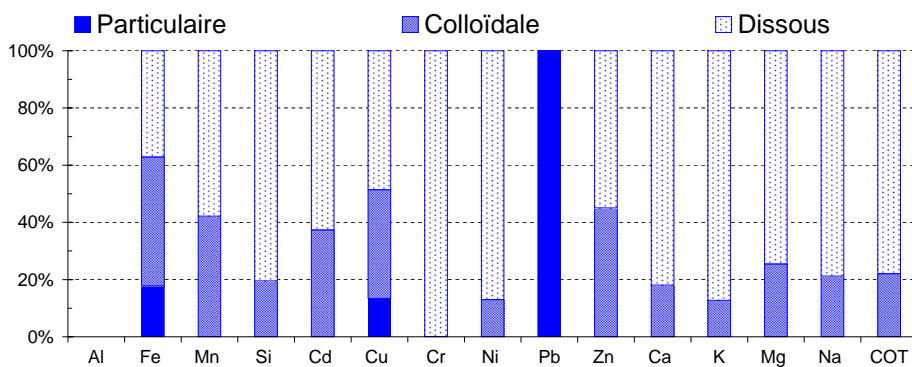
Dominante colloïdale *On classe ici Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu et Zn ;*

Dominante particulaire *On met Pb dans cette catégorie.*

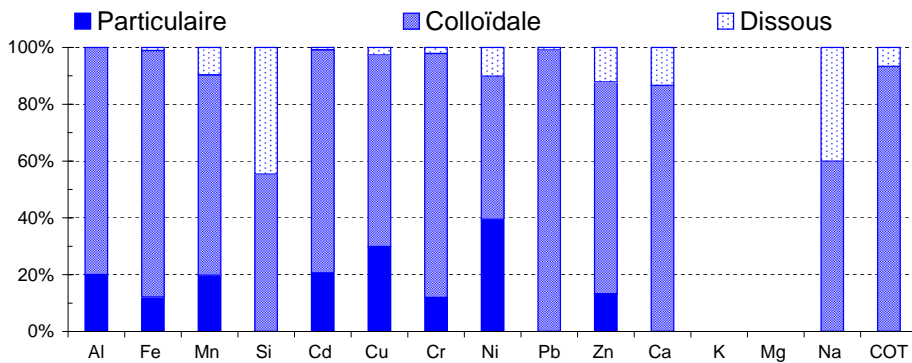
Il faut toutefois rester prudent et ces résultats, bien que conformes à ce qui a pu être écrit par le passé [Cantwell et Burgess, 2001 ; Jensen et Christensen, 1999 ; Jensen et coll., 1999], demanderaient à être confirmés en réduisant le nombre de coupures.



(a) Colonne GC1



(b) Colonne GC2



(c) Colonne GC3

FIGURE 5.27 – Comparaison des répartitions particulières dans les éluats de colonne (particulaire: particules retenues par la membrane à 1,2 μm ; colloïdale: particules passant la membrane à 1,2 μm mais retenues au seuil de coupure de 5 kDa; dissous: particules passant la membrane au seuil de coupure de 5 kDa).

La suite du document va maintenant préciser sous quelle forme se trouvent ces structures colloïdales.

5.4.2 Analyse par microscopie

Après avoir défini quels éléments sont, d'un point de vue « granulométrique », sous forme colloïdale, on va chercher à identifier qualitativement ces phases. La résolution du microscope optique permet d'avoir accès aux micro-organismes comme les bactéries, le microscope à balayage permet d'obtenir des clichés en trois dimensions, et le MET d'avoir accès à la structure moléculaire avec une résolution de l'ordre de l'angström.

5.4.2.1 Microscope optique

La forme « en selle de cheval », en début et fin de V_p , de la densité optique, observée pour la colonne MC3 (FIG. 5.9), nous a conduit à évaluer la présence de bactéries qui, libérant des exopolymères [Guibaud et coll., 2003, 2005], pourrait expliquer les deux extrema locaux. Les molécules organiques issues de l'activité biologique, comme les polysaccharides, ont un fort pouvoir complexant et peuvent participer à la fixation des éléments traces [Gerente et coll., 2004]. On décrit dans la suite l'examen de l'éluat de la colonne MC6. Cette colonne a subi une succession de cycles d'arrêt-reprise du flux. Une analyse de la population bactériologique a été réalisée sur les deux premiers cycles, en début et fin. Le protocole DAPI permet d'effectuer un comptage des bactéries dans un champ donné. Le protocole BacLight™ (cf. § 3.3.6.1) utilisant la fluorescence, permet de déterminer la proportion de cellules intactes et endommagées, c'est-à-dire, par abus, de bactéries vivantes et mortes (FIG. 5.28).

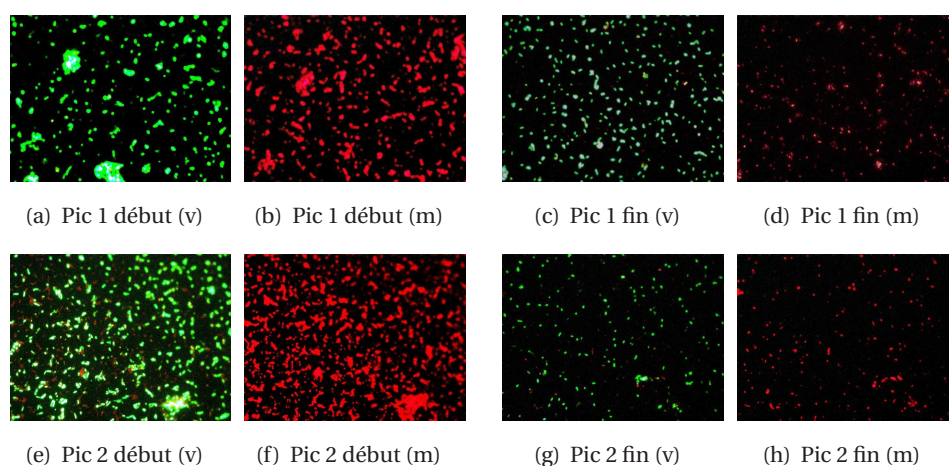


FIGURE 5.28 – *Activité bactériologique en début et fin de pic (V_p), v (vert) signifiant vivante, m (rouge) morte.*

La présence importante de bactéries dans les sédiments issus de l'assainissement routier est connue [Durin, 2002 ; Winiarski et coll., 2001] mais la question était ici de déterminer leur présence dans le fluide dans des conditions proches de celles du terrain et non dans des conditions de matrice modèle [Muris, 2004]. Il s'avère que d'une manière générale, la population bactérienne dans les éluats est très riche. La mise en culture a montré la possibilité de développer deux souches bactériennes et une fongique. Par ailleurs, il semble que la proportion de bactéries mortes soit plus importante en début d'éluat, c'est-à-dire pour des bactéries présentes en haut de colonne, qu'en fin de colonne pour des bactéries présentes en bas de colonne. Une explication peut provenir de la pression anaérobie plus importante en haut de colonne. En effet, la fraction qui sort en second a bénéficié de fluide frais plus oxygéné que celui qui a stagné.

On retiendra que les éluats contiennent une forte population de bactéries vivantes mais aussi de fragments de paroi cellulaire, très réactifs, pouvant participer de manière active au transport colloïdal d'éléments traces. Ces débris pourraient également expliquer une part du taux de carbone organique total.

5.4.2.2 Microscope à balayage

Deux types de mesures ont été conduites avec cette technique. Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode classique sous vide et dans un second temps, nous avons utilisé un microscope environnemental permettant de faire une étude sur le matériau sans préparation initiale.

5.4.2.2.1 Analyse au MEB

Des clichés ont été réalisés sur un échantillon préalablement analysé en XPS. Il s'agit de l'éluat de la colonne GC2, filtré à 10 μm . Pour mémoire, on rappelle qu'un film de solution a été déposé sur une plaque d'aluminium et séché à l'air dans une boîte de Pétri, puis métallisé à l'or pour l'analyse au MEB. Le vide poussé nécessaire à l'analyse tant en XPS qu'en MEB conduit inévitablement à une modification des structures imputable

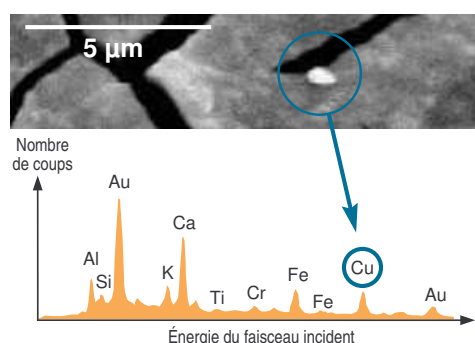
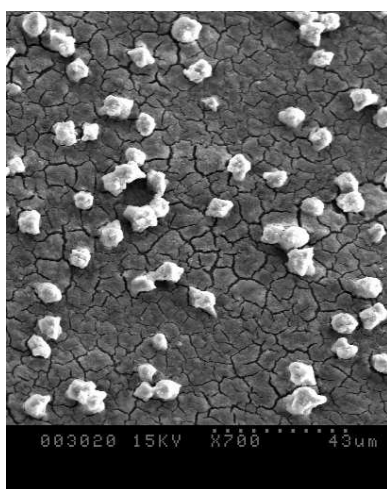


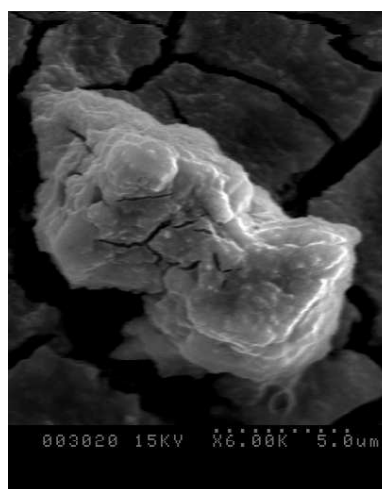
FIGURE 5.29 – Vue d'un colloïde de cuivre.

au séchage. On cherche ici une description qualitative de l'échantillon.

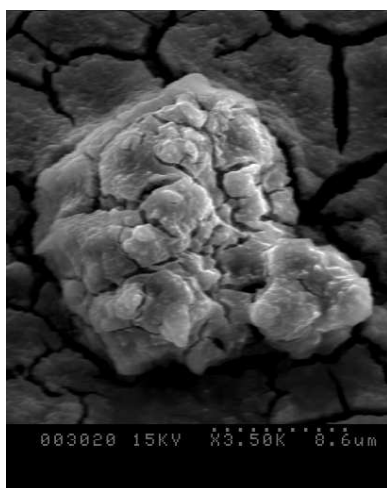
Les capacités de la sonde EDS ne permettent pas d'avoir accès au carbone ce qui exclut d'identifier des phases organiques. Par ailleurs, la relative faible abondance des éléments traces rend leur détection très aléatoire et pour tout dire fortuite. Pourtant comme on peut le constater sur la figure 5.29, nous avons eu la chance de pouvoir cibler le faisceau d'électrons sur une structure de quelques centaines de nanomètres dans laquelle, la présence significative de cuivre a pu être mise en évidence.



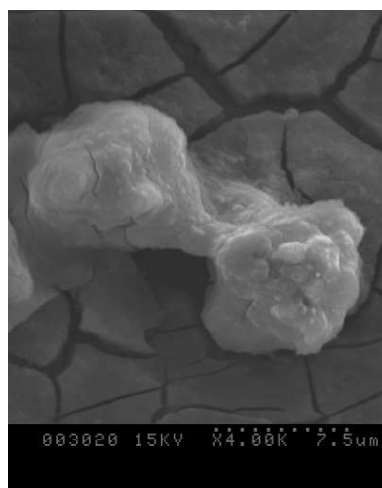
(a) Vue générale



(b) Vue d'agrégat ovoïde



(c) Vue d'agrégat sphérique



(d) Vue d'agrégat bicéphale

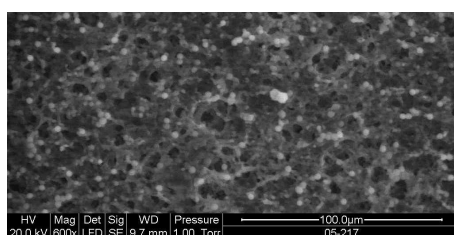
FIGURE 5.30 – Images au MEB d'un éluat de colonne filtré à 10 μm .

Les images de la figure 5.30 donnent une représentation du polymorphisme que l'on peut trouver dans les structures particulières colloïdales porteuses

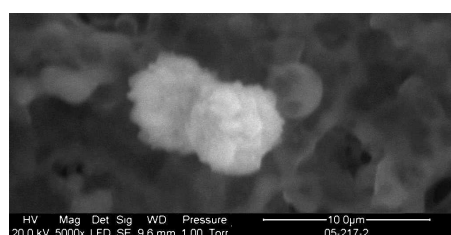
d'éléments traces. Le diamètre des particules ou des agrégats qu'elles forment s'échelonne entre 0,6 et 15 μm (FIG. 5.30(a)). La formation des agrégats a probablement pour origine le séchage de la solution (FIG. 5.30(b)). La microanalyse révèle que les agrégats sont en majorité composés de calcium, magnésium et sodium avec également une présence de fer. Ces résultats sont conformes aux analyses élémentaires effectuées sur la solution. À cause du processus de séchage, il n'a pas été possible de déterminer si ces ions sont adsorbés sur des particules colloïdales ou présents sous forme de sels.

5.4.2.2.2 Analyse au microscope environnemental (MEBE)

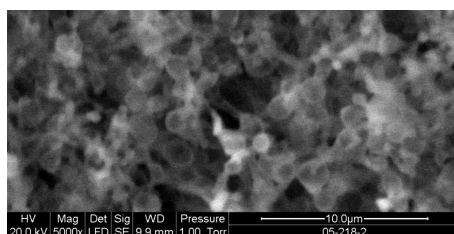
Le protocole utilisé pour fractionner les éluats de colonne, c'est-à-dire sous pression avec agitation, n'engendre théoriquement pas la saturation des membranes. La quantité de matière restant fixée dans les pores devrait être marginale. Or les filtres en nitrocellulose prennent une couleur brunâtre. Nous avons d'abord pensé à attaquer directement ces filtres afin de doser les éléments traces qui y sont restés piégés mais il s'est avéré que les quantités sont trop faibles pour être détectées avec précision. Le microscope environnemental rend possible l'analyse des filtres en l'état ce qui permet de caractériser les structures colloïdales dans des conditions proches de la réalité [Donald et coll., 2000]. Cette étude a été réalisée pour l'éluat de la colonne GC3, chaque filtre (8 ; 1,2 ; 0,22 et 0,05 μm) a été découpé en deux parties, l'une pour cette mesure, l'autre pour une analyse en DRX. Ces images (FIG. 5.31) montrent que les particules colloïdales



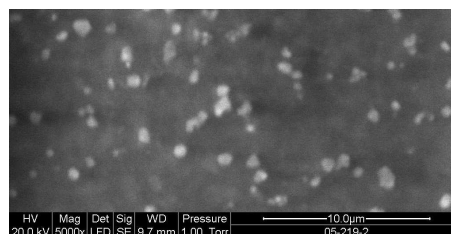
(a) Membrane à 8 μm (échelle 100 μm)



(b) Membrane à 8 μm (échelle 10 μm)



(c) Membrane à 1,2 μm



(d) Membrane à 0,22 μm

FIGURE 5.31 – Images au MEBE de l'éluat de colonne à différents seuils de coupure.

sont monodispersées pour les différents seuils de coupure. Cette fois on trouve majoritairement des formes sphériques. Cette forme a déjà été observée pour des colloïdes d'eau souterraine, comme des acides humiques dans l'aquifère de Gorleben [van der Lee, 1997] ou sur des colloïdes d'eau souterraine [Seaman, 2000]. Les images de la membrane à 50 nm, étant de faible qualité, ne sont pas présentées ici.

La comparaison des deux techniques de microscopies à balayage montrent la fragilité des structures colloïdales et le grand intérêt de travailler dans des conditions les plus proches possibles de la réalité. Les structures colloïdales identifiées constituent un réseau de briques élémentaires de forme sphérique, probablement d'origine organique avec la présence de fer, de calcium, de magnésium et de sodium.

5.4.2.3 Microscope électronique en transmission

Le microscope électronique à transmission permet d'obtenir des images de structures de taille nanométrique et, couplé à une sonde EDS, on peut obtenir qualitativement la composition de l'espèce. L'utilisation de cette technique permet d'approfondir les observations faites avec les autres méthodes (microscopie optique, MEB, MEBE).

Les images des figures 5.32, 5.33 et 5.34 ont été obtenues à partir d'un MET CM20 couplé à une sonde EDS.

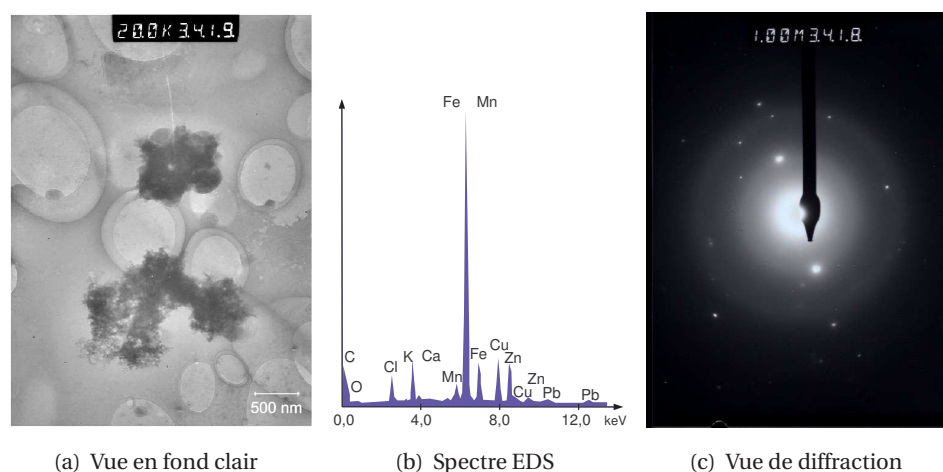


FIGURE 5.32 – Vue d'une structure dans la fraction inférieure à 1,2 μm .

La figure 5.32(a) présente une structure de l'ordre du micromètre, plutôt amorphe (FIG. 5.32(c)), d'oxyde de fer ou de manganèse (FIG. 5.32(b)) associé

à du cuivre, du zinc et dans une moindre mesure à du plomb.

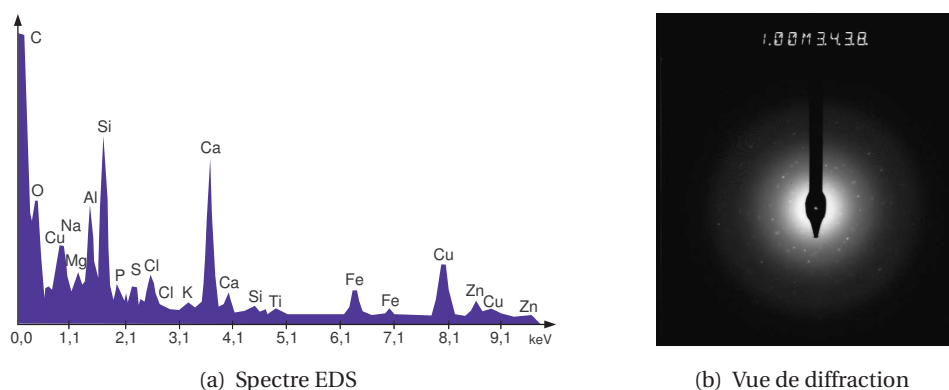


FIGURE 5.33 – Vue d'une structure dans la fraction inférieure à $0,22 \mu\text{m}$.

Le spectre 5.33(a) correspond à une structure composée de carbone et de silice. L'examen de la figure de diffraction (FIG. 5.33(b)) indique qu'il s'agit d'un silicate de cuivre, probablement noyé dans une gangue de matière organique.

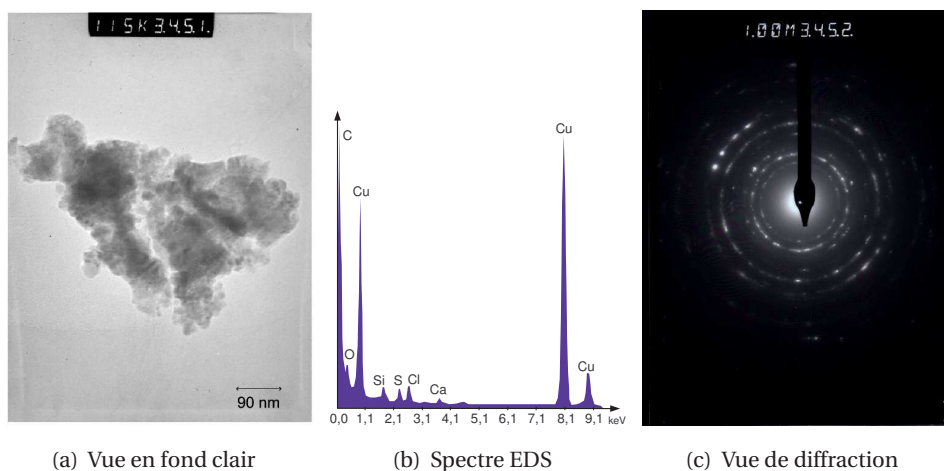


FIGURE 5.34 – Vue d'une structure dans la fraction inférieure à 30kDa .

La figure 5.34(a) présente une forme agrégée de l'ordre de la centaine de nanomètres composée de carbone et de cuivre (FIG. 5.34(b)). La forme morcelée des contours de la structure est à rapprocher de celle identifiée par Redwood et coll. [2005] dans des acides humiques de la Suwannee River. L'image de diffraction (FIG. 5.34(c)) n'apporte pas de renseignements exploitables.

On retiendra là, une preuve matérielle d'association entre de la matière organique et du cuivre dans une structure colloïdale.

Une autre image laissait apparaître une forme ellipsoïdale, assez allongée, de quelques centaines de nanomètres, caractéristique de bactéries. Le spectre EDS (FIG. 5.35) relatif à ce cliché montre une forte présence de titane, élément également identifié par [Kanti Sen et Khilar \[2006\]](#) dans des conditions similaires.

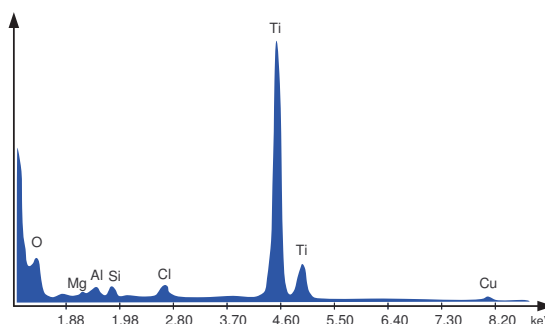


FIGURE 5.35 – Spectre EDS d'une bactérie.

Enfin, les différentes observations ont montré que la cascade de filtration est bien efficace et que les seuils de coupure sont effectivement respectés.

Les analyses aux microscopes ont mis en évidence, de façon concrète, l'existence de la fraction colloïdale. Par ailleurs, il s'avère que le compartiment microbien, vivant ou sous forme de débris, est très présent et peut être un vecteur important dans le transport des éléments traces. De plus, on a pu percevoir le caractère polymorphe des structures colloïdales ce qui n'est pas sans incidence sur les techniques d'isolement, et l'ensemble des techniques d'imagerie ont pu illustrer la dimension fractale des structures colloïdales déjà évoquée par [Zhang et Buffle \[1996\]](#) ainsi que [Mylon et coll. \[2004\]](#). Enfin, le MET a permis de caractériser des formes organiques ou minérales liées à des éléments traces.

5.4.3 Spectroscopie

La microscopie, permet d'avoir des images et donne des renseignements essentiellement sur les structures minérales. Par ailleurs, les sondes EDS ne peuvent fournir d'information sur les éléments de faibles numéros atomiques ce qui élimine le carbone et donc la matière organique. Or, d'après les niveaux de COT mesurés dans nos éluats, il semble que les substances organiques soient prépondérantes et il apparaît alors nécessaire d'obtenir des informations à leur sujet. La spectrométrie dans le domaine de l'ultraviolet et du visible permet d'identifier la présence de substances humiques et fulviques. La spectroscopie de photo-électron X rend possible la détection de tous les éléments hormis l'hydrogène et l'hélium, ce qui assure d'obtenir des informations sur le carbone et l'azote, éléments fondamentaux des espèces organiques d'origine biologique.

5.4.3.1 UV-Visible-IRTF

Les différentes fractions de l'éluat de la colonne GC3 ont été passées au spectromètre UV-Visible afin de caractériser les groupes fonctionnels susceptibles d'être présents dans la solution. L'analyse en IRTF sur des échantillons liquides est très délicate. L'eau et la silice absorbent fortement, il faut donc extraire les composés pour pouvoir les analyser. Les techniques d'extraction, complexes à mettre en œuvre, ont été abandonnées dans cette étude.

Les résultats des mesures d'absorbance dans l'UV sont fournies dans le tableau 5.7.

TABLEAU 5.7 – Absorbance à 254, 465 et 665 nm dans les filtrats et rétentats.

Échantillon (filtrat)	Absorbance (Au)			Échantillon (rétentat)	Absorbance (Au)		
	254 nm	465 nm	665 nm		254 nm	465 nm	665 nm
< 8 μm	4,62	0,35	0,85	8 < éch < Brut	5,72	0,59	0,20
< 1,2 μm	4,65	0,35	0,08	1,2 μm < éch < 8 μm	4,68	0,49	0,19
< 0,22 μm	2,12	0,09	0	0,22 μm < éch < 1,2 μm	21,15	1,49	0,18
< 0,05 μm	1,69	0,06	0	0,05 μm < éch < 0,22 μm	3,01	0,16	0
< 100 kDa	1,41	0,05	0	100 kDa < éch < 0,05 μm	2,61	0,17	0
< 30 kDa	0,83	0,01	0	30 kDa < éch < 100 kDa	2,79	0,19	0,15
< 5 kDa	0,33	0,01	0	5 kDa < éch < 30 kDa	2,67	0,12	0

L'absorbance à 254 nm traduit la présence de composés aromatiques. Il s'avère que pour les filtrats, l'analyse de la corrélation entre la valeur de l'absorbance et la concentration en COT est parfaite avec un coefficient de corrélation de 0,996 (TAB. 5.8). Ainsi, il semble que l'éluat soit largement constitué de composés aromatiques et ce dans toutes les fractions.

TABLEAU 5.8 – Relation entre concentration en COT et absorbance à 254 nm dans les filtrats et rétentats.

Filtrat	COT (mg.L ⁻¹)	Aborb. (Au)	Rétentat	COT (mg.L ⁻¹)	Aborb. (Au)
< 8 μm	91,0	4,6	8 < éch < Brut	105,8	5,7
< 1,2 μm	90,4	4,6	1,2 μm < éch < 8 μm	91,5	4,7
< 0,22 μm	44,7	2,1	0,22 μm < éch < 1,2 μm	381,3	21,2
< 0,05 μm	37,6	1,7	0,05 μm < éch < 0,22 μm	60,9	3,0
100 kDa	26,7	1,4	0,05 μm < éch < 100 kDa	50,5	2,6
< 30 kDa	17,7	0,8	30 kDa < éch < 100 kDa	54,8	2,8
< 5 kDa	6,1	0,3	5 kDa < éch < 30 kDa	40,5	2,7
Corrélation	COT = 19,86 × Ab. R ² = 0,996		Corrélation	COT = 18,16 × Ab. R ² = 0,998	

La mesure de l'absorbance à 665 nm dans le filtrat n'est significative que dans les fractions inférieures à 8 et 1,2 μm , au-delà la mesure est nulle. Le rapport des absorbances à 465 et 665 nm pour ces deux cas montre une présence d'acides humiques et plus particulièrement dans l'inférieure à 1,2 μm (FIG. 5.36(b)).

Dans les rétentats, l'analyse de la corrélation entre la valeur de l'absorbance à 254 nm et la concentration en COT est excellente avec un coefficient de cor-

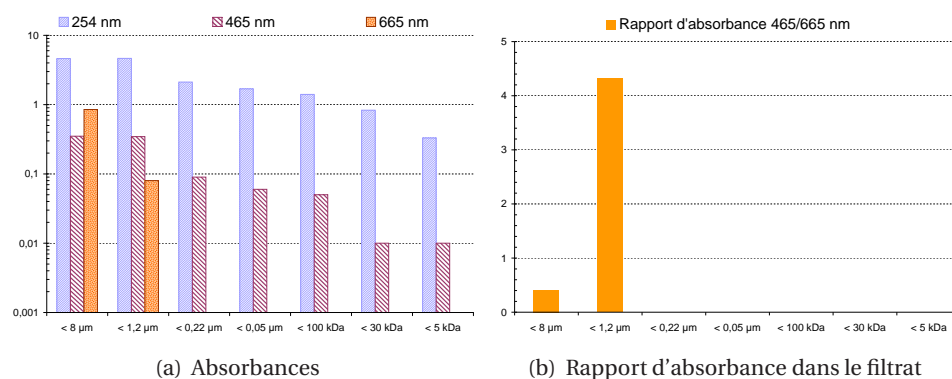


FIGURE 5.36 – Absorbances des différentes fractions du filtrat.

relation de 0,998 (TAB. 5.8). Ainsi, il semble que les réténats soient également fortement constitués de composés aromatiques.

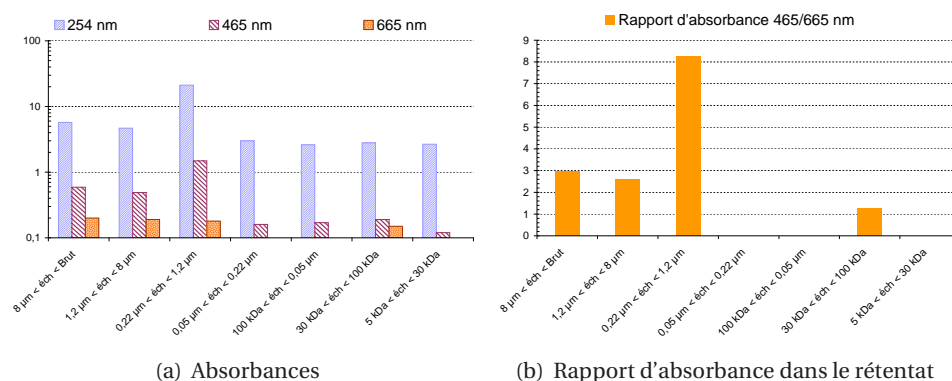


FIGURE 5.37 – Rapport d'absorbances dans les fractions du rétentat.

La mesure de l'absorbance à 665 nm est cette fois possible dans la moitié des réténats (FIG. 5.37(a)). Le rapport des absorbances à 465 et 665 nm montre une présence d'acides humiques sauf dans le rétentat de la membrane à $0,22 \mu\text{m}$ où les acides fulviques sont prédominants.

La complexité de la matrice, notamment le caractère mixte de la pollution à la fois organique (Hc, HAPs) [Durand, 2003] et métallique [Delmas-Gadras, 2000; Legret et coll., 1995], nous a conduit à explorer le rôle des bio-métabolites issus de la dégradation des HAPs [Dupouiron, 2005]. La figure 5.38(b) présente l'absorbance, à différentes concentrations, d'un mélange équimolaire de l'acide 1 – hydroxy – 2 – naphtoiique (HNA) et de l'acide 1 – naphtoiique (NA). Ces deux espèces ont été choisies pour leur présence connue dans les sols pollués. En effet, HNA est considéré comme étant le métabolite majeur du phénanthrène [Cavanagh et coll., 1998; Dictor et coll., 2003; Wischmann et coll., 1996], Weigand

et coll. [2002] montrant également une filiation avec l'antracène. La présence d'acides naphthoïques, notamment NA parmi les principaux produits de dégradation du naphthalène, a été mise en évidence par les travaux de Zhang et coll. [2000] et Meckenstock et coll. [2004]. Le naphthalène et le phénanthrène ne sont pas les HAPs les plus concentrés dans le sédiment mais leurs bio-métabolites sont commercialisés ce qui en facilite l'usage. HNA et NA sont de poids moléculaires respectifs de 188,18 Da et 172,18 Da, c'est-à-dire considérés comme dissous pour notre étude.

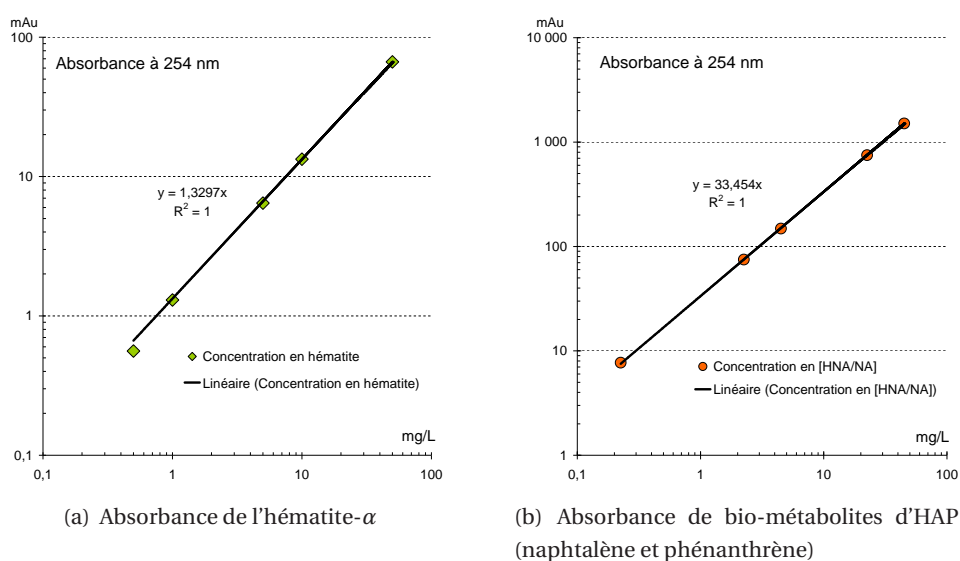


FIGURE 5.38 – Absorbances de deux substances colloïdales ou dissoutes potentiellement présentes dans l'éluat.

La figure 5.38(a) présente l'absorbance, à différentes concentrations, de l' α -hématite, oxyde de fer qui est susceptible de complexer plus de 90 % du plomb lorsque le pH dépasse 7, ce qui est le cas ici.

Il s'agit ici de préciser l'information contenue dans la mesure de l'absorbance à 254 nm.

La figure 5.38 indique que, pour les cas considérés, il existe une relation parfaitement linéaire entre la concentration de l'espèce et l'absorbance à 254 nm. Pour autant, on constate ici que le mélange organique possède un pouvoir absorbant 25 fois plus important ! Ainsi, les colloïdes minéraux sont « masqués » par les composés organiques.

Une piste de réflexion serait de procéder à une étude plus complète de la matière organique dissoute ou colloïdale présente dans l'éluat, en recherchant les biométabolites issus de la dégradations des espèces organiques identifiées dans le sédiment (HAP, lipides, humine, substances humiques).

Cette analyse confirme la très bonne corrélation entre l'absorbance à 254 nm et la concentration en COT dans la solution.

Par ailleurs, la présence d'acides humiques et fulviques est mise en évidence. Néanmoins, les acides fulviques sont réputés être de poids moléculaire plus faible que les acides humiques, avec un seuil de coupure autour de 5 kDa, et c'est l'inverse que l'on observe ici.

L'importance de la coupure 0,22 μm laisse penser que le rôle joué par les bactéries est à étudier avec plus de précision.

5.4.3.2 Analyse de l'éluat par spectroscopie de photoélectrons X (XPS, ESCA)

L'analyse a été faite à partir d'une suspension colloïdale provenant de l'éluat de la colonne GC2 ayant subi un choc de salinité. La solution a été déposée sur une plaque d'aluminium et évaporée à l'air, dans une boîte de Pétri afin d'éviter d'éventuelles pollutions.

Le seul contact avec l'air peut entraîner une modification des propriétés de surface même en quelques heures. La solution consiste à effectuer une érosion ionique sur quelques angströms. Cependant, cette opération est longue. Les résultats obtenus après le spectre large étant satisfaisants, il n'a pas été jugé utile de procéder à cette opération. Le spectre général, laisse apparaître les éléments

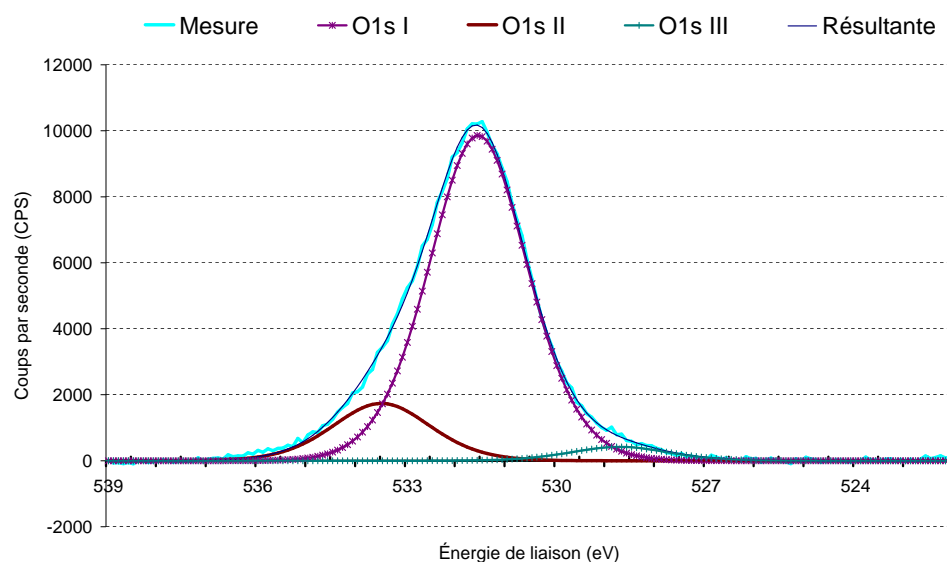


FIGURE 5.39 – Spectre brut et décomposé de l'oxygène.

les plus abondants : l'oxygène (FIG. 5.39) et le carbone (FIG. 5.40). On recherche les éléments susceptibles d'être présents par un spectre de zone. Les éléments

identifiés sont : Na, F, O, N, C, et Ca. On trouvera les spectres concernant ces éléments en annexe § C.3.2.

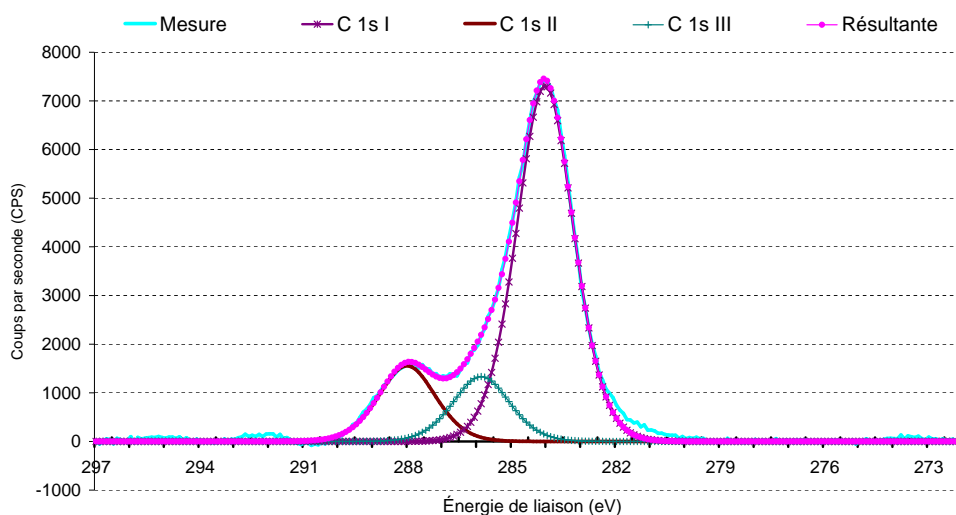


FIGURE 5.40 – Spectre brut et décomposé du carbone.

Les résultats fournis dans le tableau 5.9 donnent des éléments de caractérisation des structures présentes dans l'éluat. On peut regrouper les résultats en 4 grandes familles :

Organique Une première approche montre une constitution assez organique de l'éluat avec un rôle important du carbone (carbone hydrogéné amorphe, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}-)_n$) et de l'azote (groupe amine $-\text{NH}_2$, oxyde d'azote) ;

Mixte On trouve également des structures mixtes avec une armature minérale ($\text{Al}(\text{OH})_3$) mêlée à du carbone ;

Minérale Il s'agit de silicate de calcium ($3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$), de boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et d'oxyde de fer (FeO). On a enfin identifié le nickel dans un édifice composé de calcium et d'oxygène ;

Cristal ionique L'analyse nécessite un vide poussé qui déshydrate la solution engendrant la précipitation de certaines espèces. On peut classer dans cette catégorie CuF_2 et ZnF_2 . Le cuivre et le zinc devaient certainement se trouver sous forme libre dans la solution.

L'analyse en XPS, est d'abord qualitative, mais va dans le sens des résultats obtenus avec les autres techniques d'analyses. Elle confirme le rôle majeur de la fraction organique sous forme de macromolécules issues de l'activité biologique (fonction amine) tout en mettant en évidence la présence de colloïdes minéraux d'oxydes de fer et d'aluminium.

TABLEAU 5.9 – Structures élémentaires potentiellement constitutives de la surface des particules de l'éluat de colonne.

Éléments	Position du pic	Type de liaison	Type de structure	Références
C	284,46	C 1s	Carbone hydrogéné amorphe	[Lascovich et coll., 1991]
C	288,44	C 1s	Carbone dans Al(OH) ₃	[Liao et coll., 1993]
C	286,3	C 1s	C=O	[Bichler et coll., 1996]
C	281,88	C 1s	« Pic » trop évasé	
Ca	346,9	Ca 2p ^{3/2}	3CaO, 2SiO ₂ , Wollastonite (Ca silicate), CaCO ₃	[Barr, 1991; Briggs et Seah, 1993; Kanedo et Suginothara, 1977; Wagner et coll., 1979]
Ca	350,51	Ca 2p ^{1/2}	CaO/Ca _{0,166} Ni _{0,833}	[Selvam et coll., 1989]
Ca	344,07	Ca 2p ^{3/2}	Pic très évasé d'amplitude négligeable	
F	684,07	F 1s	CuF ₂ , NaF, ZnF ₂	[Fujita et coll., 1996; Wagner et coll., 1979; Wang et Zhang, 1996]
F	686,82	F 1s	« Pic » peu intense et statistique médiocre	
Fe	709,82	Fe 2p ^{3/2}	FeO	[Barr, 1978]
N	399,37	N 1s	-NH ₂	[Mink et coll., 1988]
N	397,46	N 1s	NSi ₃	[Mink et coll., 1988]
N	401,28	N 1s	Azote sous forme oxydé	[Poleunis et coll., 1995]
Na	1071,12	Na 1s	NaOOCH, Na ₂ SO ₄ , NaF, NaCl	[Wagner et coll., 1979]
Na	1069,31	Na 1s	Pas de structure connue	
O	531,28	O 1s	Al ₂ O ₃ , AlO(OH) Boehmite	[Leinen et coll., 1993; Sherwood et Thomas, 1992]
O	533,22	O 1s	(-CH ₂ CH ₂ OC(O)C ₆ H ₄ C(O)O-)n	
O	528,44	O 1s	Pas de structure clairement identifiée	[Beamson et Briggs, 1992]

Grâce au protocole de filtration mis en place § 3.3.5.1 nous avons pu déterminer la répartition des éléments dans les différentes fractions « granulométrique ». Cependant, nous avons cherché à le confronter à d'autres techniques pour confirmer ou infirmer nos résultats. La FFF-ICP-MS permet, à la fois de séparer les espèces selon leur taille et, d'en faire l'analyse chimique. Le MALLS fournit une mesure du diamètre équivalent des particules entre 0,6 nm et 6 μm . Ces deux techniques permettent d'affiner notre connaissance physico-chimique de l'éluat.

5.4.4 Séparation et analyse par FFF-ICP-MS

L'échantillon analysé est l'éluat brut de la colonne GC3, il a été traité en haute et basse rétention avec des caractéristiques différentes définies au § 3.3.5.2. Cette technique permet de séparer les espèces colloïdales en fonction de leurs rayons hydrodynamiques. Les particules ayant le rayon le plus faible sont le moins retenues et donc éluées en premier.

La théorie FFF permet de définir le diamètre hydrodynamique équivalent par la formule suivante [Gimbert et coll., 2003] :

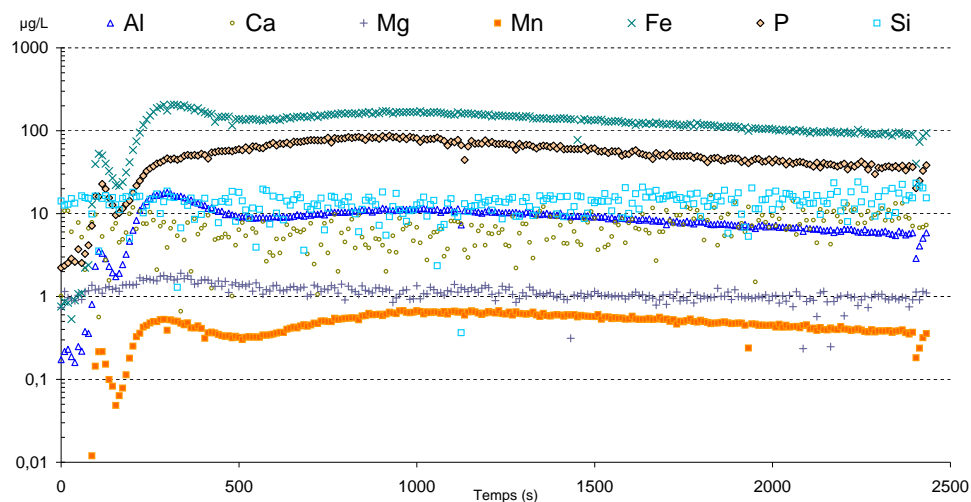
$$d = \frac{\pi\eta\omega^2 t_r V_c}{2k_b T \dot{V}} \quad (5.1)$$

avec

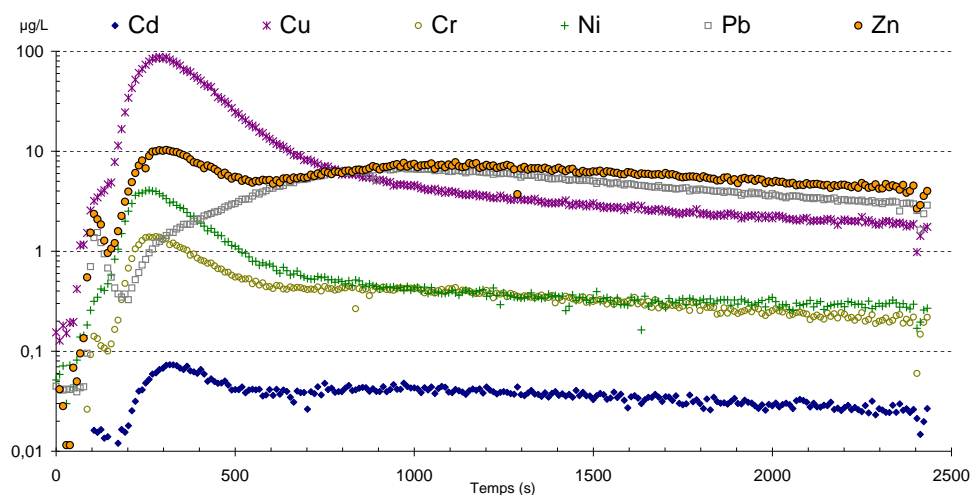
- η , la viscosité du fluide porteur (Pa.s) ;
- ω , la largeur du capillaire (m) ;
- t_r , le temps de rétention (s) ;
- V_c , débit volumique du flux perpendiculaire ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- \dot{V} , débit volumique du flux dans le capillaire ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

5.4.4.1 Haute rétention

Pour le premier cas, en haute rétention, le flux principal est de 0,5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et le flux radial de 3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Dans ce cas de figure, de très petits colloïdes sont séparés et on peut clairement observer deux modes (FIG. 5.41). Cependant d'après la théorie FFF, seuls les colloïdes autour de 25 nm sont élués dans un délai raisonnable, pour ces conditions expérimentales. Les pics sont très légèrement décalés et on trouve en premier le nickel et le chrome puis un second groupe constitué du cuivre, du zinc et du cadmium. Le plomb n'est pas présent dans le pic ce qui confirme le caractère plutôt particulière de cet élément.



(a) Éléments majeurs



(b) Éléments traces

FIGURE 5.41 – Répartition des éléments séparés en FFF haute rétention.

5.4.4.2 Basse rétention

Le second cas, en basse rétention, a été réalisé pour déterminer si l'échantillon présentait de plus grandes particules. Le flux principal est alors de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le flux radial de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans cette configuration, les très petites particules colloïdales ne sont pas séparées du pic principal. De plus, les deux fractions identifiées en haute rétention ne sont pas séparées l'une de l'autre (FIG. 5.42). Cependant, il faut noter que la surface totale du pic est plus importante qu'en haute rétention ce qui signifie que l'ensemble des particules présentes dans la solution n'ont pas été éluées en haute rétention. Ainsi on peut

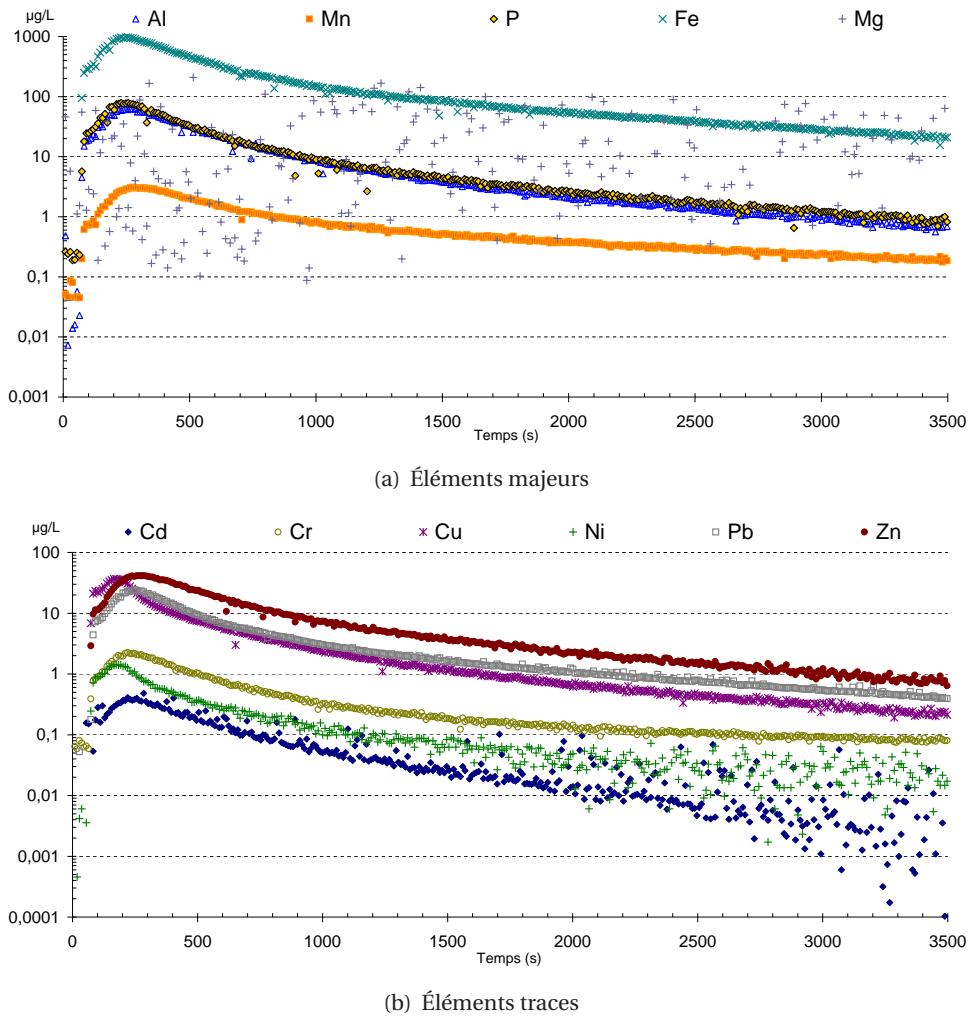


FIGURE 5.42 – Répartition des éléments séparés en FFF basse rétention.

supposer l'existence de plusieurs phases dont l'une est centrée autour de 25 nm.

5.4.5 Analyse en corrélation de photons et potentiel zêta

Le NanoS[®] permet d'accéder aussi bien à la taille qu'au potentiel ζ des particules. Le potentiel fournit une mesure indirecte du potentiel de surface qui permet de prédire la réactivité et la stabilité de la suspension colloïdale.

5.4.5.1 Distribution granulométrique

Cette analyse a été menée sur l'éluat brut de la colonne GC3, filtré à 0,22 μm , afin d'obtenir la distribution des particules colloïdales, les mesures au granulo-

mètre laser étant insuffisantes.

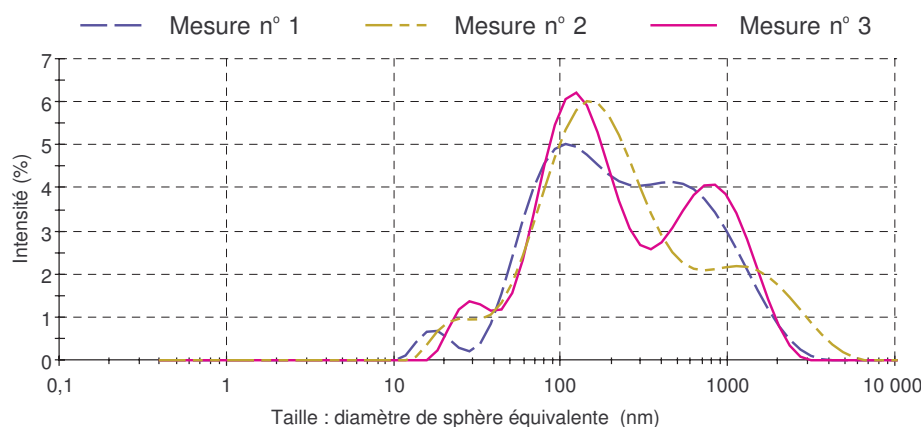


FIGURE 5.43 – Répartition granulométrique des particules colloïdales dans l'éluat.

Ces mesures (FIG. 5.43) ont été réalisées par la société Malvern[®] sur la solution fournie sans aucune préparation, le dispersant étant l'eau de constante diélectrique 78,55. L'appareil utilisé est le Zêtasizer Nano ZS qui permet une détermination de la taille des particules entre 0,6 nm et 6 μm en équivalent sphère. L'échantillon n'a cependant pas pu être analysé dans un délai approprié en raison des temps d'acheminement. Les résultats sont donc à prendre avec précaution puisque la formation d'agrégat est possible [Stoll et Buffle, 1996].

On constate dans un premier temps que la répétabilité des mesures est peu satisfaisante (FIG. 5.43). On peut néanmoins déceler trois modes :

1. Autour de 1000 nm, d'amplitude 300 nm, représentant environ 30 % des particules ;
2. Autour de 150 nm, d'amplitude 100 nm, représentant environ 60 % des particules ;
3. Autour de 20 nm, d'amplitude 40 nm, représentant environ 10 % des particules.

Cette répartition est en accord avec celle obtenue par séparation physique en cellule Amicon[®] et FFE.

On peut supposer que la première partie est constituée d'oxydes métalliques, la seconde des acides organiques et la dernière de complexes de grandes tailles et de substances organiques de petites tailles.

5.4.5.2 Potentiel zêta

Le potentiel zêta est une mesure indirecte de la stabilité de la suspension colloïdale. L'ensemble sera d'autant plus stable que les particules auront un potentiel élevé (en module). En effet, elles auront alors tendance à se repousser mutuellement ce qui ne favorise pas la floculation (cf. § 2.2.4.2.1). Par ailleurs, si le potentiel est négatif, ce qui est le cas dans notre étude, les particules seront en mesure d'adsorber les ions libres en solution et notamment les éléments métalliques labiles ou complexés dans des édifices simples.

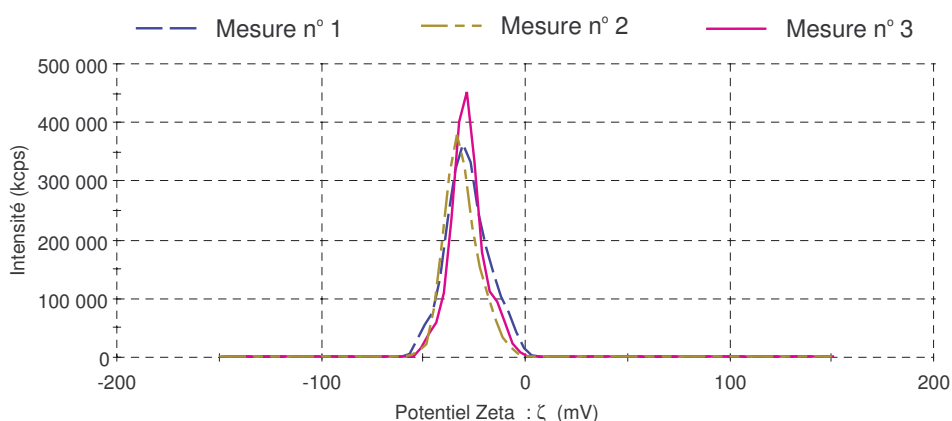


FIGURE 5.44 – Potentiel zêta des particules colloïdales dans l'éluat.

Ces mesures (FIG. 5.44) ont été réalisées par la société Malvern[®] avec le Zêta-sizer Nano ZS qui, en plus de la détermination de la taille des particules, permet d'accéder au potentiel zêta par effet Doppler.

On obtient ici une bonne répétabilité des mesures et une valeur moyenne du potentiel de -31 mV.

Ces résultats définissent des courbes d'interaction particulière dans l'éluat (FIG. 5.45) en s'appuyant sur la théorie DLVO présentée au § 2.3.2.1 et même si elle ne permet pas une approche complète [Grasso et coll., 2002], on constate que la phase de saturation avec une solution de NaCl à 0,08 M ne déstabilise pas les colloïdes présents dans la matrice du sédiment (courbe rouge, $\varphi_{\text{tot}}(I)$ en bas sur la figure 5.45). Le changement de salinité va lui, en revanche, permettre le passage dans le fluide des colloïdes qui ensuite seront stables dans l'éluat puisque la courbe rose ($\varphi_{\text{tot}}(I')$, en haut sur la figure 5.45) ne présente pas de minimum local.

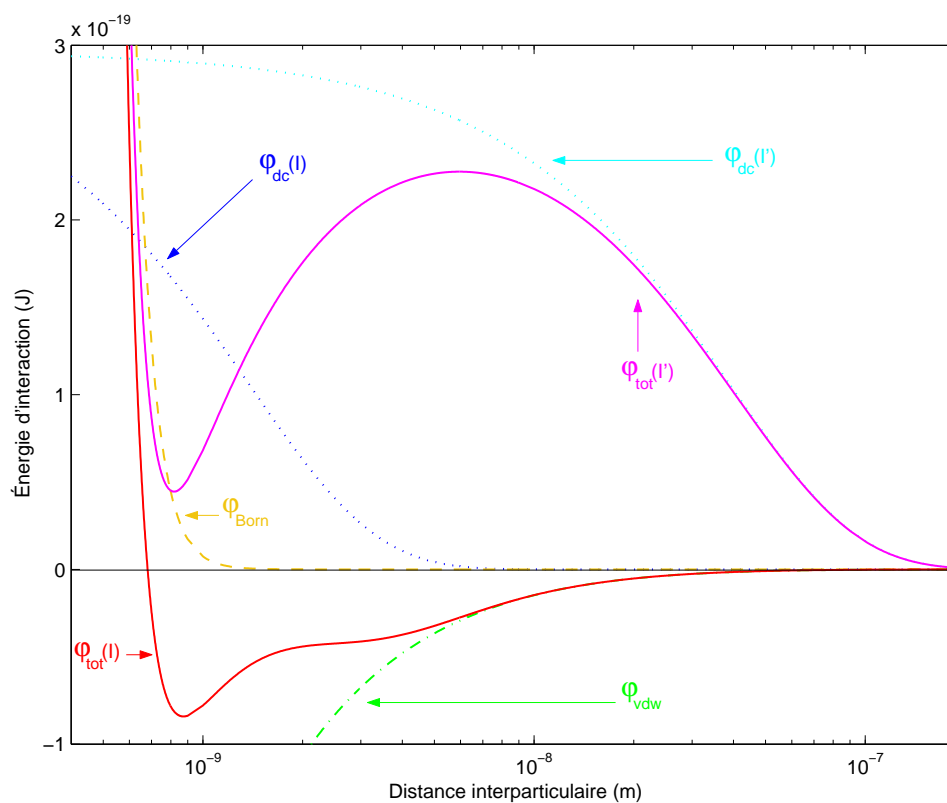


FIGURE 5.45 – Représentation du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire : pour $\psi_{0c} = \psi_{0g} = -31$ mV ; $a_g = a_c = 100$ nm ; $I = 8 \times 10^{-2}$ M et $I' = 1 \times 10^{-4}$ M.

5.4.6 Conclusion

L'essentiel :

Cette partie avait pour objectif de caractériser la solution issue du lessivage d'une colonne de sédiment d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales.

Les cascades de filtration et les analyses effectuées sur les éluats de colonnes ont permis d'identifier les espèces ayant plutôt un comportement dissous, colloïdal ou particulaire. Les espèces sous forme plutôt colloïdale (5 kDa – 1,2 μm) sont l'aluminium, le fer, le manganèse, le cadmium, le chrome, le cuivre et le zinc. Ces éléments sont associés à des structures majoritairement organiques, probablement d'origine biologique, ou, minérales d'oxydes de fer et d'aluminium, ayant une taille de l'ordre de 25 à 150 nm.

Les mesures du potentiel ζ montrent que les solutions sont théoriquement stables et peuvent donc véhiculer les polluants sur de longues distances.

5.5 Conclusion du chapitre

L'essentiel :

L'objet de ce chapitre était de reproduire sur des colonnes de laboratoire, en condition contrôlées, les sollicitations que peuvent subir les sédiments en place sur le terrain et d'estimer leur influence sur le relargage d'éléments traces sous forme colloïdale.

Nous avons choisi de simuler l'influence des périodes de salage routier par l'intermédiaire d'un choc de salinité et les périodes de « hautes-basses » eaux par une alternance d'arrêts-reprises du débit.

Les résultats montrent que les dynamiques sont différentes et ces deux perturbations engendrent des comportements propres selon les espèces :

Choc de force ionique *Séquence de mobilité*

$$Cd \ll Fe \approx Zn \ll Cu \approx COT < Al \ll Cr < Pb$$

Arrêt-reprise du flux *Séquence de mobilité*

$$Al \approx Pb < Cr < Cd \ll Ca \approx K \approx Mg \approx Mn \approx Si \approx Zn < Cu \approx Ni \approx Fe < COT$$

Ces deux séquences sont presque opposées.

Les expériences menées sur la caractérisation colloïdale de l'éluat ont montré le rôle significatif joué par cette phase pour Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu et Zn.

En outre, il s'avère que les phases colloïdales, d'une « taille » d'environ 25 et 150 nm, sont ici à dominante organique même si des phases minérales amorphes ou cristallines ont pu être mises en évidence.

Les considérations de mobilité électrophorétique, en s'appuyant sur les principes de la théorie DLVO, nous amènent à conclure que la solution colloïdale est stable, potentiellement capable de véhiculer des pollutions métalliques sur des distances importantes.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce dernier chapitre conclusif, il convient, en premier lieu, de rappeler quels étaient nos objectifs au début de ce travail, les moyens mis en oeuvre pour les atteindre et les principaux résultats obtenus.

Cette synthèse nous permettra de proposer des recommandations méthodologiques et d'exposer les pistes de réflexion qui, à la suite de ce travail, sont à explorer.

— *Il semble que la perfection soit atteinte non quand il n'y a plus rien à ajouter, mais quand il n'y a plus rien à retrancher.* —
Antoine de Saint-Exupéry, Terre des hommes, 1939.

Contenu

6.1 Rappels des objectifs et principaux résultats	206
6.1.1 Objectifs	206
6.1.2 Moyens mis en oeuvre	207
6.1.3 Résultats	207
6.2 Recommandations méthodologiques relatives à ce travail . .	208
6.3 Développement et perspectives	209
6.3.1 Développement	209
6.3.2 Perspectives	210

6.1 Rappels des objectifs et principaux résultats

6.1.1 Objectifs

L'objectif principal du travail était de préciser le rôle joué par la fraction colloïdale dans le transfert d'éléments traces métalliques dans les bassins d'infiltration des eaux pluviales en milieu routier.

Pour cela nous avons opéré à deux échelles :

Observatoire il nous est apparu intéressant, disposant d'un site opérationnel, de développer un système de mesures et de prélèvements *in situ* et ce pour deux principales raisons :

- peu d'études ont été réalisées dans ces conditions, ce qui fait de cette démarche, un projet original ;
- dans la recherche de pratiques opérationnelles de gestion de ces bassins, on ne peut s'éloigner du terrain et, au vu de la complexité de la question, il semble indispensable de procéder de manière globale.

La mise au point de ce système expérimental dépasse le cadre de cette thèse puisqu'il sera amené à fonctionner plusieurs années encore, afin de permettre la collecte de données, indispensable à une formulation correcte de conclusions.

Dans cette étude, il s'agissait de quantifier le rôle de la fraction colloïdale le long de la chaîne d'infiltration, c'est à dire depuis la route (eau de ruissellement), via les eaux de surface jusqu'aux eaux souterraines (eau d'infiltration).

Laboratoire l'enjeu était ici de qualifier, au regard des éléments traces, le rôle de la fraction colloïdale extraite d'un sédiment remanié, issu de l'assainissement routier, soumis à deux types de sollicitations physico-chimiques : la variation de la force ionique de la solution éluante et l'alternance de cycles arrêt-reprise du débit simulant des situations rencontrées sur le terrain. L'intérêt de travailler sur des colonnes de laboratoire est de pouvoir contrôler certains paramètres et reproduire les expériences, ce que ne permettent pas les opérations de terrain.

6.1.2 Moyens mis en œuvre

Pour répondre à ces questions, nous avons équipé un site, réel¹ et actif, d'un réseau de capteurs afin de pouvoir prélever les différents types d'eaux séjournant dans le bassin et de préciser les conditions d'écoulement (infiltration). Dans un premier temps, nous avons réalisé une cartographie des eaux du bassin² en s'appuyant sur une trentaine de mesures, malheureusement pas toujours homogènes en raison de pluies capricieuses, afin de dégrossir le problème en procédant à une séparation classique à 0,45 μm . À l'aide d'un système d'ultrafiltration nous avons cherché à séparer la fraction colloïdale afin de déterminer à quelle phase les différents polluants métalliques pouvaient être reliés. Si les outils de mesure employés (ICP-AES, SAA) sont bien adaptés pour la quantification des éléments traces (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) il semble que pour le fer, l'aluminium et le manganèse, les limites de quantification (ICP-AES) ne soient pas suffisamment faibles. Il est possible que nous ayons subi une perte d'information.

Parallèlement, nous avons effectué deux types d'expérience en laboratoire, l'une visant à caractériser le rôle des cycles d'arrêt-reprise du débit sur la mobilisation d'éléments traces, et une autre cherchant à caractériser le rôle de la variation de force ionique sur la mobilisation d'éléments traces sous forme colloïdale. Cette deuxième série d'expériences permet de mobiliser des quantités plus importantes de polluant et c'est ce type d'éluat qui a été choisi afin d'être mieux étudié. Pour cela, nous avons fractionné l'éluat par ultrafiltration et analysé chaque fraction en utilisant des moyens spectroscopiques (Ultraviolet-Visible-Infrarouge, XPS) et microscopique (MEB, MEBE, MET) qui se sont avérés dans leur ensemble adaptés.

6.1.3 Résultats

À l'issue de cette étude, certains points ont pu être éclaircis concernant les eaux circulant de la route vers l'aquifère. Quel que soit le type d'eau, la fraction colloïdale n'a pas pu être clairement mise en évidence, à cause d'une forte variabilité d'une mesure à l'autre, d'autant plus que tous les paramètres n'ont pas été accessibles pour des raisons de moyens et de limites de quantification (Al, Fe, Fe, COT). On peut toutefois noter que le cuivre semble présenter un caractère colloïdal dans tous les cas entre 4 et 59 % de la concentration totale. Les eaux de ruissellement présentent une charge particulière plus forte que pour les eaux de surface et interstitielle qui sont assez proches où, schématiquement, les élé-

1. Par opposition aux sites expérimentaux qui sont construits *ad hoc*.

2. On regroupe ici les trois types d'eau.

ments traces se répartissent équitablement entre la phase dissoute et la phase particulaire (TAB. 4.1).

Ces constatations nous ont permis de mettre au point une méthodologie de prélèvement et de séparation permettant d'approfondir nos observations (cf. § 4.1.3) en rendant possible la collecte de données plus nombreuses et plus fiables.

Par ailleurs, les expériences conduites au laboratoire ont montré que soumis à une chute de la force ionique, l'éluat s'enrichit de composés organiques accompagnés de cuivre, plomb et aluminium principalement. L'alternance de cycles d'arrêt-reprise du débit entraîne en priorité une mobilisation de composés organiques ainsi que de cuivre, nickel et zinc. La comparaison des concentrations en éléments traces dans les eaux interstitielles et dans les éluats de colonne nous montrent que le zinc y est présent en quantité similaire alors que les concentrations de cuivre et de plomb sont 10 à 20 fois plus fortes.

La caractérisation colloïdale de l'éluat de colonne a indiqué la présence de structures biologiques comme des fragments de bactéries, des champignons mais aussi l'association du cuivre avec des silicates ou avec de la matière organique, du plomb avec des silicates et du zinc avec des oxydes de fer et de manganèse dans des gammes de tailles allant de 25 à 150 nm.

Cette étude a permis de mettre en avant le rôle majeur de la fraction colloïdale dans le transfert de polluants métalliques en milieu routier, principalement au niveau du sédiment, même si certains points sont encore à approfondir. Il s'avère que la matrice poreuse, très organique et active semble avoir une incidence importante sur la spéciation des éléments traces et sur leur état colloïdal.

6.2 Recommandations méthodologiques relatives à ce travail

Durant cette étude nous avons dû mettre en place des méthodologies en adaptant des systèmes existants.

Le système d'instrumentation *in situ* permet d'avoir un échantillonnage représentatif des différents types d'eau, mais leur quantité et leur répartition sont tributaires d'intempéries aléatoires. Seule une longue période d'étude permet de s'affranchir de cette difficulté.

Comme l'ont pointé plusieurs auteurs, la rapidité du traitement des solutions est impérative pour rester dans les conditions d'équilibre du milieu d'où

sont issues ces solutions. Ce n'est parfois pas toujours possible car il existe des délais pour effectuer les analyses, bien que l'addition de bactéricide comme NaN_3 aide à stabiliser le mélange. La réduction et la simplification des protocoles sont en outre une solution, d'autant que la multiplication des seuils de coupure peut engendrer plus d'erreurs qu'elle n'apporte d'information.

Les analyses au MEBE, permettent d'avoir une représentation en trois dimensions des structures colloïdales dans leur environnement presque naturel et le MET permet d'avoir accès à des structures encore plus fines. L'utilisation de sonde EDS permet d'obtenir une qualification des espèces présentes, la DEAS fournissant une identification minéralogique des structures cristallines, ponctuellement. L'utilisation de la DRX sur les filtres permettrait également d'avoir une caractérisation plus globale.

La mise en œuvre plus systématique de ces outils tant sur les eaux que sur les éluats de colonne permettra d'affiner les tendances exposées dans ce travail.

6.3 Développement et perspectives

6.3.1 Développement

Pour ce qui concerne la partie inorganique des particules colloïdales, des analyses en EXAFs semblent être une voie complémentaire prometteuse pour en faire l'étude et définir la spéciation des éléments traces. Cependant pour ces solutions complexes, il convient d'étudier plus en avant la matière organique.

Le sédiment présente une pollution mixte, à la fois organique et métallique, c'est une des raisons de sa spécificité. Le grand nombre de bactéries présentes prouve une forte activité biologique de dégradation de la matière organique et ces produits connus pour leurs propriétés complexantes méritent d'être étudiés afin de déterminer leur rôle dans le transfert colloïdal.

La caractérisation de la matière organique colloïdale est ici un enjeu majeur. La dialyse est une méthode d'isolement et des outils comme la résonance magnétique nucléaire (RMN^{13}C), la chromatographie par perméation sur gel, l'IRTF et la spectroscopie d'absorption des rayons X permettent de définir les propriétés physiques, fonctionnelles et complexantes du matériau [Grimal, 2003].

Finalement, l'utilisation de la FFF, couplée à du MET et un ICP-MS, permet d'effectuer une séparation « granulométrique » et d'obtenir les concentrations

de chaque élément (quantitatif) ainsi qu'une photographie de la structure susceptible de l'accueillir (qualitatif) [Baalousha et coll., 2005].

6.3.2 Perspectives

Le problème que nous avons ici abordé ne concerne que des situations où la matrice est saturée. Or, la plupart du temps, les bassins de ce type s'assèchent plus ou moins entre deux averses et les mécanismes de transfert en condition non saturée mériteraient également d'être explorés. Le rôle des fractures et autres chemins préférentiels n'a pas été abordé ici, mais leur importance est connue dans le cas du transport de radiocolloïdes.

Un point important est de déterminer si les tendances, ici mises à jour, sont généralisables à des situations proches. L'absence de comparaisons possibles est un des points faibles de l'étude. Néanmoins le travail méthodologique acquis ici permettra aisément de traiter plusieurs cas de front, afin d'obtenir des renseignements complémentaires et de s'engager sur la voie de la modélisation qui aujourd'hui, sur ce type de milieu, fait défaut [McCarthy et McKay, 2004].

Enfin, il conviendrait de replacer ce travail dans la perspective évoquée au début de ce document. Il s'agit de définir des pratiques de gestion limitant l'impact des infrastructures de transport sur les rejets de polluants dans l'environnement. Les quantités mises en jeu restent faibles, et concernant les éléments traces, au regard des limites du SEQ-EAU, les eaux ne sont pas de très mauvaise qualité.

L'idéal serait de pouvoir fixer l'ensemble des polluants dans les bassins afin de ne pas diffuser la pollution sur des étendues qui la rendent faible mais impossible à traiter. D'après nos résultats, maintenir une lame d'eau légèrement salée dans les bassins limiterait l'effet des arrêts-reprises de l'infiltration et également la mobilisation des colloïdes sensibles au changement de force ionique.

— Fin —

Liste des figures

1.1	Formation de la charge polluante des eaux de ruissellement.	6
2.2	Origine des colloïdes dans la solution du sol	22
2.1	Taille relative de quelques matériaux et particules	23
2.3	Principe de la FFF.	28
2.4	Complexes de sphère interne et externe.	31
2.5	Distribution des charges et du potentiel autour d'une particule chargée	34
2.6	Modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame	35
2.7	Principe de l'échange d'ions	37
2.8	Transport colloïdal	38
2.9	Schéma de phases pour le transport colloïdalement facilité de contaminants	39
2.10	Représentation schématique des différentes réactions d'un ion métallique	40
2.11	Théorie DLVO	43
2.12	Influence de la constante de Hamaker.	44
2.13	Influence de la force ionique.	45
2.14	Influence de la taille du colloïde	46
2.15	Influence du potentiel de surface	47

2.16 Mécanismes de filtration-interception.	52
3.1 Le pont de Cheviré.	58
3.2 Vues générales du bassin.	58
3.3 Bassin de Cheviré.	59
3.4 Coupe schématique du site de Cheviré	60
3.5 Mise en place de la sonde.	61
3.6 Profil du prélèvement amont.	61
3.7 Bassin de Cheviré.	62
3.8 Positionnement des instruments de mesure et des prélèvements <i>in situ</i>	64
3.9 Schéma du dispositif de prélèvement.	65
3.10 Système de collecte des eaux interstitielles.	67
3.11 Schéma de principe du circuit.	71
3.12 Profil de la force ionique de la solution injectée.	77
3.13 Profil du débit dans les expériences d'arrêt et reprise de l'écoulement.	78
3.14 Schéma de fractionnement « granulométrique » des solutions.	87
3.15 Cellule Amicon [®]	88
3.16 Dépôt de la solution colloïdale sur la grille (MET)	91
4.1 Cercles de corrélation dans la fraction dissoute	105
4.2 Cercles de corrélation dans la concentration totale	106
4.3 Représentation en fonction des variables explicatives (dissous)	106
4.4 Représentation en fonction des variables explicatives (total)	107
4.5 Concentrations en majeurs dans les fractions d'une eau de ruissellement (été)	110
4.6 Concentrations en métaux dans les fractions d'une eau de ruissellement (été)	110
4.7 Distribution élémentaire dans une eau de ruissellement (été)	112

4.8	Concentrations en majeurs dans les fractions d'une eau de ruissellement (hiver)	113
4.9	Concentrations en métaux dans les fractions d'une eau de ruissellement (hiver)	114
4.10	Distribution élémentaire dans une eau de ruissellement (hiver) . . .	115
4.11	Composition chimique des eaux de surface (fractionnement)	117
4.12	Répartition des éléments dans les différentes fractions (eau de surface)	118
4.13	Concentrations en majeurs dans les fractions d'une eau interstitielle (printemps)	119
4.14	Concentrations en métaux dans les fractions d'une eau interstitielle (printemps)	119
4.15	Répartition des éléments dans les différentes fractions (eau interstitielle, printemps)	120
4.16	Concentrations en majeurs dans les fractions d'une eau interstitielle (été)	121
4.17	Concentrations en métaux dans les fractions d'une eau interstitielle (été)	121
4.18	Répartition des éléments dans les différentes fractions (eau interstitielle, été)	122
4.19	Variation de la hauteur d'eau (fév.-mai 2004)	125
4.20	Répartition granulométrique du sédiment.	127
4.21	pH du sédiment et du sol	128
4.22	Valeur de la conductivité dans le sédiment et le sol.	129
4.23	Matières organiques	130
4.24	Spectre infrarouge du sédiment tamisé à 200 μm	131
4.25	Taux de carbonates dans le sédiment et le sol.	133
4.26	Cercle des corrélations des éléments majeurs dans le sédiment . . .	135
4.27	Cercles de corrélation des éléments majeurs du sédiment en fonction des fractions	136
4.28	Représentation des points de mesure dans le plan factoriel.	136

4.29 Concentrations en éléments traces en fonction du lieu et de la profondeur.	137
4.30 Concentrations en éléments traces en fonction du lieu et de la fraction.	138
4.31 Concentrations en éléments traces dans la couche superficielle . . .	139
4.32 Cercle des corrélations des éléments traces dans le sédiment.	139
4.33 Représentation des points de mesure dans le plan factoriel.	140
4.34 Spectre brut et décomposé de l’oxygène.	143
4.35 Spectre brut et décomposé du carbone.	143
5.1 Courbe de percée du bromure (MC2).	149
5.2 Variation de la densité optique, de la conductivité et du pH, lors d’un choc de salinité (MC4).	151
5.3 Variation de la concentration en COT durant un choc de salinité.	152
5.4 Relation entre concentration en COT et D.O.	153
5.5 Variation de la concentration en éléments majeurs durant un choc de salinité.	154
5.6 Variation de la concentration en éléments traces durant un choc de salinité.	155
5.7 Corrélation entre concentrations en éléments traces et absorbance.	156
5.8 Pourcentage d’élément mobilisé durant le choc de salinité.	157
5.9 Arrêt-reprise du flux, arrêt constant, variation des signaux de D.O., pH et conductivité (colonne MC3)	160
5.10 Arrêt-reprise du flux, arrêt constant, variation des concentrations de Cu, Pb, Zn et COT (colonne MC3)	161
5.11 Arrêt-reprise du flux, arrêt variable, variation des signaux de D.O., pH et conductivité, en fonction du temps (colonne MC5)	162
5.12 Arrêt-reprise du flux, arrêt variable, variation des signaux de D.O., pH et conductivité, en fonction du volume (colonne MC5)	163
5.13 Arrêt-reprise du flux, arrêt variable, variation des signaux de D.O., pH et conductivité (colonne GC3)	164

5.14 Arrêt-reprise du flux, arrêt variable, variation des éléments majeurs (colonne GC3)	165
5.15 Arrêt-reprise du flux, arrêt variable, variation des éléments traces (colonne GC3)	166
5.16 Éluat GC1, concentration en éléments majeurs (Ca, K, Mg, Mn, Na)	170
5.17 Éluat GC1, concentration en éléments majeurs (Al, Fe, Si)	171
5.18 Éluat GC1, concentration en éléments traces	171
5.19 Éluat GC1, répartition dans les différentes fractions	172
5.20 Éluat GC2, concentration en éléments majeurs (Ca, K, Fe, Mg, Mn, Na, Si)	174
5.21 Éluat GC2, concentration en éléments traces (Cd, Cu, Ni, Zn) et COT	174
5.22 Éluat GC2, répartition dans les différentes fractions	176
5.23 Corrélations dans le fractionnement de l'éluat de la colonne GC2. .	176
5.24 Éluat GC3, concentration en éléments majeurs (Al, Ca Fe, Mn, Na et Si)	178
5.25 Éluat GC3, concentration en éléments traces (Cd, Cu, Ni, Zn) et COT	178
5.26 Éluat GC3, répartition dans les différentes fractions	180
5.27 Comparaison des répartitions particulières	182
5.28 Présence bactérienne en début et fin de pic	183
5.29 Vue d'un colloïde de cuivre.	184
5.30 GC2, vue de l'éluat au MEB	185
5.31 GC3, vue de l'éluat au MEBE	186
5.32 Vue d'une structure dans la fraction inférieure à 1,2 μm	187
5.33 Vue d'une structure dans la fraction inférieure à 0,22 μm	188
5.34 Vue d'une structure dans la fraction inférieure à 30 kDa	188
5.35 Spectre EDS d'une bactérie.	189
5.36 Absorbances dans le filtrat (GC3)	191
5.37 Absorbances dans le rétentat (GC3)	191
5.38 Absorbances d'hématite- α et de HNA/NA	192

5.39 Spectre brut et décomposé de l'oxygène.	193
5.40 Spectre brut et décomposé du carbone.	194
5.41 Répartition des éléments en rétention haute (FFF)	197
5.42 Répartition des éléments en rétention basse (FFF)	198
5.43 Distribution des particules colloïdales (PCS)	199
5.44 Potentiel zêta de l'éluat	200
5.45 Potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire : cas pratique	201
A.1 Variation du potentiel dans la double couche	279
A.2 Modèles présentant la distribution des charges et du potentiel dans la double couche	286
B.1 Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau de ruisselle- ment)	287
B.2 Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau de surface)	288
B.3 Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau interstitielle)	288
B.4 Cercles de corrélation dans le total (eau de ruissellement)	289
B.5 Cercles de corrélation dans le total (eau de surface)	289
B.6 Cercles de corrélation dans le total (eau interstitielle)	290
C.1 Bilan énergétique de l'expulsion d'un électron.	294
C.2 Spectre brut et décomposé du zinc dans le sédiment.	299
C.3 Spectre brut et décomposé du fer dans le sédiment.	299
C.4 Spectre brut et décomposé de l'azote dans le sédiment.	300
C.5 Spectre brut et décomposé de l'aluminium et de la silice dans le sédiment.	300
C.6 Spectre brut et décomposé du sodium dans l'éluat.	301
C.7 Spectre brut et décomposé du fer et du fluor dans l'éluat.	301
C.8 Spectre brut et décomposé de l'azote dans l'éluat.	302
C.9 Spectre brut et décomposé du calcium dans l'éluat.	302

E.1 Schéma de principe (commande du préleveur)	306
E.2 Vues de l'installation.	307
G.1 Äktaprime.	319
G.2 Coupe éclatée de la colonne.	321
H.1 Répartition des particules entre le rétentat et le filtrat.	323

Liste des tableaux

2.1	Estimation des émissions polluantes	17
2.2	Résultats des analyses des eaux de ruissellement de l'A11 à Nantes .	19
2.3	Temps de décantation	22
2.4	Caractéristiques des principaux colloïdes inorganiques	24
2.5	Caractéristiques des principaux colloïdes organiques	25
2.6	Exemple d'études menées sur le transport facilité par des colloïdes	48
2.7	Expérience sur le transport colloïdal	49
2.8	Exemple de modèles liés au transport colloïdal	50
3.1	Répartition spatiale des échantillons (prélèvement de mars 2003). .	63
3.2	Méthodes et normes utilisées pour la caractérisation des sédi- ments et des sols.	82
3.3	Méthodes et normes utilisées pour la caractérisation des phases liquides.	82
3.4	Caractéristiques des sondes utilisées.	83
4.1	Concentrations élémentaires dans les eaux du bassin.	99
4.2	Concentrations élémentaires, tous types d'eau confondus, en fonction de la saison.	100
4.3	Influence des variables explicatives	103
4.4	Influence de l'état et de la saison	104

4.5	Influence des variables explicatives	104
4.6	Bilan de masse des filtrations (eau de ruissellement été).	111
4.7	Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de ruissellement (été).	112
4.8	Bilan de masse des filtrations (eau de ruissellement hiver).	115
4.9	Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de ruissellement (hiver).	116
4.10	Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau de surface.	118
4.11	Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau interstitielle (printemps).	120
4.12	Contribution de chaque fraction à la concentration pour une eau interstitielle (été).	122
4.13	Comparaison des répartitions granulométriques obtenues par me- sure optique et mesure massique	127
4.14	Répartition de la matière organique dans le sédiment de Cheviré. . .	131
4.15	Composition minéralogique du sédiment	133
4.16	Concentration en éléments majeurs dans le sédiment	134
4.17	Structures élémentaires potentiellement constitutives de la surface des particules du sédiment.	142
5.1	Caractéristiques dynamiques des colonnes	150
5.2	Contribution de chaque fraction (GC1).	172
5.3	Bilan de masse des filtrations de la colonne GC2.	175
5.4	Contribution de chaque fraction (GC2).	177
5.5	Bilan de masse des filtrations de la colonne GC3.	179
5.6	Contribution de chaque fraction (GC3).	180
5.7	Absorbance dans l'éluat	190
5.8	Absorbance dans l'éluat, relation avec le COT	190
5.9	Structures élémentaires potentiellement constitutives de la surface des particules de l'éluat de colonne.	195

C.1	Limites de quantification en ICP au LCPC.	292
C.2	Limites de quantification en SAA au LCPC.	292
C.3	Incertitudes absolues de mesure (méthodes AGLAE).	293
F.1	Correspondance poids moléculaire - taille de pore	317
G.2	Caractéristiques des colonnes.	319
G.1	Caractéristiques techniques de l'Äktaprime.	320
G.3	Conditionnement des colonnes.	322
I.1	Passants granulométriques.	327
I.2	pH, conductivité, concentration en M.V, COT, Cu, Pb et Zn dans le bassin de Cheviré.	328
I.3	pH, conductivité, concentration en M.V, COT, Cd, Cr et Ni dans le bassin de Cheviré.	329
I.4	Concentration en Ca, K, Mg, Mn et Na dans le bassin de Cheviré. . .	330
I.5	pH, conductivité, concentration en Al, Fe et Si dans le bassin de Cheviré.	331
I.6	Récapitulatif des proportions (%) élémentaires dans les fractions particulaire, colloïdale et dissoute des différentes solutions.	332
I.7	Récapitulatif des phases minérales identifiées par le modèle	333

Index

- A**
- ACP 92, 105, 287
- adsorption
- non spécifique 30
 - spécifique 30
- Anova 98
- Auger (électron) 295
- B**
- bassin d'infiltration 5, 57, 58
- bassin versant 58
- C**
- Caractéristiques des colonnes
- hydrodynamiques 150
 - physiques 319, 322
- cercle de corrélations 105, 106, 135, 136, 139, 287–290
- colloïdes 21, 22, 38, 41, 42
- D**
- dialyse 29
- dispersivité 150
- DTS 75, 149
- E**
- échange d'ions 37, 51, 108, 140, 158
- équation
- capture-relargage 52
 - convection-dispersion 52
 - Poisson-Boltzmann 42, 277
- F**
- Field flow fractionation (FFF) ... 28, 79, 88, 89, 196
- G**
- Gouy- voir modèle
- H**
- Hamaker 41, 42, 44
- I**
- ICP-AES 83, 84, 291
- ICP-MS 84
- incertitudes 84, 134, 291–293
- L**
- lysimètre 63, 66

-
- M**
- MALLS.....79, 196, 198
- microfiltration.....23
- microscopie
- MEB.....90, 184, 185
 - MEBE.....90, 186
 - MET.....79, 90, 91, 187
 - optique.....89, 183
- modèle
- adsorption empirique.....30
 - CHESSE.....93
 - DLVO.....41, 200
 - double couche.....283
 - Gouy-Chapman.....283
 - Gouy-Chapman-Stern.....284
 - Gouy-Chapman-Stern-Grahame
34, 284
 - Helmholtz.....283
 - semi-empirique mécaniste.....33
- T**
- transport couplé.....38, 47
- U**
- ultrafiltration.....23, 29, 70, 86, 87, 316
- N**
- nanofiltration.....23, 29
- O**
- osmose inverse.....23, 29
- P**
- potentiel ζ33, 79, 198, 200
- S**
- SÉQ-EAU.....92
- SAA.....84, 292
- spectroscopie
- corrélation de photons.....26
 - IRTF.....85
 - UV-Visible.....85, 190
 - XPS.....85, 141, 193, 294

Remerciements

« Quand Laplace eut publié sa *Mécanique céleste*, l'empereur le fit venir. L'empereur était furieux. — Comment, s'écria-t-il en apercevant Laplace, vous faites tout le système du monde, vous donnez les lois de toute la création et dans tout votre livre vous ne parlez pas une seule fois de l'existence de Dieu! — Sire, répondit Laplace, je n'avais pas besoin de cette hypothèse. »

François ARAGO, rapporté par Victor HUGO dans *Choses vues*, 1887.

IL vient ici le temps d'avoir une pensée pour ceux sans qui ces pages n'auraient pu être écrites. Épreuve solitaire, elle s'effectue toutefois rarement dans un parfait isolement. Je débute donc l'exercice par Cécile DELOLME qui a su pendant mon DEA, avec sa disponibilité et son énergie me donner l'envie d'entamer cette aventure doctorale. J'en profite également pour la remercier d'avoir suivi cette thèse pendant sa gestation et jusqu'à son terme. Je tiens à exprimer ma gratitude à Marie-Odile SIMONNOT et à Michel BAUDU qui ont accepté de rapporter ce travail et à Patrick LEGENTILHOMME pour la présidence du jury. Leurs pertinents commentaires et analyses m'ont beaucoup apporté et permis d'enrichir ma connaissance physico-chimique.

*T*oute tolérance devient à la longue un droit acquis.

Georges CLÉMENCEAU, *Au soir de la pensée*, 1927.

LE DEA achevé, j'ai été accueilli dans la dynamique équipe de la division eau et environnement du LCPC à Bouguenais, d'abord dirigée par Georges Raimbault puis par Hervé Andrieu. Je les remercie de m'avoir fait confiance pour conduire ce projet. Sur le plan scientifique, cette aventure n'a pu prendre forme qu'avec le concours de mes directeurs de thèse Michel LEGRET (merci pour la détente et les contrepèteries) et Pierre LE CLOIREC (merci pour la bonne humeur contagieuse) qui ont su m'aider à prendre les bonnes décisions au bon moment. Un merci tout particulier à Béatrice BÉCHET, pour son dévouement et accompagnement quotidien ainsi que pour son initiation à CHESS ou aux travaux en colonnes. La participation active de l'équipe de techniciens dirigée par Dominique DEMARRE a très largement pesé sur la réussite des expériences. Que Sophie RICORDEL, Gilles DORMAL, Luc FAVREAU, Valérie MONDON et Lionel MARTINET trouvent en l'existence de ce document la récompense de leur travail. J'y associe également mes stagiaires Valérie, Frédéric et Claire.

Je ne peux terminer sans évoquer la très sympathique collaboration effectuée avec Philippe LECOUSTUMER (CDGA) qui m'a fait partager son savoir-faire

en microscopie et découvrir la FFF.

Un merci collectif aux autres collaborateurs : Blanche CAHINGHT (EMN), Vincent FERNANDEZ (IMN), Marie-Josée THOUAND (IUT de la Roche/Yon), Stéphane MOUSTIER (CEREGE) et Björn STOLPE (Université de Göteborg).

*O*n résout les problèmes qu'*on* se pose et non les problèmes qui *se* posent.

Jules Henri POINCARRÉ

PARALLÈLEMENT à un nécessaire soutien scientifique, une ambiance chaleureuse est souvent la bienvenue. Pause-café-thé, tennis, foot, discussions, conseils... merci donc à Marie-Laure, Fabrice, Pierre, Denis, Xavier, Frédérique, Laetitia, Jean-Pierre, Véronique, Gwénaél, Yannick, et la division eau en général.

Je voudrais aussi avoir une pensée pour mes différents compagnons d'infortune qui ont été à mes côtés pendant cette épreuve : Le-petit-breton, Chaudbouillant, PavCorsica, Olivier, Hossein, Farida, David, sans oublier Sam, Peggy (L^AT_EX aide en ligne), Jean-Rémi, l'Amicale des Thésards et la CJCN.

Je souhaite avoir un mot particulier pour Alain, Anne, Micki et Mitch qui m'ont permis de passer de très agréables moments en pays nantais.

Enfin, comment témoigner toute mon affection à Cédric et sa charmante épouse Ludivine pour leur soutien scientifique, gentillesse et générosité (merci pour le canapé quand j'oublie mes clés au labo, ... et tout le reste !). Ce mémoire ne serait pas arrivé à son terme sans leur amicale contribution.

Merci à Jean-Marc, le plus régional de l'étape pour son savoir-faire, sa connaissance du terrain et des territoires. Je retournerai passer un moment de détente à Trentemoult en pensant à toi (ou avec toi !) avec grand plaisir.

J'ai également été ravi de faire la connaissance de Claude JOANNIS qui m'a bien souvent apporté de précieux conseils pratiques, techniques et scientifiques tout au long de ma thèse et encore plus dans les moments délicats. Ton enthousiasme communicatif est des plus stimulants. Je regretterai nos conversations et échanges toujours enrichissants.

Laurent, mon « co-turne », a nécessairement joué un rôle déterminant et unique dans ce travail. Toujours prompt à répondre à mes questions, patient et pédagogue, tu resteras un point clé de mon passage au LCPC. Bonne chance !

Merci à vous tous d'avoir prêté une oreille attentive et bienveillante : l'Abbé, Antoine, Barbouze, Bobo, Caco, Caro, Cluny, Digo, Doudou, Franck, Gaëlle, Jan, Jérôme, JM, Joanny, Martin, Mat, NicoP, Nouvelle Vague, Pinson, Radou, Ricard, Seb, Stoof, Sylvain & Cie, Tarik, Véro, Virus, Yannick...

*L*e moyen d'ennuyer est de vouloir tout dire.

François-Marie AROUET, dit VOLTAIRE

J'E n'ai plus de place pour écrire la fin de ma liste. Il faut savoir s'arrêter. À ceux qui se pensent oubliés, appelez-moi, je vous dirai si vous êtes dessus.

Papa, maman, la fratrie, merci d'avoir été là.

*I*l n'y a pas d'homme cultivé ; il n'y a que des hommes qui se cultivent.

Ferdinand FOCH

Bibliographie

« Directive établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau »,
N° 2000/60/CE, Art. L 321, *Journal des Communautés européennes*, p. 1–72, 2000.

4

« Loi du 27 février 2002 relative à la démocratie de proximité »,
N° 2002-276, Art. L 122-1, *Code de l'Environnement*, 2004.

4

AFNOR,
La qualité de l'eau, vol. 3,
Afnor, Paris, ISBN 2-12-179053-5, 1999a.

83

AFNOR,
Qualité des sols, vol. 1,
Afnor, Paris, ISBN 2-12-213141-1, 1999b.

61, 67, 68, 69, 83, 129

AFNOR,
Qualité des sols, vol. 2,
Afnor, Paris, ISBN 2-12-213141-1, 1999c.

67, 68

B. J. ALLOWAY,
Heavy Metals in Soils,
Blackie Academic & Professional, 2^{nde} édition, 1995.

31, 37

R. ALVAREZ-PUEBLA ET J. GARRIDO,
« Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states »,

Chemosphere, vol. 59, n° 5, p. 659–667, 2005.

26

- D. AMARASIRIWARDENA, A. SIRIPINYANOND ET R. BARNES,
« Trace elemental distribution in soil and compost-derived humic acid molecular fractions and colloidal organic matter in municipal wastewater by flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry (flow FFF-ICP-MS) », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 16, n° 9, p. 978–986, 2001.

29

- C. AMRHEIN, P. MOSHER ET J. STRONG,
« Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts », *Soil Science Society of America Journal*, vol. 57, p. 1212–1217, 1993.

8

- C. APPELO ET D. POSTMA,
Geochemistry, ground water and pollution,
Balkema, Leiden, 2^{nde} édition, ISBN 0415364280, 2005.

37

- ATILF,
« Colloïde »,
Adresse: <http://atilf.atilf.fr/dendien/scripts/tlfiv5/visusel.exe?11;s=3024819945;r=1;nat=;sol=0;> consulté en 2004, dernière mise à jour : 2002, hébergé par Trésor de la langue française informatisé.

21

- A. ATRENS ET A. S. LIM,
« ESCA studies of Nitrogen-Containing Stainless Steels », *Applied Physics A*, vol. 51, p. 411–418, 1990.

142

- S. AZIMI, A. LUDWIG, D. R. THEVENOT ET J.-L. COLIN,
« Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas », *The Science of The Total Environment*, vol. 308, n° 1-3, p. 247–256, 2003.

6, 16

- M. BAALOUSHA, F. V.D. KAMMER, M. MOTELICA-HEINO ET P. LE COUSTOMER,
« 3D characterization of natural colloids by FIFFF-MALLS-TEM. », *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 383, n° 4, p. 549–556, 2005.

210

- M. BACKSTROM, S. KARLSSON, L. BACKMAN, L. FOLKESON ET B. LIND,
« Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment »,
Water Research, vol. 38, n° 3, p. 720–732, 2004.
51
- D. BAIZE,
Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols, vol. 8 de *Un point sur...*,
Institut national de la recherche agronomique, Paris, 1997.
7, 139
- J. BALADÈS, J. PEYBERNARD ET J. PILLOY,
« La pollution chronique des eaux de ruissellement d'autoroutes interurbaines »,
Compte-rendu de synthèse, LCPC - Scetauroute - SÉTRA, 1984.
5, 17
- E. BALNOIS, K. WILKINSON, J. LEAD ET J. BUFFLE,
« Atomic Force Microscopy of Humic Substances: Effects of pH and Ionic Strength »,
Environmental Science and Technology, vol. 33, n° 21, p. 3911–3917, 1999.
27
- O. BANTON ET L. M. BANGOY,
Hydrogéologie : multiscience environnementale des eaux souterraines,
Presses de l'Université du Québec, 2875, bd Laurier, Sainte-Foy, Québec, ISBN
2-7605-0926-5, 1997.
150
- J. BARDIN, A. GAUTIER, S. BARRAUD ET B. CHOCAT,
« The purification performance of infiltration basins fitted with pretreatment facilities: A case study »,
Water Science and Technology, vol. 43, n° 5, p. 119–128, 2001.
6
- T. BARR,
« An ESCA Study of Termination of the Passivation of Elemental Metals »,
The Journal of Physical Chemistry, vol. 82, n° 16, p. 1801–1810, 1978.
142, 195
- T. BARR,
« Recent advances in X-Ray Photoelectron Spectroscopy studies of oxides »,
Journal of Vacuum Science Technology A, vol. 9, n° 3, p. 1793–1805, 1991.
142, 195

- S. BARRAUD, J. GIBERT, T. WINIARSKI ET J.-L. BERTRAND KRAJEWSKI,
« Implementation of a monitoring system to measure impact of stormwater runoff infiltration »,
Water Science and Technology, vol. 45, n° 3, p. 203–210, 2002.
18
- E. A. BARRINGER, B. E. NOVICH ET T. A. RING,
« Determination of colloid stability using photon correlation spectroscopy »,
Journal of Colloid and Interface Science, vol. 100, n° 2, p. 584–586, 1984.
26
- T. BAUMANN, S. MULLER ET R. NIESSNER,
« Migration of dissolved heavy metal compounds and PCP in the presence of colloids through a heterogeneous calcareous gravel and a homogeneous quartz sand - Pilot scale experiments »,
Water Research, vol. 36, n° 5, p. 1213–1223, 2002.
21, 48
- G. BEAMSON ET D. BRIGGS,
High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA 300 Database,
John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1992.
195
- E. BENFENATI, S. VALZACCHI, G. MARIANI, L. AIROLDI ET R. FANELLI,
« PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: relationship between road distance and concentration »,
Chemosphere, vol. 24, n° 8, p. 1077–1083, 1992.
6
- R. BENOIT,
« Spectroscopie d'électrons - XPS »,
Vide, vol. 308, n° 2, 2003.
85
- J. BERGENDAHL ET D. GRASSO,
« Prediction of colloid detachment in a model porous media: hydrodynamics - existence of microquakes »,
Chemical Engineering Science, vol. 55, n° 9, p. 1523–1532, 2000.
9, 51
- S. BHATTACHARJEE, C.-H. KO ET M. ELIMELECH,
« DLVO interaction between rough surfaces »,
Langmuir, vol. 14, n° 12, p. 3365–3375, 1998.
45

- C. BICHLER, H.-C. LANGOWSKI, M. BISCHOFF ET U. MOOSHEIMER,
« The Substrate-Process Interface in Thin Barrier Film Coating »,
Dans *39th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, Philadelphia, 1996.
195
- B. BICKMORE, K. NAGY, P. SANDLIN ET T. CRATER,
« Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy »,
American Mineralogist, vol. 87, p. 780–783, 2002.
28
- M. BOLLER,
« Towards sustainable urban stormwater management »,
Water Science and Technology: Water Supply, vol. 4, n° 1, p. 55–65, 2004.
5
- N. BOROCHOV ET A. PELED,
« Aggregation kinetics of photo-excited colloid solutions observed by dynamic
photon correlation spectroscopy (PCS) »,
Applied Surface Science, vol. 86, n° 1, p. 533–537, 1995.
26
- M. BOURDEAU,
« Une Anova type à un facteur de classification »,
Adresse: [http://www.mgi.polymtl.ca/marc.bourdeau/
Consultations/Anova/AnovaType.pdf](http://www.mgi.polymtl.ca/marc.bourdeau/Consultations/Anova/AnovaType.pdf), consulté en 2006, hébergé
par l'École Polytechnique de Montréal.
98
- M. BOUVET,
Transfert dans des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets,
Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005.
32
- A. B. A. BOXALL ET L. MALTBY,
« The characterization and toxicity of sediment contaminated with road runoff »,
Water Research, vol. 29, p. 2043–2050, 1995.
8
- H. B. BRADL,
« Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents »,
Journal of Colloid and Interface Science, vol. 277, n° 1, p. 1–18, 2004.
36

- D. BRIGGS ET M. SEAH,
Practical surface analysis, vol. 1,
John Willey and Sons, 2^{nde} édition, 1993.
195
- D. BRION,
« Étude par spectroscopie de photoélectrons de la dégradation superficielle de
FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS à l'air et dans l'eau »,
Applications of Surface Science, vol. 5, p. 133–152, 1980.
142
- J. BUFFLE ET G. G. LEPPARD,
« Characterisation of aquatic colloids and macromolecules 1. Structure and
behavior of colloidal material »,
Environmental Science and Technology, vol. 29, n° 9, p. 2169–2175, 1995a.
22, 30
- J. BUFFLE ET G. G. LEPPARD,
« Characterisation of aquatic colloids and macromolecules 2. Key role of phy-
sical structures on analytical results »,
Environmental Science and Technology, vol. 29, n° 9, p. 2175–2184, 1995b.
29, 30
- J. BUFFLE, D. PERRET ET M. NEUMAN,
The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic par-
ticles, colloids, and macromolecules,
Dans *Environmental particles*, BUFFLE ET VAN LEUWEEN (coordinateurs),
vol. 1, p. 171–230, Lewis Publishers, Chelsea, 1992.
23
- J. BUFFLE,
Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach,
Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1988.
29, 40
- J. BUFFLE, K. WILKINSON, S. STOLL, M. FILELLA ET J. ZHANG,
« A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-
colloidal component approach »,
Environmental Science and Technology, vol. 32, n° 19, p. 2887–2899, 1998.
22, 24, 25
- R. A. BUNN, R. D. MAGELKY, J. N. RYAN ET M. ELIMELECH,
« Mobilization of natural colloids from an iron oxide-coated sand aquifer: Ef-
fect of pH and ionic strength »,
Environmental Science and Technology, vol. 36, n° 3, p. 314–322, 2002.

49

M. G. CANTWELL ET R. M. BURGESS,

« Metal-colloid partitioning in artificial interstitial waters of marine sediments: Influences of salinity, pH, and colloidal organic carbon concentration »,

Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 20, n° 11, p. 2420–2427, 2001.

181

B. CARRIERE, D. BRION, J. ESCARD ET J. DEVILLE,

« X-Ray Photoelectron study of some silicon-oxygen compounds »,

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 10, p. 85–91, 1977.

142

R. CASTAING,

« Simple model for the migration of radionuclides through colloidal transport in a fractured formation »,

Journal of Hydrology, vol. 125, n° 1-2, p. 55–92, 1991.

9

J. CAVANAGH, P. NICHOLS, P. FRANZMANN ET T. MCMEEKIN,

« Hydrocarbon degradation by Antarctic coastal bacteria. »,

Antarctic Science, vol. 10, p. 386–397, 1998.

191

V. G. R. CHADA, D. B. HAUSNER, D. R. STRONGIN, A. A. ROUFF ET R. J. REEDER,

« Divalent Cd and Pb uptake on calcite cleavage faces: An XPS and AFM study »,

Journal of Colloid and Interface Science, vol. 288, n° 2, p. 350–360, 2005.

27

J. B. F. CHAMPLIN ET G. EICHHOLZ,

« The movement of radioactive Sodium and Ruthenium through a simulated aquifer »,

Water Resources Research, vol. 4, n° 1, p. 147–158, 1968.

8

A. J. CHANDLER, T. T. EIGHMY, J. HARTLÉN, O. HJELMAR, D. S. KOSSON, S. E. SAWELL, H. A. VAN DER SLOOT ET J. VEHLLOW,

Municipal solid waste incinerator residues, vol. 67 de *Studies in Environmental Science*,

Elsevier, 1997.

134, 135

G. CHEBBO,

Solides des rejets pluviaux urbains : caractérisation et traitabilité,

Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, 1992.

6

G. CHEN ET M. FLURY,

« Retention of mineral colloids in unsaturated porous media as related to their surface properties »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 256, n° 2-3, p. 207–216, 2005.

34

J. CHEN, B. GU, E. J. LEBOEUF, H. PAN ET S. DAI,

« Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions »,

Chemosphere, vol. 48, n° 1, p. 59–68, 2002.

85

Y. CHEN, N. SENESI ET M. SCHNITZER,

« Information provided on humic substances by E 4/E 6 ratios »,

Soil science society of America journal, vol. 41, p. 352, 1977.

85

Y.-W. CHEN ET J. BUFFLE,

« Physicochemical and microbial preservation of colloid characteristics of natural water samples. 1: Experimental conditions »,

Water Research, vol. 30, n° 9, p. 2178–2184, 1996.

41

B. E. CHENHALL, I. YASSINI ET B. G. JONES,

« Heavy metal concentrations in lagoonal saltmarsh species, Illawarra region, southeastern Australia »,

The Science of The Total Environment, vol. 125, p. 203–225, 1992.

8

B. CHOCAT,

Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement,

Tec & Doc, Lavoisier, Paris, ISBN 2-7430-0126-7, 1997.

5

H. CHOI ET M. CORAPCIOGLU,

« Effect of colloids on volatile contaminant transport and air-water partitioning in unsaturated porous media »,

Water Resources Research, vol. 33, n° 11, p. 2447–2457, 1997.

50

M. CHOUPAS, J. RANCHET, D. BIAU, M. VALIN, J. LEGRAND ET E. CAMPBELL,

« Réhabilitation de l'assainissement des voies rapides urbaines »,
Guide technique, Qualité et environnement des VRU, 1995.

15

L. CITEAU, I. LAMY, F. VAN OORT ET F. ELSASS,

« Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use »,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 217,
n° 1-3, p. 11–19, 2003.

27

L. CITEAU,

*Étude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contami-
nés : relation entre nature des colloïdes et réactivités vis à vis des métaux (Zn,
Cd, Pb, Cu)*,

Thèse de doctorat, INA-PG, Paris, 2004.

21, 33, 37, 48

V. COLANDINI,

*Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qua-
lité des eaux et devenir des métaux lourds*,

Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1997.

18

C. F. CONRAD, C. J. CHISHOLM-BRAUSE ET M. J. KELLEY,

« Pb(II) sorption onto $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ surfaces at the oxide-water interface: A novel
approach using planar oxides »,

Journal of Colloid and Interface Science, vol. 248, n° 2, p. 275–282, 2002.

143

M. CORAPCIOGLU ET A. HARIDAS,

« Microbial transport in soils and groundwater : A numerical model »,

Advances Water Resources, vol. 8, p. 188–200, 1985.

48

M. Y. CORAPCIOGLU ET S. KIM,

« Modeling facilitated contaminant transport by mobile bacteria »,

Water Resources Research, vol. 31, n° 11, p. 2639–2647, 1995.

50

M. Y. CORAPCIOGLU ET S. JIANG,

« Colloid-facilitated groundwater contaminant transport »,

Water Resources Research, vol. 29, n° 7, p. 2215–2226, 1993.

50

D. CUMBIE ET L. MCKAY,

« Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite »,

Journal of Contaminant Hydrology, vol. 37, p. 139–157, 1999.

49

DAEI-SESP,

« Les comptes des transports en 2004 »,

Rapport technique, Ministère des transports, 2005.

16

A. P. DAVIS, M. SHOKOUHIAN ET S. NI,

« Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources »,

Chemosphere, vol. 44, n° 5, p. 997–1009, 2001.

16

B. DE ANGELIS, C. RIZZO, S. CONTARINI ET S. HOWLETT,

« XPS study on the dispersion of carbone additives in silicon carbide powders »,

Applied Surface Science, vol. 51, p. 177–183,, 1991.

142

L. DE WINDT, D. PELLEGRINI ET J. VAN DER LEE,

« Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration »,

Journal of Contaminant Hydrology, vol. 68, n° 3-4, p. 165–182, 2004.

9

M. DECHESNE,

Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme,

Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.

7, 8

B. DEFLANDRE ET J. GAGNÉ,

« Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy »,

Water Research, vol. 35, n° 13, p. 3057–3062, 2001.

152

C. DELMAS, L. LARPIN, M. LEGRET ET M. ASTRUC,

« Mobility and adsorption capacity of Pb and Zn in a polluted soil from a road environment: laboratory batch experiments. »,

Environmental Technology, vol. 23, n° 4, p. 381–390, 2002.

157

C. DELMAS-GADRAS,

Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier,

Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2000.

8, 17, 30, 31, 57, 72, 81, 129, 133, 134, 191

L. DENAIX, R. SEMLALI ET F. DOUAY,

« Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition »,

Environmental Pollution, vol. 114, n° 1, p. 29–38, 2001.

48

C. DEPORT,

Étude structurale des substances humiques en zones humides : marais poitevin, marais de Rochefort, marais de Gironde,

Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2002.

130

M. DICTOR, N. BERNE, O. MATHIEU, A. MOUSSAY ET A. SAADA,

« Influence du vieillissement des sols pollués sur la biodisponibilité du phénanthrène Influence of ageing of polluted soils on bioavailability of phenanthrene »,

IFP International Workshop: Microbiology of hydrocarbons: State of the art and perspectives Oil and Gas Science and Technology, vol. 58, n° 4, p. 481–488, 2003.

191

A. M. DONALD, C. HE, C. P. ROYALL, M. SFERRAZZA, N. A. STELMASHENKO ET B. L. THIEL,

« Applications of environmental scanning electron microscopy to colloidal aggregation and film formation »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 174, n° 1, p. 37–53, 2000.

186

P. DE DONATO, C. MUSTIN, R. BENOIT ET R. ERRE,

« Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite »,

Applied Surface Science, vol. 68, n° 1, p. 81–93, 1993.

142

A. R. DOS REIS, A. PARKER, J. CARTER ET M. P. FERREIRA,

« Distribution of selected heavy metals in sediments of the Agueda river (Central Portugal) »,

Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, vol. 40, n° 2, p. 305–316, 2005.

157

- I. DROPPA, B. KRISHNAPPAN, S. RAO ET E. ONGLEY,
« Investigation of a sequential filtration technique for particle fractionation », *Environmental Science and Technology*, vol. 29, n° 2, p. 546, 1995.
29
- C. DUPOIRON,
« Impact de la présence de substrats organiques solubles (bio-métabolites) sur le transfert de métaux traces dans le cas d'une pollution mixte de sol », Rapport de stage de 2nde année, École nationale supérieure de chimie de Rennes, 2005.
191
- C. DURAND,
Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial: origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2003.
7, 8, 57, 61, 67, 69, 126, 129, 132, 133, 134, 191
- C. DURAND, V. RUBAN, A. AMBLES ET J. OUDOT,
« Characterization of the organic matter of sludge: Determination of lipids, hydrocarbons and PAHs from road retention/infiltration ponds in France », *Environmental Pollution*, vol. 132, n° 3, p. 375–384, 2004a.
130
- C. DURAND, V. RUBAN ET A. AMBLÈS,
« Mobility of trace metals in retention pond sediment », *Environmental Technology*, vol. 8, n° 25, p. 881–888, 2004b.
8, 157
- C. DURAND, V. RUBAN ET A. AMBLES,
« Characterisation of complex organic matter present in contaminated sediments from water retention ponds », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 73, n° 1, p. 17–28, 2005.
130
- B. DURIN,
Relation existant entre la mesure de la respiration microbienne et la qualité du sol d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales, Rapport de diplôme d'étude approfondie, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2002.
184
- B. DZHURINSKII, D. GATI, N. SERGUSHIN, V. NEFEDOV ET Y. V. SALYN,
« Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides »,

Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 20, p. 2307–2314, 1975.

142

B. ESCOFIER,

Analyse des correspondances - recherche au coeur de l'analyse des données,
Presses Universitaires de Rennes, ISBN 2868478107, 2003.

92

F. EYROLLE ET S. CHARMASSON,

« Ultrafiltration of large volumes for the determination: of colloiddally bound
artificial radionuclides in natural waters »,

Applied Radiation and Isotopes, vol. 52, n° 4, p. 927–936, 2000.

29

F. EYROLLE ET S. CHARMASSON,

« Importance of colloids in the transport within the dissolved phase (<450 nm)
of artificial radionuclides from the Rhone river towards the Gulf of Lions (Me-
diterranean Sea) »,

Journal of Environmental Radioactivity, vol. 72, n° 3, p. 273–286, 2004.

86

A. FALAHI-ARDAKANI,

« Contamination of Environment with Heavy Metals Emitted from Automo-
tives »,

Ecotoxicology and environmental safety, vol. 8, p. 152–161, 1984.

5, 17

M. H. FAURÉ, M. SARDIN ET P. VITORGE,

« Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experi-
ments and simulations »,

Journal of Contaminant Hydrology, vol. 21, n° 1-4, p. 255–267, 1996.

48, 51, 73

D. FEKE, N. PRABHU, J. J. MANN ET J. I. MANN,

« A formulation of the short-range repulsion between spherical colloidal par-
ticles »,

Journal of Physical Chemistry, vol. 88, p. 5735–5739, 1984.

42

A. J. FERNANDEZ ESPINOSA, M. TERNERO RODRIGUEZ, F. J. BARRAGAN DE LA
ROSA ET J. C. JIMENEZ SANCHEZ,

« A chemical speciation of trace metals for fine urban particles »,

Atmospheric Environment, vol. 36, n° 5, p. 773–780, 2002.

16

V. FERRÉOL,

« La granulométrie laser »,

Adresse : <http://www.ensmp.fr/Fr/CENERG/SCPI/DocMateriel/Granulo.htm>, consulté en 2005, dernière mise à jour : lundi 30 mai 2005, hébergé par l'École nationale supérieure des mines de Paris.

26

M. FILELLA ET J. BUFFLE,

« Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 73, p. 255–273, 1993.

22

M. FILELLA, J. BUFFLE ET G. LEPPARD,

« Characterization of submicrometre colloids in freshwaters: Evidence for their bridging by organic structures », *Water Science and Technology*, vol. 27, n° 11, p. 91–102, 1993.

108

D. FISCHER, E. G. CHARLES ET A. L. BAEHR,

« Effects of stormwater infiltration on quality of groundwater beneath retention and detention basins », *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, n° 5, p. 464–471, 2003.

5

J. P. FITTS, T. P. TRAINOR, D. GROLMUND, J. R. BARGAR, G. A. PARKS ET G. E. BROWN JR.,

« Grazing-incidence XAFS investigations of Cu(II) sorption products at α - Al_2O_3 -water and α - SiO_2 -water interfaces », *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 6, n° 3, p. 627–629, 1999.

158

J. FLORES-RODRIGUEZ,

Caractéristiques physico-chimiques des métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain,
Dans *Rejets urbains par temps de pluie: pollution et nuisances*, p. 59–73, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, Paris, 1992.

5

B. FOLKESSON, P. SUNDBERG ET R. LARSSON,

« On the core electron binding energy of carbon and the effective charge of the carbon atom », *Journal of Electron Spectroscopy and Related*, vol. 46, p. 19–29, 1988.

142

J. FORSTER,

« Roof runoff : a source of pollutants in urban storm drainage systems? »,
Dans *5th International Conference on Urban Storm Drainage*, p. 468–474,
Osaka, Japan, 1990.

6

J. FORSTER,

« Variability of roof runoff quality »,
Water Science and Technology, vol. 39, n° 5, p. 137–144, 1999.

6

J. FORSTER,

« Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on
practice and regulation of treatment and local infiltration »,
Water Science and Technology, vol. 33, n° 6, p. 39–48, 1996.

6

J. FRANÇOIS-PONCET,

« Rapport d'information fait au nom de la commission des affaires écono-
miques et du plan sur la réforme de la loi sur l'eau »,
Rapport parlementaire, Sénat, Paris, 20 décembre 2000.

4

S. FRONTIER, D. DAVOULT, V. GENTILHOMME ET Y. LAGADEUC,

*Statistique pour les sciences de la vie et de l'environnement (cours et exercices
corrigés)*,
Collection Sciences Sup, Dunod, ISBN 2100053930, 2001.

92

K. FUJITA, A. OYA, R. BENOIT ET F. BEGUIN,

« Structure and mechanical properties of methyltrimethoxysilane-treated tae-
niolite films »,
Journal of Materials Science, vol. 31, n° 17, p. 4609–4615, 1996.

142, 195

L. FÉVRIER,

*Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvioglaciaire carbonaté. Ap-
proche en colonnes de laboratoire*,
Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2001.

74

J. GABER,

« L'eau et la route. Les atteintes aux milieux aquatiques »,
Rapport technique, SÉTRA, 1993.

15

J. N. GALLOWAY, J. THORTON, S. NORTON, H. VOLCHOK ET R. A. N. MCLEAN,

« Trace Metals in Atmospheric Deposition : A Review and Assessment »,
Atmospheric Environment, vol. 16, n° 7, p. 1677 – 1700, 1982.

6

A. GAMERDINGER, D. KAPLAN ET J. KESSLER,

« Impact of ionic strength on colloid mobility in saturated and unsaturated porous media »,

Dans *The 1998 MRS Fall Meeting - Symposium 'Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII'*, vol. 556, p. 737–742, Boston, MA, USA, Materials Research Society, 1999.

38, 49, 73

B. GAO, J. E. SAIERS ET J. N. RYAN,

« Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media »,
Water Resources Research, vol. 40, n° 8, p. W086021–W086028, 2004.

51

K. H. GARDNER, T. L. THEIS ET T. C. YOUNG,

« Colloid aggregation: numerical solution and measurements »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 141, n° 2, p. 237–252, 1998.

108

S. GARNAUD, J.-M. MOUCHEL, G. CHEBBO ET D. R. THEVENOT,

« Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff »,

The Science of The Total Environment, vol. 235, n° 1-3, p. 235–245, 1999.

6, 16

C. GAUCHER, P. JAOUEN, J. COMITI ET P. LEGENTILHOMME,

« Determination of cake thickness and porosity during cross-flow ultrafiltration on a plane ceramic membrane surface using an electrochemical method »,

Journal of Membrane Science, vol. 210, n° 2, p. 245–258, 2002.

29

C. GERENTE, Z. REDDAD, Y. ANDRES ET P. LE CLOIREC,

« Competitive adsorption of metals and organics onto a low cost natural polysaccharide. »,

Environmental Technology, vol. 25, n° 2, p. 219–225, 2004.

183

J. GERMAN,

« Reducing Stormwater Pollution - Performance of Retention Ponds and Street Sweeping »,

Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola, vol. 1997, p. 73, 2003.

7

S. GIER ET W. D. JOHNS,

« Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy »,

Applied Clay Science, vol. 16, n° 5-6, p. 289–299, 2000.

144

L. J. GIMBERT, K. N. ANDREW, P. M. HAYGARTH ET P. J. WORSFOLD,

« Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF) »,

TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 22, n° 9, p. 615–633, 2003.

196

H. GODART,

Eaux de distribution,

Dans *Technologie de l'eau*, vol. C 5 199, p. 1–15, Techniques de l'ingénieur, 2000.

34

A. GOSSE,

« Rapport bibliographique sur la pollution des rejets urbains de temps de pluie et les bassins de stockage/décantation »,

Rapport, Cergrene, École nationale des ponts et chaussées, février 1997.

6

M. J. GRAHAM,

« The application of surface techniques in understanding corrosion phenomena and mechanisms »,

Corrosion Science, vol. 37, n° 9, p. 1377–1397, 1995.

142

J. R. GRANNEY ET T. M. ERIKSEN,

« Metals in pond sediments as archives of anthropogenic activities: A study in response to health concerns »,

Applied Geochemistry, vol. 19, n° 7, p. 1177–1188, 2004.

5

D. GRASSO, K. SUBRAMANIAM, M. BUTKUS, K. STREVETT ET J. BERGENDAHL,

« A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems »,

Reviews in Environmental Science and Biotechnology, vol. 1, n° 1, p. 17–38, 2002.

200

O. GRIFFOND,

« L'eau et les grandes infrastructures de transport en zone non urbaine »,

Travail de fin d'étude, École Nationale des Travaux Publics de l'État, 1993.

15

S. GRIMAL,

Rôle de la matière organique colloïdale dans la complexation des métaux en milieu aqueux,

Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2003.

28, 40, 209

D. GROLIMUND, K. BARMETTLER ET M. BORKOVEC,

« Release and transport of colloidal particles in natural porous media 2: Experimental results and effects of ligands »,

Water Resources Research, vol. 37, n° 3, p. 571–582, 2001.

49, 50

D. GROLIMUND ET M. BORKOVEC,

« Long term release kinetics of colloidal particles from natural porous media », *Environmental Science and Technology*, vol. 33, n° 22, p. 4054–4060, 1999.

49

D. GROLIMUND, M. BORKOVEC, K. BARMETTLER ET H. STICHER,

« Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media »,

Environmental Science and Technology, vol. 30, n° 10, p. 3118–3123, 1996.

51, 74

D. GROLIMUND, M. ELIMELECH, M. BORKOVEC, K. BARMETTLER, R. KRETZSCHMAR ET H. STICHER,

« Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns », *Environmental Science and Technology*, vol. 32, n° 10, p. 3562–3569, 1998.

49

M. C. GROMAIRE-MERTZ, S. GARNAUD, A. GONZALEZ ET G. CHEBBO,

« Characterisation of urban runoff pollution in Paris »,

Water Science and Technology, vol. 39, n° 2, p. 1–8, 1999.

18

M. GROMAIRE-MERTZ,

La pollution des eaux pluviales en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines,

Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, 1998.

6

H. GROUT, M. R. WIESNER ET J.-Y. BOTTERO,

« Analysis of colloidal phases in urban stormwater runoff »,

Environmental Science and Technology, vol. 33, n° 6, p. 831–839, 1999.

19, 123

S. GUELLOUZ,

Modélisation de la migration de colloïdes dans un milieu poreux,
Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, 1994.

50

G. GUIBAUD, N. TIXIER, A. BOUJU ET M. BAUDU,

« Relation between extracellular polymer's composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb »,

Chemosphere, vol. 52, n° 10, p. 1701–1710, 2003.

183

G. GUIBAUD, S. COMTE, F. BORDAS, S. DUPUY ET M. BAUDU,

« Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel »,

Chemosphere, vol. 59, n° 5, p. 629–638, 2005.

183

O. GUSTAFSSON, A. WIDERLUND, P. S. ANDERSSON, J. INGRI, P. ROOS ET A. LEDIN,

« Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river – brackish bay mixing zone »,

Marine Chemistry, vol. 71, n° 1-2, p. 1–21, 2000.

26

H. HAMAKER,

« The London-van der Waals Attraction Between Spherical Particles »,

Physica, vol. IV, n° 10, p. 1058–1072, 1937.

41

B. HARMAND, E. RODIER, M. SARDIN ET J. DODDS,

« Transport and capture of submicron particles in a natural sand: short column experiments and a linear model »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 107, p. 233, 1996.

49

B. HARMAND,

Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturés,

Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 1996.

9, 21, 30

R. M. HARRISON ET S. WILSON,

« The chemical composition of highway drainage waters III. Runoff water metal speciation characteristics »,

The Science of The Total Environment, vol. 43, n° 1-2, p. 89–102, 1985a.

18

R. M. HARRISON ET S. WILSON,

« The chemical composition of highway drainage waters IV. Alkyllead compounds in runoff waters »,

The Science of The Total Environment, vol. 50, p. 129–137, 1986.

18

R. HARRISON ET S. WILSON,

« The chemical composition of highway drainage waters I. Major ions and selected trace metals »,

The Science of the Total Environment, vol. 43, p. 63–77, 1985b.

18

M. HAYES ET G. BOLT,

Soil colloids and the soil solution,

Dans *Interactions at the soil colloid - soil solution interface*, p. 1–34, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991.

21

P. C. HIEMENZ ET R. RAJAGOPALAN,

Principles of Colloid and Surface Chemistry,

Marcel Dekker, New-York, 3^e édition, ISBN 0 8247 9397 8, 1997.

33, 283

E. HOFFMAN, J. LATIMER, C. HUNT, G. MILLS ET J. QUINN,

« Stormwater runoff from highways »,

Water, Air, and Soil Pollution, vol. 25, p. 349–364, 1984.

18

R. HOGG, T. HEALY ET D. FUERSTENAU,

« Mutual coagulation of colloidal dispersions »,

Journal of the Chemical Society, vol. Faraday Transactions, n° 62, p. 1638–1651, 1966.

42

M. HUBIN,

« Physique du solide : les bandes d'énergie »,

Adresse : <http://perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/phys.htm>, consulté en 2005, dernière mise à jour : 18 mars 2005.

295

F. HUYSMAN ET W. VERSTRAETE,

- « Water-facilitated transport of bacteria in unsaturated soil columns: influence of cell surface hydrophobicity and soil properties », *Soil Biology Biochemistry*, vol. 25, n° 1, p. 83–90, 1993.
49
- M.-P. ISAURE, A. LABOUDIGUE, A. MANCEAU, G. SARRET, C. TIFFREAU, P. TROCELLIER, G. LAMBLE, J.-L. HAZEMANN ET D. CHATEIGNER,
« Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, n° 9, p. 1549–1567, 2002.
144
- Y. ISHIKAWA, Y. KATOH ET H. OHSHIMA,
« Colloidal stability of aqueous polymeric dispersions: Effect of pH and salt concentration », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 42, n° 1, p. 53–58, 2005.
48
- O. JACOBSEN, P. MOLDRUP, H. DE JONGE ET L. DE JONGE,
« Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil », *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 23, n° 2, p. 159–162, 1998.
49, 51
- V. JACQUEMIN,
Séparation par ultracentrifugation et ultrafiltration par pression des colloïdes des sédiments et des eaux interstitielle et in situ du bassin de rétention du pont de Cheviré,
Rapport de stage de DUT, Université de Nantes, 2004.
87
- M. JAMBU,
Méthodes de base de l'analyse des données,
Eyrolles, Paris, 1999.
92
- M. JENKINS ET L. LION,
« Mobile bacteria and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in porous media », *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 59, n° 10, p. 3306–3313, 1993.
48
- D. L. JENSEN ET T. H. CHRISTENSEN,
« Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills », *Water Research*, vol. 33, n° 9, p. 2139–2147, 1999.
181

- D. L. JENSEN, A. LEDIN ET T. H. CHRISTENSEN,
« Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater »,
Water Research, vol. 33, n° 11, p. 2642–2650, 1999.
181
- D. G. JEWETT, B. E. LOGAN, R. G. ARNOLD ET R. C. BALES,
« Transport of *Pseudomonas fluorescens* strain p17 through quartz sand columns as a function of water content »,
Journal of Contaminant Hydrology, vol. 36, p. 73–89, 1999.
49
- K. JORES, W. MEHNERT, M. DRECHSLER, H. BUNJES, C. JOHANN ET K. MADER,
« Investigations on the structure of solid lipid nanoparticles (SLN) and oil-loaded solid lipid nanoparticles by photon correlation spectroscopy, field-flow fractionation and transmission electron microscopy »,
Journal of Controlled Release, vol. 95, n° 2, p. 217–227, 2004.
26, 27, 29
- F. KAMMER ET U. FORSTNER,
« Natural colloid characterization using flow-field-flow-fractionation followed by multi-detector analysis »,
Water Science and Technology, vol. 37, n° 6, p. 173–180, 1998.
29
- Y. KANEDO ET Y. SUGINOHARA,
« Observation of Si 2p binding energy by ESCA and determination of O, O- and O₂- ions in silicates »,
Adresse: <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php?bib=135>, consulté en 2005, hébergé par La Surface.
195
- T. KANTI SEN ET K. C. KHILAR,
« Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media »,
Advances in Colloid and Interface Science, vol. 119, n° 2-3, p. 71–96, 2006.
189
- S. KAOSER, S. BARRINGTON, M. ELEKTOROWICZ ET L. WANG,
« Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand-bentonite liners »,
Canadian Journal of Civil Engineering, vol. 32, n° 1, p. 241–249, 2005.
30
- D. KAPLAN, P. BERTSCH ET D. ADRIANO,
« Mineralogical and physico-chemical differences between mobile and non mobile colloidal phases in reconstructed pedons »,

Soil Science Society of America Journal, vol. 61, p. 641–649, 1997.

21

A. KARATHANASIS,

« Colloid-mediated transport of Pb through soil porous media », *International Journal of Environmental Studies A and B*, vol. 57, n° 5, p. 579–596, 2000.

48

A. B. KERSTING, D. W. EFURD, D. FINNEGAN, D. J. ROKOP, D. K. SMITH ET J. L. THOMPSON,

« Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site », *Nature*, vol. 397, p. 56–59, 1999.

9

L. KONIKOW, L. AUGUST ET C. VOSS,

« Effects of clay dispersion on aquifer storage and recovery in coastal aquifers », *Transport in Porous Media*, vol. 43, n° 1, p. 45–64, 2001.

51

R. KRETZSCHMAR, M. BORKOVEC, D. GROLIMUND ET M. ELIMELECH,

« Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport », *Advances in Agronomy*, vol. 66, p. 1–94, 1999.

21, 24, 73

J. LASCOVISH, R. GIORGI ET S. SCAGLIONE,

« Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES », *Applied Surface Science*, vol. 47, p. 17–21, 1991.

142, 195

L. LASSABATERE,

Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Cd et Pb) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles, Thèse de doctorat et *Philosophæ Doctorat*, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France et Université Laval, Québec, Canada, 2002.

66

J. H. LEE ET K. W. BANG,

« Characterization of urban stormwater runoff », *Water Research*, vol. 34, n° 6, p. 1773–1780, 2000.

18

P.-K. LEE, J.-C. TOURAY, P. BAILLIF ET J.-P. ILDEFONSE,

« Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France »,

The Science of The Total Environment, vol. 201, p. 1–15, 1997.

8

J. VAN DER LEE, G. DE MARSILY ET E. LEDOUX,

« Are colloids important for transport rate assessment of radionuclides? A microscopic modeling approach »,

Dans *Proceedings of the 4th Annual International Conference on High Level Radioactive Waste Management*, p. 646–652, ASCE, New York, NY, USA, 1993.

9, 50

J. VAN DER LEE,

Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes,

Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 1997.

50, 187

M. LEGRET ET C. PAGOTTO,

« Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway »,

The Science of The Total Environment, vol. 235, n° 1-3, p. 143–150, 1999.

18

M. LEGRET, C. LE MARC, D. DEMARE ET V. COLANDINI,

« Pollution par les métaux lourds dans un bassin de décantation recevant des eaux de ruissellement d'origine routière »,

Environmental Technology, vol. 16, p. 1049–1060, 1995.

57, 61, 67, 72, 191

M. LEGRET, C. LE MARC ET D. DEMARE,

« Pollution des eaux de chaussées autoroutières. L'autoroute A11 près de Nantes »,

Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, vol. 211, p. 101–115, 1997.

73

M. LEGRET,

« Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées »,

Études et recherches des ponts et chaussées LPC, CR 27, Laboratoire central des ponts et chaussées (LCPC), 2001.

16, 73

D. LEINEN, A. FERNANDEZ, J. P. ESPINOS, J. P. HOLGADO ET A. R. GONZALEZ-ELIPE,

- « An XPS study of the mixing effects induced by ion bombardment in composite oxides »,
Applied Surface Science, vol. 68, n° 4, p. 453–459, 1993.
195
- H. LIAO, R. SODHI ET T. COYLE,
« Surface composition of AlN powders studied by x-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy »,
Journal of Vacuum Science Technology A, vol. 11, n° 5, p. 2681–2686, 1993.
195
- B. B. LIND ET E. KARRO,
« Stormwater infiltration and accumulation of heavy metals in roadside green areas in Göteborg, Sweden »,
Ecological Engineering, vol. 5, n° 4, p. 533–539, 1995.
6
- B. N. LORD,
« Nonpoint source pollution from highway stormwater runoff »,
The Science of The Total Environment, vol. 59, p. 437–446, 1987.
18
- T. LORINO,
« Éléments de statistique, statistique multidimensionnelle »,
Adresse: <http://daedale.free.fr/doc/partie3.pdf>, consulté en 2006, dernière mise à jour : Février 2006, hébergé par free.
92
- J. MACCARTHY ET C. DEGUELDRE,
Chapitre 6,
Dans *Environmental Particles*, J. BUFFLE ET H. P. VAN LEEUWEN (coordinateurs), vol. 2, Lewis Publishers, Boca Raton, 1993.
22
- J. F. MACCARTHY ET J. M. ZACHARA,
« Subsurface transport of contaminants »,
Environmental Science and Technology, vol. 23, n° 5, p. 496–502, 1989.
8, 21
- P. MACCARTHY ET J. RICE,
« Spectroscopic method (other than RMN) for determining functionality in humic substances »,
Humic Substances in Soils, Sediments and Water, p. 527–559, 1985.
132
- M. MACGECHAN ET D. LEWIS,

- « Transport of Particulate and Colloid-sorbed contaminants through Soil, Part 1: General Principles », *Biosystems Engineering*, vol. 83, n° 3, p. 255–273, 2002.
33, 39
- L. MARCOS,
Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles,
Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001.
128
- A. MARECHAL,
« Transport colloïdal dans les sols »,
Rapport de diplôme d'études approfondies (Master 2 recherche), LTHE INPG, 26 septembre 1996.
22
- I. MARTINELLI,
Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain - vers une approche globale et pluridisciplinaire,
Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999.
5
- Y. MASON, A. A. AMMANN, A. ULRICH ET L. SIGG,
« Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration », *Environmental Science and Technology*, vol. 33, p. 1588–1597, 1999.
31
- M. B. MCBRIDE,
Reactions controlling heavy metal solubility in soils,
Dans *Advances in soil science*, vol. 10, p. 1–56, Springer-Verlag, 1989.
31
- J. F. MCCARTHY ET L. D. MCKAY,
« Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges », *Vadose Zone Journal*, vol. 3, p. 326–337, 2004.
47, 53, 210
- L. M. MCDOWELL-BOYER, J. R. HUNT ET N. SITAR,
« Particle transport through porous media », *Water Resources Research*, vol. 22, n° 13, p. 1901–1921, 1986.
52
- R. U. MECKENSTOCK, M. SAFINOWSKI ET C. GRIEBLER,
« Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons »,

FEMS Microbiology Ecology, vol. 49, n° 1, p. 27–36, 2004.

192

F. MERCIER, V. MOULIN, M. GUITTET, N. BARRE, M. GAUTIER-SOYER, P. TROCELLIER ET P. TOULHOAT,

« Applications of new surface analysis techniques (NMA and XPS) to humic substances »,

Organic Geochemistry, vol. 33, n° 3, p. 247–255, 2002.

143

P. MERCIER, L. DENAIX, M. ROBERT ET G. DE MARSILY,

« Caractérisation des matières colloïdales évacuées au cours du drainage agricole : incidence sur l'évolution pédogénique des sols: Colloid transfer by sub-surface drainage »,

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, vol. 331, n° 3, p. 195–202, 2000.

5

G. MIE,

« Beiträge zur optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösung »,

Annal Physik, vol. 25, n° 4, p. 377–445, 1908.

26

W. B. MILLS, S. LIU ET F. K. FONG,

« Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media »,

Groundwater, vol. 29, n° 2, p. 199–208, 1991.

21, 39

T. MINH DUC,

Analyse de surface par ESCA - Principe et Instrumentation,

Dans *Analyse et Caractérisation*, vol. P 2 625, p. 1–31, Techniques de l'ingénieur, 1998a.

295

T. MINH DUC,

Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications,

Dans *Analyse et Caractérisation*, vol. P 2 626, p. 1–30, Techniques de l'ingénieur, 1998b.

295

G. MINK, G. VARSANYI, I. BERTOTI, J. GRABIS, J. VAIVADS, T. MILLERS ET T. SZEKELY,

« XPS Characterization of Ultrafine Si₃N₄ Powders »,

Surface and Interface Analysis, vol. 12, p. 527–530, 1988.

195

G. MIQUEL,

« Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France »,
Rapport parlementaire, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2003.

4

M. MONTREJAUD-VIGNOLES, S. ROGER ET L. HERREMANS,

« Runoff water pollution of motorway pavement in mediterranean area »,
Dans *7th International Conference on Urban Storm Drainage*, vol. 1, p. 247–253, Hannover, Germany, 1996.

18

G. MORRISON, D. REVITT ET J. ELLIS,

« Metal speciation in separate stormwater systems »,
Water Science and Technology, vol. 22, n° 10-11, p. 53–60, 1990.

18, 19

M. MURIS,

Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux,
Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.

33, 46, 48, 49, 50, 184

S. E. MYLON, K. L. CHEN ET M. ELIMELECH,

« Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: Implications to iron depletion in estuaries »,
Langmuir, vol. 20, n° 21, p. 9000–9006, 2004.

189

J. NETER, M. H. KUTNER, W. WASSERMAN ET C. J. NACHTSHEIM,

Applied Linear Statistical Models,
McGraw-Hill/Irwin, Chicago, 4^e édition, ISBN 0256117365, 1996.

98

H. NIGHTINGALE,

« Lead, zinc and copper in soils of urban storm-runoff retention basins »,
Journal of American Water Works Association, vol. 67, p. 443–446, 1974.

5

H. NIGHTINGALE,

« Accumulation of As, Ni, Cu, and Pb in retention and recharge basins soils from urban runoff »,
Water Resource Bulletin, vol. 23, p. 663–672, 1987.

5

- A. L. NOELL, J. L. THOMPSON, M. Y. CORAPCIOGLU ET I. R. TRIAY,
« The role of silica colloids on facilitated cesium transport through glass bead columns and modeling »,
Journal of Contaminant Hydrology, vol. 31, n° 1-2, p. 23–56, 1998.
48
- A. C. NORRSTRÖM ET E. BERGSTEDT,
« The impact of road de-icing salts (NaCl) on colloid dispersion and base cation pools in roadside soils »,
Water Air and Soil Pollution, vol. 127, n° 1-4, p. 281–299, 2001.
73
- A. C. NORRSTRÖM,
« Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff »,
Applied Geochemistry, vol. 20, n° 10, p. 1907–1919, 2005.
51
- OSMONICS,
« The Filtration Spectrum »,
Adresse: <http://www.gewater.com/pdf/spec2.pdf>, consulté le 6 juillet 2005, hébergé par General Electric.
23
- J. M. PACYNA,
« Estimation of the Atmospheric Emissions of Trace Elements from Anthropogenic Sources in Europe »,
Atmospheric Environment, vol. 18, n° 1, p. 41–50, 1984.
6
- C. PAGOTTO,
Étude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier,
Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1999.
7, 17, 18, 19, 61, 73
- C. PAGOTTO, M. LEGRET ET P. LE CLOIREC,
« Comparison of the hydraulic behaviour and the quality of highway runoff water according to the type of pavement »,
Water Research, vol. 34, n° 18, p. 4446–4454, 2000.
18
- PARLEMENT FRANÇAIS,
« Loi constitutionnelle n° 2005-205 du 1^{er} mars 2005 relative à la Charte de l'environnement »,

Journal officiel de la République française, vol. 51, n° 2, p. 3697, 2005.

4

M. PASZUTA,

Phénomènes de transport couplés dans les argiles du callovo-oxfordien,

Thèse de doctorat, Institut de physique du globe de Paris, 2005.

286

C. PEACOCK ET D. SHERMAN,

« Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy »,

Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 68, n° 12, p. 2623–2637, 2004.

144

D. PERRET, M. NEWMAN, J. NEGRE, Y. CHEN ET J. BUFFLE,

« Submicron particles in the Rhine River : 1. Physico-chemical characterization »,

Water Research, vol. 28, n° 1, p. 91–106, 1994.

26, 29

A. PERSON, F. PETIT-COVIAUX, Y. LE MOULLEC ET B. FESTY,

« Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne »,

Pollution Atmosphérique, p. 75–88, 1993.

6

F. PETAVY, V. RUBAN, J.-Y. VIAU, P. CONIL ET B. CLOZEL,

« Gestion et valorisation des sédiments issus de l'assainissement pluvial en domaine routier »,

Dans *Environnement & Transport - Transport et pollution de l'air*, R. JOUMARD (coordinateur), vol. 1, p. 15–22, Reims, Actes INRETS n° 107, 2006.

141

J. PEYBERNARD,

« Présentation des méthodes d'analyse de données »,

Rapport technique, Laboratoire central des ponts et chaussées, 1986.

92

R. PITT ET R. FIELD,

« Water quality effects from urban runoff »,

Journal of the American Water Works Association, vol. 69, n° 8, p. 432–436, 1977.

18

M. PLASCHKE, J. ROMER, R. KLENZE ET J. I. KIM,

« In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 160, n° 3, p. 269–279, 1999.

27

PLATON,
Livre VIII,
Dans *Les lois*, -400.

4

C. POLEUNIS, L. WENG, M. SCLAVONS, P. BERTRAND, P. FRANQUINET, R. LEGRAS ET V. CARLIER,
« Sizing removal and functionalization of carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS », *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 9, n° 7, p. 859–871, 1995.

142, 195

H. PONTIER, J. B. WILLIAMS ET E. MAY,
« Progressive changes in water and sediment quality in a wetland system for control of highway runoff », *Science of The Total Environment*, vol. 319, n° 1-3, p. 215–224, 2004.

7

A. QUIRANTES, A. BEN-TALEB ET A. DELGADO,
« Determination of size/shape parameters of colloidal ellipsoids by photon correlation spectroscopy », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 119, n° 1, p. 73–80, 1996.

26

J. F. RANVILLE, D. J. CHITTLEBOROUGH ET R. BECKETT,
« Particle-Size and Element Distributions of Soil Colloids Implications for Colloid Transport », *Soil Science Society of America Journal*, vol. 69, p. 1173–1184, 2005.

29

P. S. REDWOOD, J. R. LEAD, R. M. HARRISON, I. P. JONES ET S. STOLL,
« Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy », *Environmental Science and Technology*, vol. 39, n° 7, p. 1962–1966, 2005.

188

J. REN ET A. I. PACKMAN,
« Coupled stream-subsurface exchange of colloidal hematite and dissolved zinc, copper, and phosphate »,

Environmental Science and Technology, vol. 39, n° 17, p. 6387–6394, 2005.

141

P. RICOU,

Procédés d'élimination d'ions métalliques sur cendres volantes de charbon et sur mélanges cendres/chaux,

Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1998.

297

L. A. ROESNER,

« Urban runoff pollution-summary thoughts - the state-of-practice today and for the 21st century »,

Water Science and Technology, vol. 39, n° 12, p. 353–360, 1999.

7

A. D. ROMASCHIN, L. N. BUI, M. THOMPSON, N. B. MCKEOWN ET P. G. KALMAN,

« Surface Modification of the Biomedical Polymer Poly(ethylene terephthalate) »,

Analyst, vol. 118, p. 463–474, 1993.

142

J. A. ROTOLE ET M. A. SHERWOOD,

« Boehmite (AlOOH-gamma) by XPS »,

Surface Science Spectra, vol. 5, n° 1, p. 53–59, 1998a.

142

J. A. ROTOLE ET M. A. SHERWOOD,

« Aluminium Foil by XPS »,

Surface Science Spectra, vol. 5, n° 1, p. 4–10, 1998b.

142

D. ROUX,

Encyclopaedia Universalis, chap. Colloïdes,

Hachette, 2000.

21

J.-N. ROUX,

« Les colloïdes »,

Notes de cours, Institut Navier (LCPC-ENPC-CNRS), 2004.

42

S. ROY ET D. DZOMBAK,

« Colloid release and transport processes in natural and model porous media »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 107, p. 245–262, 1996.

9

- J. N. RYAN ET M. ELIMELECH,
« Colloid mobilization and transport in groundwater »,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 107,
1996.
22, 24, 51, 53
- J. N. RYAN ET P. M. GSCHWEND,
« Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release : Relating Kinetics
to Intersurface Potential Energy »,
Journal of Colloid and Interface Science, vol. 164, n° 1, p. 21–34, 1994.
41, 44
- J. E. SAIERS ET G. M. HORNBERGER,
« Influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite
colloids »,
Water Resources Research, vol. 35, n° 6, p. 1713–1727, 1999.
38, 48
- J. E. SAIERS, G. M. HORNBERGER ET C. HARVEY,
« Colloidal silica transport through structured, heterogeneous porous media »,
Journal of Hydrology, vol. 163, n° 3-4, p. 271–288, 1994.
49
- J. E. SAIERS, G. M. HORNBERGER, D. B. GOWER ET J. S. HERMAN,
« The role of moving air-water interfaces in colloid mobilization within the
vadose zone »,
Geophysical Research Letters, vol. 30, n° 21, p. 1, 2003.
51
- J. SANSALONE ET D. GLENN,
« Temporal variations in heavy metal partitioning and loading in urban high-
way pavement sheet flow: Implications for in situ treatment design »,
Transportation Research Record, vol. 1720, p. 100–111, 2000.
19
- J. SANSALONE, S. BUCHBERGER ET S. AL-ABED,
« Fractionation of heavy metals in pavement runoff »,
Science of the Total Environment, vol. 189-190, p. 371–378, 1996.
19, 65
- J. A. SAUNDERS ET L. E. TORAN,
« Modeling of radionuclide and heavy metal sorption around low- and high-
pH waste disposal sites at Oak Ridge, Tennessee »,
Applied Geochemistry, vol. 10, n° 6, p. 673–684, 1995.

9

N. SAUTEJEAU,

« Bilan des trafics routiers 2004 »,

Rapport technique interne, Direction départementale de l'équipement de Loire-Atlantique, 2005.

58

L. E. SCHEMEL, B. A. KIMBALL ET K. E. BENCALA,

« Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado »,

Applied Geochemistry, vol. 15, n° 7, p. 1003–1018, 2000.

158

M. L. SCHLEGEL, L. CHARLET ET A. MANCEAU,

« Sorption of Metal Ions on Clay Minerals: II. Mechanism of Co Sorption on Hectorite at High and Low Ionic Strength and Impact on the Sorbent Stability »,

Journal of Colloid and Interface Science, vol. 220, n° 2, p. 392–405, 1999.

27

D. SCHWEICH, M. SARDIN ET M. JAUZEIN,

« Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution, and homogeneous reactions 2. illustrative examples »,

Water Resources Research, vol. 29, n° 3, p. 735–742, 1993.

152

J. C. SEAMAN,

« Thin-foil SEM analysis of soil and groundwater colloids: Reducing instrument and operator bias »,

Environmental Science and Technology, vol. 34, n° 1, p. 187–191, 2000.

187

P. SELVAM, B. VISWANATHAN ET V. SRINIVASAN,

« XPS studies of the surface properties of CaNi₅ »,*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 49, n° 2, p. 203–211, 1989.

195

T. K. SEN, K. C. KHILAR ET S. MAHAJAN,

« Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ on iron oxide and kaolin and its importance on Ni²⁺ transport in porous media »,*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211, n° 1, p. 91–102, 2002.

167

- P. M. A. SHERWOOD ET S. THOMAS,
« Valence Band Spectra of Aluminum Oxides, Hydroxides, and Oxyhydroxides
Interpreted by Xalpha Calculations »,
Analytical Chemistry, vol. 64, p. 2488–2495, 1992.
195
- L. SIGG, W. STUMM ET P. BEHRA,
Chimie des milieux aquatiques,
Dunod, 3^e édition, 2000.
22, 23, 24, 32, 109, 158, 170
- S. SIVASTAVA, S. BADRINARAYANAN ET A. MUKHEDKAR,
« X-ray photoelectron spectra of metal complexes of substituted 2,4-
pentanediones »,
Polyhedron, vol. 4, p. 409–414, 1985.
142
- P. SMITH ET C. DEGUELDRE,
« Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media »,
Journal of Contaminant Hydrology, vol. 13, n^o 1-4, p. 143–166, 1993.
9
- L. SORME ET R. LAGERKVIST,
« Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm »,
The Science of The Total Environment, vol. 298, n^o 1-3, p. 131–145, 2002.
16
- SPECTRUM MEDICAL INDUSTRIES INC.,
« Spectrapor Membrane »,
Manuel technique, 1975.
317
- A. SPIERENBURG ET C. DEMANZE,
« Pollution de sols : comparaison-application de la liste néerlandaise »,
Environnement et Technique, vol. 146, p. 79–81, 1995.
7
- G. SPOSITO,
The chemistry of soils,
Oxford University Press, New-York, 1989.
29
- F. STEVENSON,
« Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by
a modified potentiometric titration method »,
Soil Science, vol. 123, n^o 1, p. 10–17, 1977.

37

S. STOLL ET J. BUFFLE,

« Computer Simulation of Bridging Flocculation Processes: The Role of Colloid to Polymer Concentration Ratio on Aggregation Kinetics »,

Journal of Colloid and Interface Science, vol. 180, n° 2, p. 548–563, 1996.

108, 199

SÉTRA,

« L'eau et la route : problématique des milieux aquatiques »,

Rapport technique Volume 1, Service d'études techniques des routes et autoroutes, 1993.

15

SÉTRA,

« Réhabilitation de l'assainissement des voies rapides urbaines »,

Guide technique, Service d'études techniques des routes et autoroutes, Septembre 1995a.

15

SÉTRA,

« Pollution de proximité par voie aérienne : constat et perspectives »,

Note d'information 48, Service d'études techniques des routes et autoroutes, 1995b.

15

B. R. STROHMEIER, J. A. ROTOLE ET M. A. SHERWOOD,

« Gamma-Alumina (Al₂O₃-gamma) by XPS »,

Surface Science Spectra, vol. 5, n° 1, p. 18–24, 1998.

142

W. STUMM ET J. J. MORGAN,

Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters,

John Wiley and Sons, 3^e édition, ISBN 0-471-51185-4, 1995.

22

N. SUN, M. ELIMELECH, N.-Z. SUN ET J. RYAN,

« A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media »,

Journal of Contaminant Hydrology, vol. 49, n° 3-4, p. 173–199, 2001.

50

R. SUTHERLAND,

« Depth variation in copper, lead, and zinc concentrations and mass enrichment ratios in soils of an urban watershed »,

Journal of Environmental Quality, vol. 29, n° 5, p. 1414–1422, 2000.

8

S. W. SWANTON,

« Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behaviour »,

Advances in Colloid and Interface Science, vol. 54, p. 129–208, 1995.

41

M. TAVERNA, I. LE POTIER ET P. MORIN,

Électrophorèse capillaire,

Dans *Analyse et Caractérisation*, vol. P 3 365, p. 1–12, Techniques de l'ingénieur, 2003.

34

V. TEODORESCU, L. NISTOR ET J. VAN LANDUYT,

« High resolution TEM observation of in situ colloid formation in CaF₂ crystals »,

Materials Science Forum, vol. 239-241, p. 671–674, 1997.

27

T. TERISSE-VIALLIS,

Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles,

Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.

286

A. TESSIER, P. CAMPBELL ET M. BISSON,

« Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals »,

Analytical Chemistry, vol. 51, n° 7, p. 844–851, 1979.

8

D. THEVENOT,

Pollution des eaux pluviales urbaines: origine, niveaux et mobilité des polluants,

Dans *Rejets urbains par temps de pluie: pollutions et nuisances*, p. 81–93, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 1992.

6

M. L. THOMPSON ET R. L. SCHARF,

« Improved zero-tension lysimeter to monitor colloid transport in soils »,

Journal of Environmental Quality, vol. 23, n° 2, p. 378–383, 1994.

66

TIA,

« Spectre de filtration »,

Adresse : <http://www.tia.fr/procedes.htm>, consulté en 2005.

23

- E. TOMBACZ, Z. LIBOR, E. ILLES, A. MAJZIK ET E. KLUMPP,
« The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles », *Organic Geochemistry*, vol. 35, n° 3, p. 257–267, 2004.

29

- M. E. TUCCILLO,
« Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers », *Science of The Total Environment*, vol. 355, n° 1-3, 2005.

19, 124

- N. TUFENKJI, J. A. REDMAN ET M. ELIMELECH,
« Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments », *Environmental Science and Technology*, vol. 37, p. 616–623, 2003.

50

- M. T. VAN GENUCHTEN ET WIERANGA,
« Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. », *Soil Science Society of America Journal*, vol. 40, n° 4, p. 473–480, 1976.

150

- J. VILLERMAUX,
Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 1993.

74

- C. WAGNER, J. MOULDER, L. DAVIS ET W. RIGGS,
Handbook for X-Ray Photoelectron Spectroscopy – A Reference Book of Standard Data for Use in XPS, Perking-Elmer Corporation, 1979.

142, 195

- P. W. WANG ET L. ZHANG,
« Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 194, n° 1-2, p. 129–134, 1996.

142, 195

- L. A. WARREN ET E. A. HAACK,
« Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments », *Earth-Science Reviews*, vol. 54, n° 4, p. 261–320, 2001.

286

- H. WEIGAND, K. U. TOTSCHKE, I. KOGEL-KNABNER, E. ANNWEILER, H. H. RICH-
NOW ET W. MICHAELIS,
« Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical trans-
formation under unsaturated flow conditions »,
European Journal of Soil Science, vol. 53, n° 1, p. 71–81, 2002.
191
- E. WIELAND, J. TITS ET M. BRADBURY,
« The potential effect of cementitious colloids on radionuclide mobilisation in
a repository for radioactive waste »,
Applied Geochemistry, vol. 19, n° 1, p. 119–135, 2004.
48
- P. WIGINGTON JR., C. RANDALL ET T. GRIZZARD,
« Accumulation of selected trace metals in soils of urban runoff detention ba-
sins »,
Water Resources Bulletin, vol. 19, n° 5, p. 709–718, 1983.
5
- K. J. WILKINSON, E. BALNOIS, G. G. LEPPARD ET J. BUFFLE,
« Characteristic features of the major components of freshwater colloidal
organic matter revealed by transmission electron and atomic force micro-
scopy »,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 155,
n° 2-3, p. 287–310, 1999.
27
- T. WINIARSKI, C. DELOLME, J.-P. BEDELL, M. GHIDINI ET Y. PERRODIN,
« Distribution spatiale des paramètres physico-chimiques et biologiques le
long d'un profil de sol d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales de la ville de
Lyon »,
Dans *Novatech*, vol. 2, p. 751–758, Lyon, 2001.
7, 8, 184
- H. WISCHMANN, H. STEINHART, K. HUPE, G. MONTRESORI ET R. STEGMANN,
« Degradation of selected PAHs in soil/compost and identification of interme-
diates »,
International Journal of Environmental Analytical Chemistry, vol. 64, n° 4,
p. 247–255, 1996.
191
- C.-H. WU, C.-F. LIN, H.-W. MA ET T.-Q. HSI,
« Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto g-Al₂O₃ »,
Water Research, vol. 37, p. 743–752, 2003.
158

- K. M. YAO, M. HABIBIAN ET C. O'MELIA,
« Water and waste water filtration : concepts and application »,
Environmental Science and Technology, vol. 5, n° 11, p. 1105–1112, 1971.
52
- R. YONG, A. MOHAMED ET B. WARKENTIN,
Principles of Contaminant Transport in Soils, vol. 73 de *Developments in Geotechnical Engineering*,
Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1992.
30, 31, 38
- Y. A. YOUSEF, T. HVITVED-JACOBSEN, H. H. HARPER ET L. Y. LIN,
« Heavy metal accumulation and transport through detention ponds receiving highway runoff »,
The Science of The Total Environment, vol. 93, p. 433–440, 1990.
5
- Y. A. YOUSEF, T. HVITVED-JACOBSEN, J. SLOAT ET W. LINDEMAN,
« Sediment accumulation in detention or retention ponds »,
The Science of The Total Environment, vol. 146-147, p. 451–456, 1994a.
5, 8
- Y. A. YOUSEF, L. Y. LIN, W. LINDEMAN ET T. HVITVED-JACOBSEN,
« Transport of heavy metals through accumulated sediments in wet ponds »,
The Science of The Total Environment, vol. 146-147, p. 485–491, 1994b.
8
- W. YUAN ET A. L. ZYDNEY,
« Humic acid fouling during ultrafiltration »,
Environmental Science and Technology, vol. 34, n° 23, p. 5043–5050, 2000.
29
- W. YUAN ET A. L. ZYDNEY,
« Humic acid fouling during microfiltration »,
Journal of Membrane Science, vol. 157, n° 1, p. 1–12, 1999.
29
- Y. YUAN, K. HALL ET C. OLDHAM,
« A preliminary model for predicting heavy metal contaminant loading from an urban catchment »,
The Science of The Total Environment, vol. 266, n° 1-3, p. 299–307, 2001.
6
- J. ZHANG ET J. BUFFLE,
« Multi-method determination of the fractal dimension of hematite aggregates »,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 107, p. 175–187, 1996.

189

X. ZHANG, E. SULLIVAN ET L. YOUNG,

« Evidence for aromatic ring reduction in the biodegradation pathway of carboxylated naphthalene by a sulfate reducing consortium »,

Biodegradation, vol. 11, n° 2-3, p. 117–124, 2000.

192

J. ZHUANG, M. FLURY ET Y. JIN,

« Colloid-Facilitated Cs Transport through Water-Saturated Hanford Sediment and Ottawa Sand »,

Environmental Science and Technology, vol. 37, n° 21, p. 4905–4911, 2003.

49

Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques

Applications en assainissement routier

Résumé

L'impact des infrastructures de transport sur l'environnement est une des préoccupations du ministère en charge de l'environnement. Le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces urbanisées engendre un effluent complexe plus ou moins pollué. L'objet de ce travail était de préciser le rôle de la fraction colloïdale sur la mobilité des éléments traces en assainissement routier.

Pour cela nous avons procédé à deux échelles, d'une part d'une manière globale en instrumentant un bassin d'infiltration des eaux pluviales, afin de collecter et de qualifier l'effluent au cours de la chaîne d'infiltration depuis la route jusqu'aux eaux interstitielles ; d'autre part en simulant à l'échelle de la colonne de laboratoire, les sollicitations subies par le sédiment au cours de l'année, c'est à dire des variations de force ionique et des variations de charge hydraulique.

L'isolement de la fraction colloïdale a été assuré par un protocole d'ultrafiltration et la caracté-

sation a été réalisée en couplant les analyses physico-chimiques (ICP-AES, SAA, MEB, MEBE, MET, XPS) et un code de calcul géochimique.

Les résultats obtenus sur le terrain mettent en évidence l'existence et la grande variabilité de la fraction colloïdale. Seul le cuivre y est toujours présent entre 4 et 59 % de sa concentration totale. Une méthodologie visant à réduire l'incertitude a été mise au point.

La chute de la force ionique entraîne une mobilisation colloïdale d'aluminium, de cuivre, de plomb et de matière organique, alors que les cycles d'arrêt-reprise du débit mobilisent le cuivre, le fer, le zinc, le nickel et des composés organiques.

La caractérisation colloïdale des éluats montre que les éléments traces sont associés à des oxydes d'aluminium et de fer accompagnés de substances organiques issues de la dégradation biologique mais qui sont à identifier.

Mots-clé : Assainissement, Bassin, Colloïdes, Eaux de ruissellement, Hydrogéochimie, Infiltration, MEB, MET, Métaux lourds, Milieu poreux, Modèles, SedFFF, Sédiment, Spectroscopie, Transport couplé, Ultrafiltration, XPS-ESCA.

Colloidal transfer and transport of metallic pollutants Applications in road runoff management

Abstract

Impact of transport infrastructures, and more generally of urban spaces, on the environment is one of the ministry in load of the environment concerns. The runoff waters of urban impervious surfaces are composed of complex various pollutants. The topic of this work was to specify the colloidal fraction role on the mobility of trace elements in road runoff management.

The study was performed at the scale of an infiltration basin equipped to collect and qualify the waters from the road to interstitial volume in the sediment. This global assessment was completed by laboratory column experiments to mimic the variation of ionic strength and hydraulic head.

The colloidal fraction collection was collected by ultrafiltration and the characterization was carried out by coupling the physico-chemical analyses (ICP-

AES, SAA, MEB, MEBE, STEM, XPS) and a geochemical computer code.

The results obtained in situ highlight the existence and the great variability of the colloidal fraction. Only copper was always present in the colloidal fraction from 4 to 59 % of total concentration. A methodology to reduce uncertainty was developed.

A strong ionic strength decrease induced a colloidal organic matter release and lead, copper, aluminium mobilization, whereas stop and flow experiment mobilized copper iron, zinc, nickel and organic compounds.

The characterization of the colloidal fraction showed that trace elements were associated with aluminium and iron oxides and with organic substances resulting from biological degradation but which are to be identified.

Keywords: Basin, Colloid, Coupled Transport, Heavy Metals, Hydrogeochemistry, Infiltration, Modelling, Porous Medium, Runoff Water, SedFFF, Sediment, SEM, Spectroscopy, STEM, Ultrafiltration, Road storm drainage, XPS-ESCA.

Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE
MÉCANIQUE, THERMIQUE ET GÉNIE CIVIL

Annexes

Année 2006

Thèse de DOCTORAT

Discipline : SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR
Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Présentée et soutenue publiquement par :

BERTRAND DURIN

Ingénieur des travaux publics de l'État

le 2 juin 2006

au laboratoire central des ponts et chaussées à Bouguenais, Loire-Atlantique

TITRE

Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques

Applications en assainissement routier

JURY

Rapporteurs :	M ^{me} Marie-Odile SIMONNOT	Professeur, Institut national polytechnique de Lorraine
	M. Michel BAUDU	Professeur, Université de Limoges
Examineurs :	M ^{me} Cécile DELOLME	Ingénieur divisionnaire des TPE (HDR), École nationale des travaux publics de l'État
	M. Patrick LEGENTILHOMME	Professeur, IUT de St Nazaire, Université de Nantes, président du jury
	M. Pierre LE CLOIREC	Professeur, École des mines de Nantes, directeur de thèse
	M. Michel LEGRET	Directeur de recherche, Laboratoire central des ponts et chaussées, co-directeur de thèse
Invité :	M ^{me} Béatrice BÉCHET	Chargée de recherche, Laboratoire central des ponts et chaussées, conseillère d'étude

Directeur de thèse :	Pr. Pierre LE-CLOIREC
Laboratoire :	GEPEA-UMR CNRS 6144 École des mines de Nantes, 4 rue Kastler, BP 20722, 44307 Nantes CEDEX 3
Directeur de thèse :	Dr. Michel LEGRET
Laboratoire :	Division eau et environnement Laboratoire central des ponts et chaussées, route de Bouaye, BP 4129, Bouguenais CEDEX

N° ED 0367 – 226

© *Bertrand DURIN.*

Université de Nantes, GÉPEA-UMR CNRS 6144.

<http://gepea.univ-nantes.fr/>

Division eau et environnement,

Laboratoire central des ponts et chaussées (LCPC), Bouguenais, France.

http://www.lcpc.fr/fr/presentation/organigramme/div_eau/index.php

Tous droits réservés.

Deuxième partie

Annexes

Contenu

A	Quelques rappels mathématiques et compléments théoriques	275
A.1	Équation de Poisson-Boltzmann	276
A.1.1	Répartition d'une distribution de charges au voisinage d'une source, équation de Boltzmann	276
A.1.2	Équation de Poisson	277
A.1.3	Équation de Poisson-Boltzmann	277
A.1.4	Équation de Poisson-Boltzmann linéarisée	278
A.2	Équation de Gouy-Chapman	279
A.3	Modèles de double couche	283
A.3.1	Modèle à capacité constante (modèle de Helmholtz)	283
A.3.2	Modèle de couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman)	283
A.3.3	Modèle de couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman-Stern)	284
A.3.4	Modèle de la triple couche (modèle de Gouy-Chapman- Stern-Grahame)	284
B	Résultats complémentaires d'ACP	287
B.1	Fraction dissoute	287
B.2	Total	289
C	Compléments sur les techniques analytiques	291
C.1	Techniques spectroscopiques	291
C.1.1	ICP-AES : limites de quantification et incertitudes	291
C.1.2	SAA : limites de quantification et incertitudes	292
C.1.3	Incertitudes : suivi entre laboratoires	293
C.2	XPS-ESCA	294
C.2.1	Principe	294
C.2.2	Effet de charge	296
C.2.3	Déplacements chimiques	296
C.2.4	Caractéristiques du matériel utilisé	296
C.2.5	Décomposition des spectres	297
C.3	Résultats complémentaires	299
C.3.1	Sédiments	299
C.3.2	Éluats	301

D	Calcul de la vitesse d'infiltration	303
E	Prélèvement automatisé	305
E.1	Présentation	305
E.2	Fonctionnement	306
E.3	Configuration du préleveur	308
F	Protocoles détaillés	311
F1	Matériel de terrain : routine	311
F2	Filtration-Ultrafiltration	312
F2.1	Filtration « sous vide »	312
F2.2	Ultrafiltration par pression	314
F3	Notion de seuil de coupure	316
G	Détails des propriétés de l'Äktaprime	319
H	Calcul de la répartition des particules	323
I	Tableaux complémentaires	327
J	Rapports CHESS	335
J.1	GC1	335
J.2	GC2	341
J.3	GC3	348
J.4	Eau de ruissellement (été)	353
J.5	Eau de ruissellement (hiver)	359
J.6	Eau de surface	364
J.7	Eau interstitielle (printemps)	368
J.8	Eau interstitielle (été)	372

Quelques rappels mathématiques et compléments théoriques

Rappels de calcul et de notation

L'opérateur gradient s'applique à un champ scalaire f et se note :
 $\overrightarrow{\text{grad}}(f) = \vec{\nabla} f$.

L'opérateur divergence s'applique à un champ vectoriel \vec{A} et se note : $\text{div}(\vec{A})$.

L'opérateur laplacien, appliqué à un champ scalaire f , se note : Δf .

Par ailleurs on a :

$$\Delta f = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(f)) \quad (\text{A.1})$$

Transformée de Laplace

On ne rappelle pas les hypothèses à vérifier pour pouvoir appliquer la formule, on admet qu'elles sont vérifiées.

Par ailleurs, on se place dans la plupart des cas en régime stationnaire ce qui élimine les variations dépendantes du temps.

Enfin, n'oublions pas que l'on manipule, dans nos cas, des grandeurs physiques qui vérifient les propriétés de continuité ou de dérivation quand on en a besoin. On ne redémontrera donc pas à chaque fois le sens mathématique des calculs.

Pour une fonction f , localement intégrable, dépendant d'une variable temporelle t (donc $t \in \mathbb{R}^+$) et d'une variable d'espace z , on définit la transformée de Laplace de f par :

$$\mathcal{L}(f)(z,s) = \bar{f}(z,s) = \int_0^{\infty} f(z,t) e^{-st} dt \quad (\text{A.2})$$

De cette définition, il en découle, avec une intégration par parties, que :

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial^n f}{\partial t^n} \right] = s^n \bar{f}(z,s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-1-k} \frac{\partial^k f}{\partial t^k}(z,0) \quad (\text{A.3})$$

$$\mathcal{L} \left[\frac{\partial f}{\partial z} \right] = \frac{\partial \bar{f}}{\partial z}(z,s) \quad (\text{A.4})$$

Rappels de physique

Pour tout champ électrique \vec{E} , il existe un potentiel V tel que $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V)$.

De plus, pour une distribution de charges $\rho(M,t)$ la loi locale de Gauss donne :

$$\text{div}(\overrightarrow{E}(M,t)) = \frac{\rho(M,t)}{\epsilon_0} \quad (\text{A.5})$$

Pour une distribution volumique de charge ρ (C.m^{-3}), on peut définir une distribution surfacique σ (C.m^{-2}) par :

$$\sigma = \int_0^{\infty} \rho dx \quad (\text{A.6})$$

A.1 Équation de Poisson-Boltzmann

A.1.1 Répartition d'une distribution de charges au voisinage d'une source, équation de Boltzmann

$$\rho = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right) \quad \text{C.m}^{-3} \quad (\text{A.7})$$

avec :

- ρ , la densité volumique de charges (C.m^{-3}) ;

- n_i , le nombre d'ions de type i par unité de volume près de la surface (m^{-3});
- $n_{i\infty}$, le nombre d'ions de type i par unité de volume loin de la surface, c'est-à-dire la quantité de matière relative à la concentration macroscopique dans la solution (m^{-3});
- z_i , la valence de l'ion i (sans dimension);
- φ , le potentiel dans la solution (V).

A.1.2 Équation de Poisson

L'équation de Poisson est obtenue à partir de la combinaison des équations A.1 et A.5:

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = \text{div}(-\vec{\nabla}\varphi) = -\Delta\varphi \quad (\text{A.8})$$

$$\boxed{\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon}} \quad (\text{A.9})$$

avec:

- $\Delta\varphi$, le Laplacien de φ ($\text{V}\cdot\text{m}^{-2}$);
- ρ , la densité volumique de charge ($\text{C}\cdot\text{m}^{-3}$);
- $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, la permittivité du milieu ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$).

Dans cette étude, on considère des ions hydratés ou non qui se rapprochent d'une particule aux dimensions beaucoup plus importantes que celle d'un ion. Aussi, on peut considérer l'ion comme ponctuel et la particule comme un *plan chargé infini*. Le problème se décrit donc seulement suivant la direction perpendiculaire à ce plan, direction permettant de mesurer la distance des ions à la surface. Cette considération majeure étant prise, l'équation A.9 devient:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (\text{A.10})$$

A.1.3 Équation de Poisson-Boltzmann

En combinant les équations A.7 et A.10 on obtient:

$$\boxed{\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right)} \quad (\text{A.11})$$

A.1.4 Équation de Poisson-Boltzmann linéarisée

À partir de l'équation A.7 on peut effectuer un développement limité au premier ordre en admettant que $z_i e \varphi \ll k_B T$, ce qui fournit :

$$\rho = \sum_i z_i e n_{i\infty} \left[1 - \frac{z_i e \varphi}{k_B T} \right] \quad (\text{A.12})$$

L'électroneutralité de la solution impose :

$$\sum_i z_i e n_{i\infty} = 0 \quad (\text{A.13})$$

Ce qui, réinjecté dans l'équation A.12 donne :

$$\rho = - \sum_i z_i^2 n_{i\infty} e^2 \left(\frac{\varphi}{k_B T} \right) \quad (\text{A.14})$$

De là, à partir des équations A.10 et A.14 on peut écrire :

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \left[\left(\frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \right) \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \right] \varphi \quad (\text{A.15})$$

Inévitablement, ce résultat nous conduit à poser :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \quad (\text{A.16})$$

Or la force ionique de la solution est définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{A.17})$$

avec :

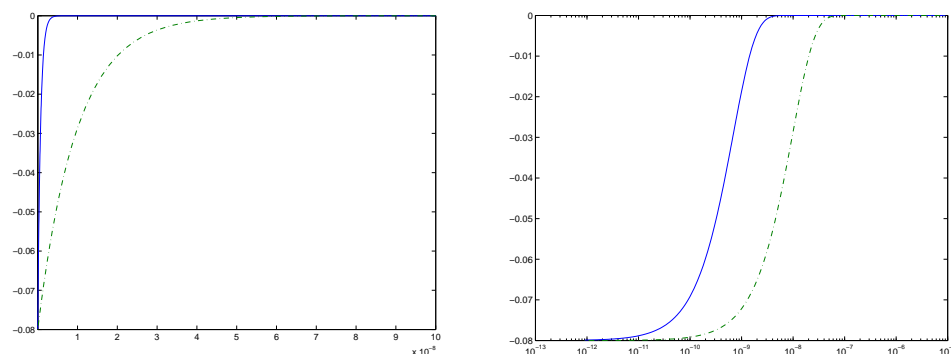
- I, la force ionique (mol.L^{-1}) ;
- $C_i = \frac{n_{i\infty}}{1000 N_a}$, la concentration de l'espèce i dans la solution en mol.L^{-1} , le facteur 1000 provenant de la conversion des m^3 en L.

En réécrivant l'équation A.16 en fonction de l'équation A.17 on obtient :

$$\kappa^2 = \frac{2000 e^2 N_a I}{\varepsilon k_B T} \quad (\text{A.18})$$

et d'après les expressions de R et F on obtient :

$$\boxed{\kappa^2 = \frac{2000 F^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 R T}} \quad (\text{A.19})$$



(a) Variation du potentiel dans la double couche (Échelle linéaire)

(b) Variation du potentiel dans la double couche (Échelle logarithmique)

FIGURE A.1 – Variation du potentiel dans la double couche en fonction de la force ionique: $I=2.10^{-1}$ mol.L⁻¹ en trait plein; $I=10^{-3}$ mol.L⁻¹ en trait pointillé et de la distance à la surface (m).

Cette formulation permet de donner à l'équation A.15 une forme rassurante:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \kappa^2 \varphi \quad (\text{A.20})$$

qui s'intègre aisément avec comme conditions aux limites $\varphi_{x \rightarrow 0} = \varphi_0$ et $\varphi_{x \rightarrow +\infty} = 0$ en:

$$\boxed{\varphi = \varphi_0 \exp(-\kappa x)} \quad (\text{A.21})$$

A.2 Équation de Gouy-Chapman

Reprenons l'équation de Poisson-Boltzmann A.11 et multiplions les deux membres par $2 \frac{d\varphi}{dx}$, on obtient alors:

$$2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} \right) = 2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) \left\{ -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right) \right\} \quad (\text{A.22})$$

Cet artifice de calcul nous permet de faire apparaître l'expression de la dérivée par rapport à x de $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$; ainsi A.22 devient par intégration:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{2 k_B T}{\varepsilon}\right) \sum_i n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right) + (\text{Constante par rapport à } x) \quad (\text{A.23})$$

Or nous avons vu que $\varphi \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0$, il en est de même pour $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$. L'équation A.23 devient alors :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{2k_B T}{\varepsilon}\right) \sum_i n_{i\infty} \left[\exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (\text{A.24})$$

On ne poursuit les calculs que pour le cas d'un électrolyte symétrique ce qui supprime la somme :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{2k_B T n_\infty}{\varepsilon}\right) \left[\exp\left(-\frac{z e \varphi}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{z e \varphi}{k_B T}\right) - 2 \right] \quad (\text{A.25})$$

Mais encore, en remarquant que : $\forall a \in \mathbb{C}, (\exp(-a) - \exp(a))^2 = (\exp(-2a) + \exp(2a) - 2)$ on obtient :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{2k_B T n_\infty}{\varepsilon}\right) \left[\exp\left(-\frac{z e \varphi}{2k_B T}\right) - \exp\left(\frac{z e \varphi}{2k_B T}\right) \right]^2 \quad (\text{A.26})$$

Ce qui peut aussi s'écrire :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \left(\frac{2k_B T n_\infty}{\varepsilon}\right) \left[-2 \sinh\left(\frac{z e \varphi}{2k_B T}\right) \right]^2 \quad (\text{A.27})$$

L'ambiguïté de signe est levée par des considérations physiques que l'on s'impose et qui donnent $\sigma_0 > 0$:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = -\sqrt{\frac{8k_B T n_\infty}{\varepsilon}} \sinh\left(\frac{z e \varphi}{2k_B T}\right) \quad (\text{A.28})$$

En reprenant les équations A.6 et A.9 on obtient :

$$\sigma = \varepsilon \int_0^\infty \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx \quad (\text{A.29})$$

soit :

$$\sigma = \varepsilon \left[\frac{d\varphi}{dx} \right]_0^\infty \quad (\text{A.30})$$

Les conditions aux limites impliquent alors :

$$\sigma = -\varepsilon \frac{d\varphi}{dx}(0) \quad (\text{A.31})$$

En réinjectant ce résultat dans l'équation A.28, on obtient l'équation de Gouy-Chapman :

$$\sigma_0 = -\sigma_s = \sqrt{8\varepsilon k_B T n_\infty} \sinh\left(\frac{z e \varphi_s}{2k_B T}\right) \quad (\text{A.32})$$

Ce qui, en remplaçant par les expressions de C et de R, donne :

$$\sigma_0 = -\sigma_s = \sqrt{8 \cdot 10^3 \varepsilon R T C} \sinh\left(\frac{zF\varphi_s}{2RT}\right) \quad (\text{A.33})$$

Pour un électrolyte quelconque plus complexe, on obtiendrait en toute rigueur :

$$\sigma_0 = -\sigma_s = \sqrt{(8\varepsilon k_B T) \sum_i n_{i\infty} \left[\exp\left(-\frac{z_i e \varphi_s}{k_B T}\right) - 1 \right]} \quad (\text{A.34})$$

et

$$\sigma_0 = -\sigma_s = \sqrt{(8 \cdot 10^3 \varepsilon R T) \sum_i C_i \left[\exp\left(-\frac{z_i F \varphi_s}{R T}\right) - 1 \right]} \quad (\text{A.35})$$

Revenons à l'équation A.26 qui devient en posant $y = \frac{z e \varphi}{k_B T}$ après avoir réglé la question du carré :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right) = \left(\frac{2 e^2 z^2 n_\infty}{\varepsilon k_B T}\right)^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{y}{2}\right) - \exp\left(\frac{y}{2}\right) \right] \quad (\text{A.36})$$

soit ;

$$\left(\frac{dy}{dx}\right) = \kappa \left[\exp\left(-\frac{y}{2}\right) - \exp\left(\frac{y}{2}\right) \right] \quad (\text{A.37})$$

Effectuons alors un changement de variable judicieux en posant $u = \exp\left(\frac{y}{2}\right)$ qui donne $dy = 2 \exp\left(-\frac{y}{2}\right) du$. D'où :

$$\frac{dy}{e^{(-\frac{y}{2})} - e^{(\frac{y}{2})}} = \frac{2du}{e^{(\frac{y}{2})} (e^{(-\frac{y}{2})} - e^{(\frac{y}{2})})} = \frac{2du}{1 - e^y} = \frac{2du}{1 - u^2} = \frac{du}{1 - u} + \frac{du}{1 + u} \quad (\text{A.38})$$

Ainsi en combinant les équations A.37 et A.38 on obtient :

$$\frac{du}{1 - u} + \frac{du}{1 + u} = \kappa dx \quad (\text{A.39})$$

qui s'intègre en

$$\ln\left(\frac{1+u}{1-u}\right) = \kappa x + \text{Fonction ne dépendant pas de } x \quad (\text{A.40})$$

Or pour $x = 0$, $\varphi = \varphi_0$, $y = y_0$, $u = u_0$ ce qui nous donne :

$$\ln\left(\frac{(1+u)(1-u_0)}{(1-u)(1+u_0)}\right) = \kappa x \quad (\text{A.41})$$

D'où en remplaçant u par son expression :

$$\frac{\exp\left(\frac{ze\varphi}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\varphi}{2k_B T}\right) + 1} = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T}\right) + 1} \exp(-\kappa x) \quad (\text{A.42})$$

On pose alors :

$$\begin{cases} Y = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\varphi}{2k_B T}\right) + 1} \\ Y_0 = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2k_B T}\right) + 1} \end{cases} \quad (\text{A.43})$$

Pour de faibles valeurs de φ l'équation A.42 combinée à l'équation A.43 fournit :

$$\frac{ze\varphi}{4k_B T} = Y_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{A.44})$$

et inversement l'équation A.43 nous montre que pour les grandes valeurs de φ_0 , Y_0 tend vers 1.

Pour finir, on obtient alors le potentiel dans la couche diffuse :

$$\boxed{\varphi = \frac{4k_B T}{ze} \exp(-\kappa x)} \quad (\text{A.45})$$

A.3 Modèles de double couche

A.3.1 Modèle à capacité constante (modèle de Helmholtz)

Dans ce formalisme, la double couche (qui en fait, n'en est qu'une !) consiste en deux plans parallèles (FIG. A.2(a)). Tous les ions contenus dans cette couche sont adsorbés à la surface de manière spécifique et créent ainsi une densité de charge σ_0 qui vient contrebalancer le déficit de charge de la surface de la particule. Le plan (ou du moins le volume, repéré par 3 dimensions, dont l'une est très inférieure aux deux autres) défini par la position des centres des ions donne le plan de Helmholtz (PH). Cette distribution génère un champ électrique dont dérive le potentiel φ_0 . Ce modèle peut être alors décrit par une relation linéaire liant la densité de charge au potentiel par un seul paramètre, la capacité C du condensateur ainsi formé et définie par :

$$C = \frac{\sigma_0}{\varphi_0} \quad (\text{A.46})$$

Les ions non adsorbés ne sont pas pris en considération. La force ionique de la solution n'influe alors pas sur le potentiel.

A.3.2 Modèle de couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman)

Ce modèle prend en compte la présence de deux couches dans la région interfaciale (FIG. A.2(b)) : une couche de surface pour les espèces adsorbées spécifiquement et une couche diffuse externe dans laquelle se trouvent les contre-ions. Les distributions des ions, de la charge et du potentiel sont décrites par l'équation de Poisson-Boltzmann¹. La relation entre la charge de surface et le potentiel au plan de Stern φ_s est donnée par l'équation de Gouy-Chapman² [Hiemenz et Rajagopalan, 1997] pour un électrolyte symétrique comme une solution de NaCl de concentration C en mol.L⁻¹ (le résultat serait différent pour une solution de CaCl₂ par exemple, cf. § A.2) : pour la charge,

$$\sigma_0 = -\sigma_s = \sqrt{8 \cdot 10^3 \varepsilon R T C} \sinh\left(\frac{zF\varphi_s}{2RT}\right) \quad (\text{A.47})$$

-
1. Le détail est fourni au paragraphe A.1.
 2. Le détail est fourni au paragraphe A.2.

pour le potentiel,

$$\varphi = \frac{4k_B T}{ze} \exp(-\kappa x) \quad (\text{A.48})$$

avec :

- σ_0 , la densité des charges spécifiquement adsorbées, (C.m^{-2});
- σ_s , la densité des charges non spécifiquement adsorbées (C.m^{-2});
- z la valence de l'électrolyte;
- $\varphi_0 = \varphi_s$, le potentiel au niveau de la surface, (V).

On constate que, dans cette formulation, le potentiel dans la double couche est fortement influencé par la force ionique puisqu'il dépend de C et z .

On fait ici l'hypothèse que φ_s , est identique à φ_0 et que σ_s (la densité de charges sur l'épaisseur de la couche diffuse), est égale, en module, à σ_0 . Comme on l'a vu, on considère les ions comme ponctuels et le solvant comme un *continuum diélectrique*, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve proche de la surface chargée.

A.3.3 Modèle de couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman-Stern)

Dans le modèle de Gouy-Chapman, on a supposé que les ions sont des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher jusqu'à une distance nulle du solide. Ceci mène à des valeurs de la capacité de double couche qui tendent vers l'infini lorsque le potentiel de la surface du solide devient très élevé. Pour répondre à ce problème, Stern a combiné les approches de Helmholtz et de Gouy-Chapman en supposant que les ions de l'électrolyte ne pouvaient pas s'approcher à une distance inférieure au rayon ionique des *espèces solvatées*, le lieu des centres des ions solvatés définissant un plan de moindre approche des espèces appelé plan externe de Helmholtz (PEH) (FIG. A.2(c)). L'interface solide/solution se décompose donc en deux parties. La première partie est une couche compacte (couche de Stern) d'épaisseur δ . La deuxième partie est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle de Gouy-Chapman.

A.3.4 Modèle de la triple couche (modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahame)

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern ne tient compte que des forces de nature électrostatique et ainsi que des espèces adsorbées non spécifiquement dans

le plan externe de Helmholtz (PEH). Grahame a proposé un modèle structural de la double couche qui reprend les concepts évoqués précédemment :

- adsorption spécifique dans le plan interne de Helmholtz (PIH) (qui correspond au plan de Helmholtz (PH) ;
- adsorption non spécifique au PEH ;
- répartition dans la couche diffuse.

La quantification de la charge de surface dans les trois plans caractéristiques de la double couche permet une meilleure connaissance de l'interface solide/électrolyte. Il est important de différencier la charge de surface de la particule σ_0 qui est reliée aux charges fixes de la particule et les charges de surface de la couche de Stern σ_i dues à l'adsorption spécifique des ions qui interagissent avec les groupes de surface. Finalement, la charge de surface liée au plan de cisaillement (charge électrocinétique) σ_s est la partie de la charge de surface qui n'est pas compensée par les ions de la couche de Stern (FIG. A.2(d)).

Ainsi on obtient :

$$\sigma_0 = -(\sigma_i + \sigma_s) \quad (\text{A.49})$$

$$\sigma_0 = C_1 (\varphi_0 - \varphi_i) \quad (\text{A.50})$$

$$\sigma_s = C_2 (\varphi_s - \varphi_i) \quad (\text{A.51})$$

L'épaisseur de la couche diffuse κ^{-1} ne dépend que de la concentration en sel C et de la température. À température constante, κ^{-1} diminue lorsque C augmente (FIG. A.1).

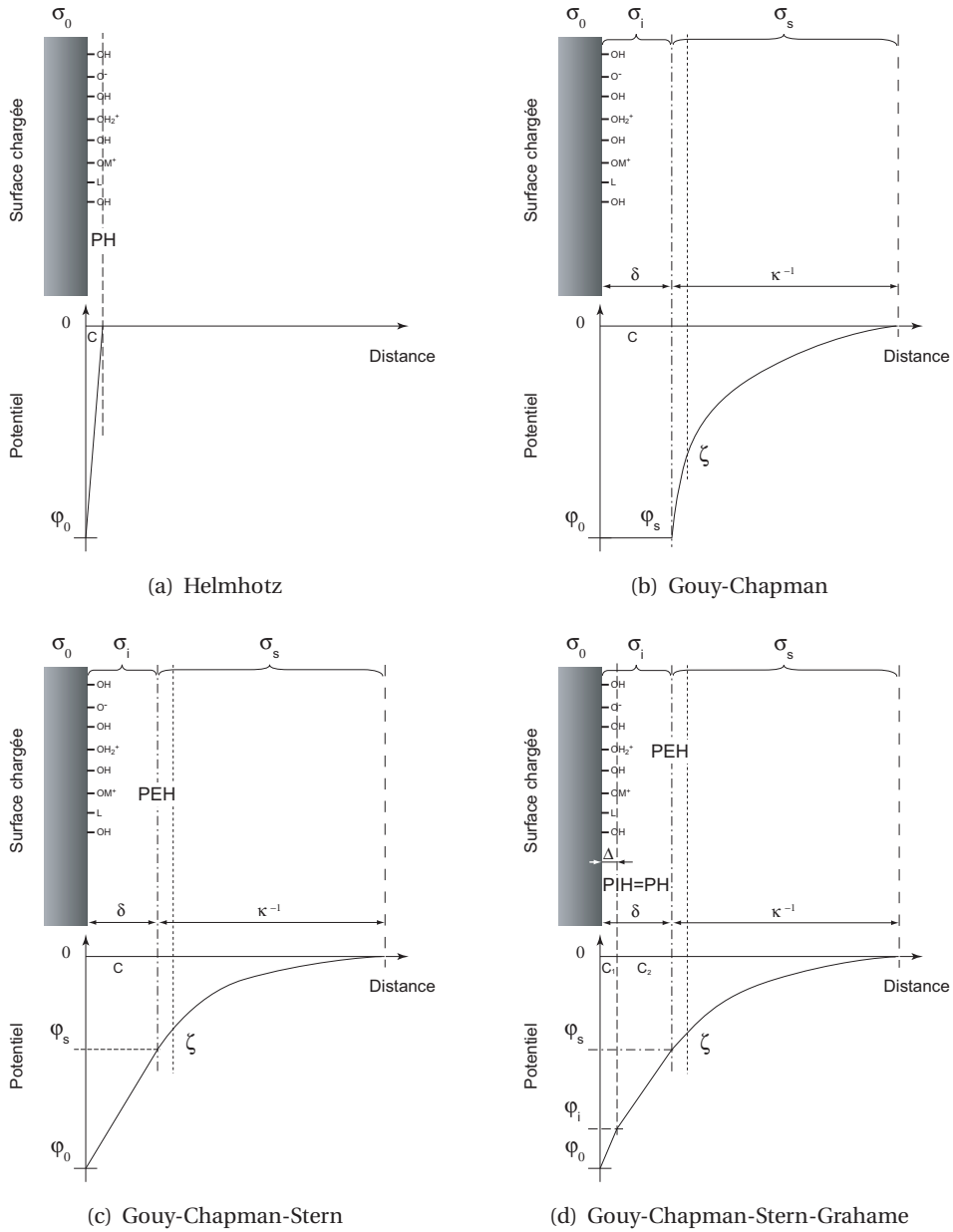


FIGURE A.2 – Modèles présentant la structure des charges et du potentiel dans la double couche (adapté d'après Paszuta [2005]; Terisse-Viallis [2000]; Warren et Haack [2001]).

Résultats complémentaires d'ACP

B.1 Fraction dissoute

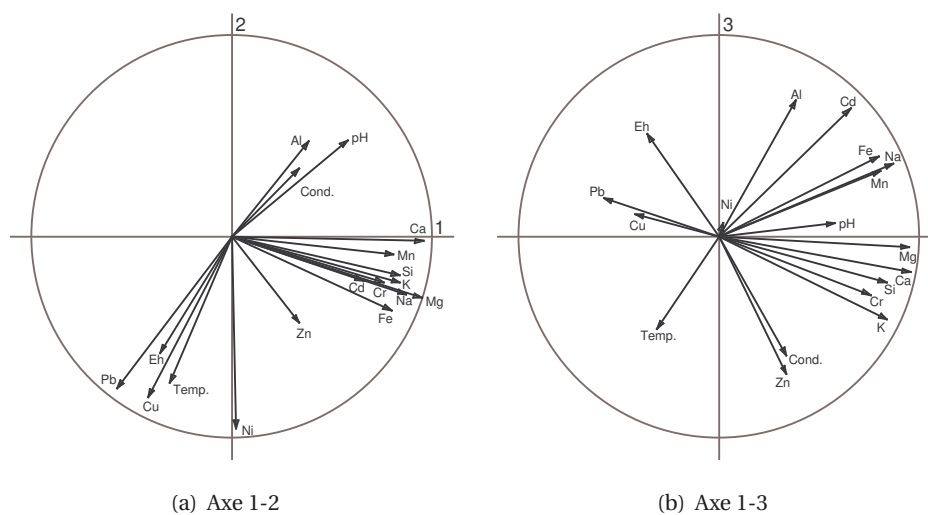


FIGURE B.1 – Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau de ruissellement) : les premiers axes représentent respectivement 42,51 %, 23,36 % et 16,22 % de l'inertie du nuage de points.

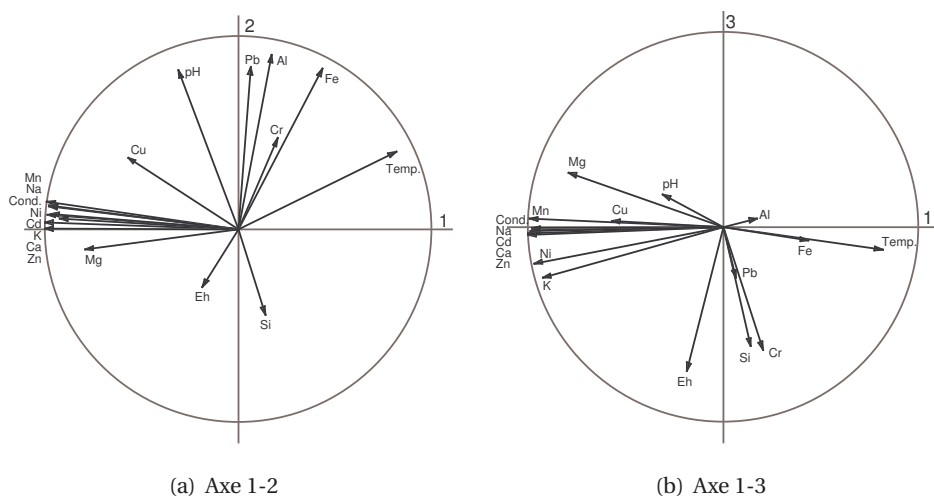


FIGURE B.2 – Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau de surface) : les premiers axes représentent respectivement 53,32 %, 20,77 % et 8,93 % de l'inertie du nuage de points.

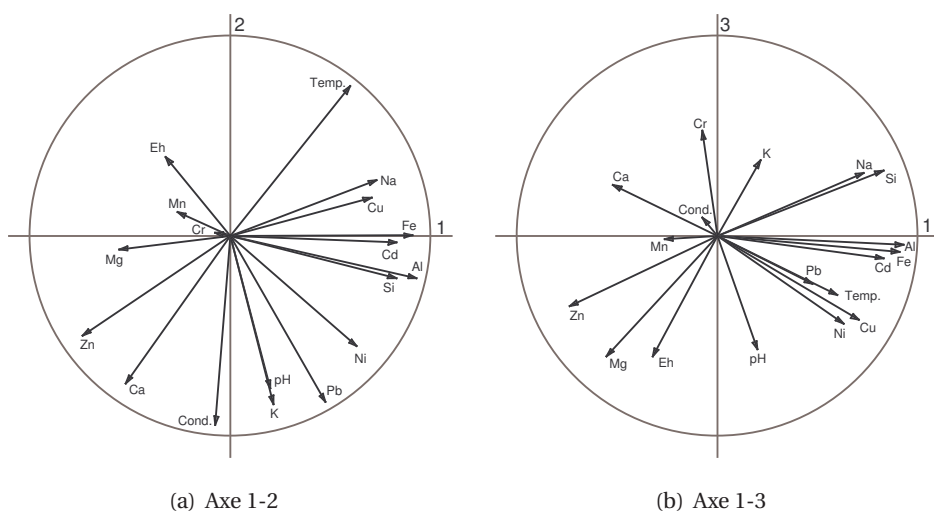


FIGURE B.3 – Cercles de corrélation dans la fraction dissoute (eau interstitielle) : les premiers axes représentent respectivement 35,69 %, 27,02 % et 13,25 % de l'inertie du nuage de points.

B.2 Total

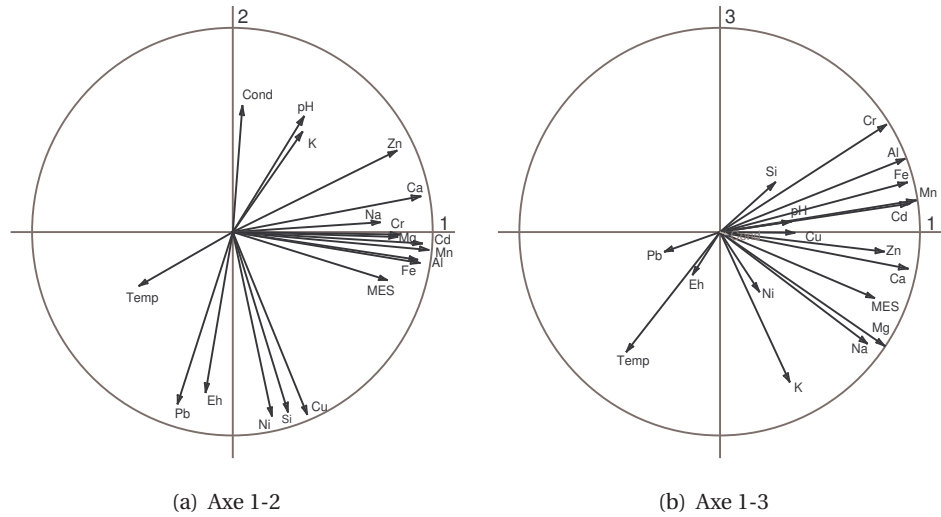


FIGURE B.4 – Cercles de corrélation dans le total (eau de ruissellement) : les premiers axes représentent respectivement 44,04 %, 26,28 % et 12,30 % de l'inertie du nuage de points.

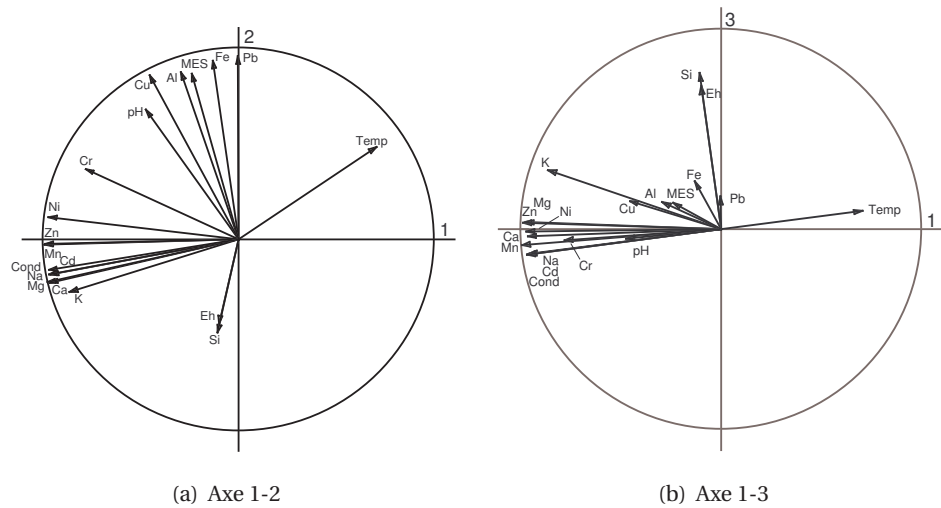


FIGURE B.5 – Cercles de corrélation dans le total (eau de surface) : les premiers axes représentent respectivement 52,26 %, 28,99 % et 7,37 % de l'inertie du nuage de points.

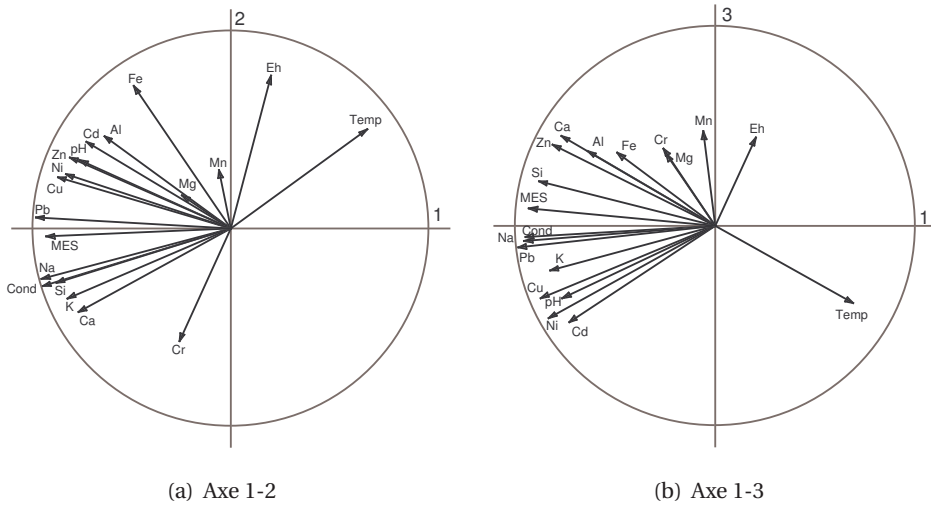


FIGURE B.6 – Cercles de corrélation dans le total (eau interstitielle) : les premiers axes représentent respectivement 53,21 %, 16,36 % et 12,13 % de l'inertie du nuage de points.

Compléments sur les techniques analytiques

C.1 Techniques spectroscopiques

Ce paragraphe a pour but de préciser la qualité des résultats fournis par les appareils.

Pour chaque point, trois mesures sont effectuées et la valeur rendue sera la moyenne des trois. Lorsque l'écart-type n'est pas de l'ordre du pour-cent, la mesure est rejetée.

La dérive dans le temps, à l'échelle de la série de mesures et dans l'absolu, est également quantifiée et prise en compte. Le détail est fourni dans la suite (§ C.1.1, § C.1.2 et § C.1.3).

C.1.1 ICP-AES : limites de quantification et incertitudes

Dans une même série d'analyses (même jour, même gamme d'étalonnage), un échantillon de contrôle est passé tous les 10 échantillons. Lorsque la dérive dépasse 5 %, les mesures sont considérées comme erronées et la série est repassée.

Ainsi, au sein d'une série, deux valeurs x_1 et x_2 pourront être considérées comme significativement distinctes si :

$$[0,95 x_1 ; 1,05 x_1] \cap [0,95 x_2 ; 1,05 x_2] = \emptyset$$

TABLEAU C.1 – *Limites de quantification en ICP au LCPC.*

$\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.kg^{-1}	ICP	
	Eau	Sols, sédiments et boues
Cd		
Pb	100	20
Cu	20	4
Cr	20	4
Ni	30	6
Zn	10	2
Mn	10	2
Fe	100	2
Al	100	20
P	100	20
Si	100	20
Ca	60	12
Mg	110	22
Na	70	14
K	600	120
Ba	2	
As		
Hg		

C.1.2 SAA : limites de quantification et incertitudes

TABLEAU C.2 – *Limites de quantification en SAA au LCPC.*

$\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.kg^{-1}	Eau		Sols, sédiments, boues	
	SAA Flamme	SAA Four	SAA Flamme	SAA Four
Cd	20	0,1	4	0,02
Pb	400	2	80	0,2
Cu	100	2	20	0,4
Cr	200	0,5	40	0,1
Ni	100	2	20	0,4
Zn	8		1,6	
Mn	100	1	20	0,2
Fe	200	1	40	0,2
Al	1000	2	200	0,4
P				
Si				
Ca	50		10	
Mg	30		6	
Na	50		10	
K	50		10	
Ba				
As		1		0,2
Hg		0,5		0,1

Dans une même série d'analyses (même jour, même gamme d'étalonnage), un échantillon de contrôle est passé tous les 10 échantillons. Lorsque la dérive dépasse **10 %**, les mesures sont considérées comme erronées et la série est repassée.

Ainsi, au sein d'une série, deux valeurs x_1 et x_2 pourront être considérées comme significativement distinctes si :

$$[0,9 x_1 ; 1,1 x_1] \cap [0,9 x_2 ; 1,1 x_2] = \emptyset$$

C.1.3 Incertitudes : suivi entre laboratoires

Le tableau C.3 fournit l'incertitude absolue sur la mesure d'un élément. Elle tient compte des incertitudes concernant la préparation de l'échantillon (verrerie, pesées, etc.) et de celles propres à la technique de mesure (étalonnage, température, dérive, etc.).

TABLEAU C.3 – *Incertitudes absolues de mesure (méthodes AGLAE).*

Éléments	Intervalle de confiance à 95 %, Δ
Al	$\pm 30 \%$
Cd	$\pm 20 \%$
Cr	$\pm 20 \%$
Cu	$\pm 20 \%$
Fe	$\pm 25 \%$
Mn	$\pm 20 \%$
Ni	$\underbrace{\pm 20 \%}_{\text{Hautes valeurs}} - \underbrace{\pm 30 \%}_{\text{Faibles valeurs}}$
Pb	$\underbrace{\pm 15 \%}_{\text{Faibles valeurs}} - \underbrace{\pm 20 \%}_{\text{Hautes valeurs}}$
Zn	$\pm 15 \%$
Ca	$\pm 8 \%$
K	$\pm 8 \%$
Mg	$\pm 6 \%$
Na	$\pm 10 \%$
Si	$\pm 7 \%$
COT	$\pm 3 \%$

Ainsi pour un échantillon donné, analysé un jour donné, la valeur V_m fournie par la mesure d'un élément garantit que la concentration « réelle », V_r est comprise dans l'intervalle $I_{95} = [(1 - \Delta)V_m ; (1 + \Delta)V_m]$ avec une probabilité de 95 %.

C.2 XPS-ESCA

La technique porte le nom générique d’XPS qui est l’acronyme de *X ray Photoelectron Spectroscopy*. C’est une technique qui permet une analyse de surface dans des domaines variés. En chimie, la technique porte le nom d’ESCA, acronyme d’*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* développée par Kai Siegbahn¹.

C.2.1 Principe

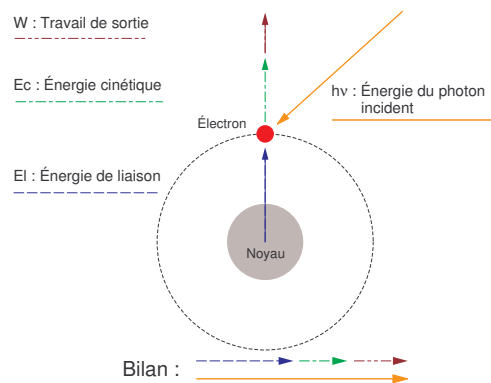


FIGURE C.1 – *Bilan énergétique de l'expulsion d'un électron.*

L’interaction de photons X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d’énergie, s’il est suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l’attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l’atome avec une énergie cinétique. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est assez grande, les électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau, et passent dans le vide (FIG. C.1).

Le bilan énergétique est² :

$$h\nu = El + Ec + W \quad (\text{C.1})$$

Avec :

- $h\nu$, l’énergie du photon incident ;

1. C’est le fils d’un physicien suédois, Karl Manne Georg Siegbahn, qui reçut le Prix Nobel de physique pour ses découvertes dans le domaine de la spectroscopie par rayons X en 1924. Kai, quant à lui, reçut le Prix Nobel de physique en 1981 pour ses travaux sur les pics photoélectriques induits par une source de rayons X.

2. Il s’agit là d’une expression juste mais simplifiée, pour fixer les idées.

- E_l , l'énergie de liaison de l'électron au noyau avec comme référence le niveau de Fermi³ c'est-à-dire, le dernier niveau électronique occupé pour un métal;
- E_c , l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté;
- W ⁴, l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide (travail de sortie). Elle correspond à l'énergie perdue par le photoélectron au cours de son transfert de la surface de l'échantillon au détecteur;
- h , la constante de Planck;
- ν est la fréquence de l'onde.

Les électrons, une fois passés dans le vide, sont captés par un collecteur qui, après analyse, en détermine l'énergie cinétique. Connaissant W et $h\nu$, on a accès à E_l ainsi qu'aux informations relatives à l'élément. On pourra trouver des informations complémentaires sur la technique dans [Minh Duc \[1998a,b\]](#).

Un second processus est observable en utilisant cette technologie. Il s'agit de l'expulsion des électrons dit « Auger » du nom de Pierre Auger qui a mis en évidence le phénomène de recombinaison interne dans un atome ionisé. L'expulsion d'un électron entraîne le transfert d'un électron des couches externes vers la couche où la lacune a été créée. Le changement de couche électronique s'accompagne alors de l'émission d'un photoélectron issu de la même couche externe qui emporte l'excès d'énergie de l'atome sous forme d'énergie cinétique. Il faudra donc être capable de différencier, dans la mesure, les électrons Auger des électrons XPS. Pour cela, on utilisera deux spectres en modifiant la source. La position des pics Auger en est dépendante, pas celle des pics XPS.

3. Le niveau de Fermi (du nom d'Enrico Fermi, physicien italien récompensé du prix Nobel de physique en 1938 pour ses travaux en physique nucléaire) est un niveau énergétique intermédiaire. Au zéro absolu (0 K), c'est-à-dire dans les conditions énergétiques minimales, ce sont les cases quantiques de moindre énergie qui sont occupées et il y a nécessairement une case au delà de laquelle toutes les cases sont vides, et en deçà de laquelle toutes seront occupées par 2 électrons de spins opposés. Ce niveau limite est dit niveau de Fermi.

4. Si au coeur d'un matériau les charges positives (protons) sont statistiquement en équilibre avec les négatives (électrons liés et quasi-libres) pour respecter la neutralité, il n'en va pas de même au voisinage des surfaces. Quelques électrons libres ayant une certaine énergie cinétique se dirigent vers la surface et sortent du cristal. Il en résulte un défaut de charge négative sous la surface et évidemment une charge négative au delà de la surface donc une charge d'espace $\rho(x)$ positive dans le cristal et négative dans le vide. Il lui correspond un champ électrique \vec{E} dirigé du métal vers le vide et une différence de potentiel $-\int E \cdot dx$ telle que le métal est positif par rapport au vide. En choisissant comme origine des potentiels le vide assez loin de la surface, on met en évidence qu'il existe sur la surface du cristal une barrière de potentiel qui empêche les électrons de quitter le matériau [[Hubin, 2005](#)].

C.2.2 Effet de charge

Pour les matériaux isolants, lors de l'impact des photons X, les électrons arrachés ont tendance à générer une charge statique. Cette charge de l'échantillon fait subir une perte d'énergie à tous les photoélectrons émergeant de la surface. Ceci induit un évasement et un décalage des spectres de quelques électrons-volts (eV). La difficulté réside alors dans l'interprétation des spectres pour lesquels il faudra estimer cet effet de charge. Par ailleurs, même si dans la préparation de l'échantillon, on s'efforce de le rendre homogène, à l'échelle microscopique la nature hétérogène du matériau fait que cet effet de charge peut être différente d'un point à l'autre.

C.2.3 Déplacements chimiques

La nature des liaisons engagées par les électrons de valence et l'état d'oxydation de l'atome modifient l'énergie de liaison des électrons de cœur. Lorsque l'arrangement moléculaire a été répertorié dans les tables, il est possible, à partir de la décomposition des spectres, de déterminer le type de structure moléculaire à laquelle appartient l'atome. Pour chaque liaison engagée, il y a apparition d'un pic photoélectrique propre à la liaison. La somme des pics constitue le spectre de l'élément.

C.2.4 Caractéristiques du matériel utilisé

Les analyses ESCA ont été réalisées sur un spectromètre Leybold LHS 12. Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes :

- les photons X sont produits par une source à haute tension excitant une pièce de magnésium ou d'aluminium selon le choix de l'utilisateur. Pour le magnésium, les photons X sont ceux de la raie $K\alpha$ d'énergie $h\nu = 1253,6$ eV, et pour l'aluminium, la raie $K\alpha$ d'énergie $h\nu = 1486,7$ eV;
- la fonction de transfert W de cet appareil est de 4,22 eV.

Le balayage en énergie est assuré par un champ électrostatique variable situé avant l'analyseur. Les divers spectres de zone sont réalisés pour des temps de comptage variant de quelques minutes à plusieurs heures, en fonction de la précision requise et de l'intérêt de la zone.

C.2.5 Décomposition des spectres

Les photons produits par l'anode ne sont pas parfaitement monochromatiques. On observe alors des raies satellites sur les spectres XPS qui génèrent un fond continu sur toute la largeur du spectre. Il convient de traiter ce phénomène en premier lieu. Ceci est fait au moyen du logiciel accompagnant l'appareil.

Ensuite, il s'agit de déterminer quels sont les pics constitutifs du spectre pour définir les différentes espèces d'un même atome. La déconvolution se fait région par région et correspond en général à un atome particulier. Cette opération est faite au moyen du logiciel dédié développé par Leybold qui utilise une fonction mixte correspondant à la somme pondérée d'une fonction gaussienne $G(E)$, et d'une fonction lorentzienne $L(E)$:

$$f_n(E) = \frac{L(E)}{n+1} + \left(1 - \frac{1}{n+1}\right) G(E) \quad (C.2)$$

n étant le facteur de pondération variant de 0 à ∞ .

On peut utiliser une fonction approchée plus simple [Ricou, 1998] se présentant sous la forme suivante :

$$f_n(E) = \frac{I_0}{\left(1 + 4 \times (2^{\frac{1}{n}} - 1) \left(\frac{E-E_l}{LMH}\right)^2\right)^n} \quad (C.3)$$

Avec :

- n , le facteur de pondération. Pour $n=1$, la fonction est lorentzienne, et pour n tendant vers l'infini, la fonction est gaussienne ;
- E_l , l'énergie de liaison en eV ;
- LMH, la largeur à mi-hauteur du pic, en eV ;
- I_0 , l'intensité du pic quand $E = E_l$.

Pour finir, l'intégration des divers pics permet de quantifier les différentes espèces présentes. Un pourcentage peut être attribué à chaque type de liaison selon la formule suivante :

$$P_X = \frac{\frac{I_X}{S_X}}{\sum \frac{I_X}{S_X}} \quad (C.4)$$

Avec :

- I_X , l'intensité intégrée sur le pic de l'espèce X en coups par seconde ;
- S_X , la sensibilité de l'espèce X.

La formule du facteur de sensibilité est donnée par :

$$S_X = f \cdot \sigma_X \cdot \theta_{\text{eff}} \cdot y_{\text{eff}} \cdot \text{LPM} \cdot A_{\text{éch}} \cdot E_{\text{dét}} \quad (\text{C.5})$$

avec :

- f , le flux de rayon X , soit le nombre de photons par centimètre carré par seconde ($\text{Nombre}_{\text{photon}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);
- σ_X , la section efficace du phénomène photoélectrique pour l'orbitale atomique considérée (cm^2);
- θ_{eff} , le facteur d'efficacité angulaire de l'appareillage, reposant sur l'angle entre les directions des photons incidents et des photoélectrons détectés.
- y_{eff} , l'efficacité du processus photoélectrique pour la formation de photoélectrons d'énergie normale.
- LPM, le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon;
- $A_{\text{éch}}$, surface de l'échantillon prise en compte pour la mesure des photoélectrons
- $E_{\text{dét}}$, l'efficacité de détection pour les électrons émis.

Pour effectuer cette opération de décomposition nous avons utilisé le logiciel dédié à l'appareil en fixant *a priori* à 40 % la part lorentzienne de la courbe représentative de chaque liaison. Il s'avère que les différents essais effectués en faisant varier ce paramètre montrent que ce choix était judicieux. En effet, on obtient ainsi des corrélations valables avec une bonne superposition des résultats mesurés et simulés.

C.3 Résultats complémentaires

C.3.1 Sédiments

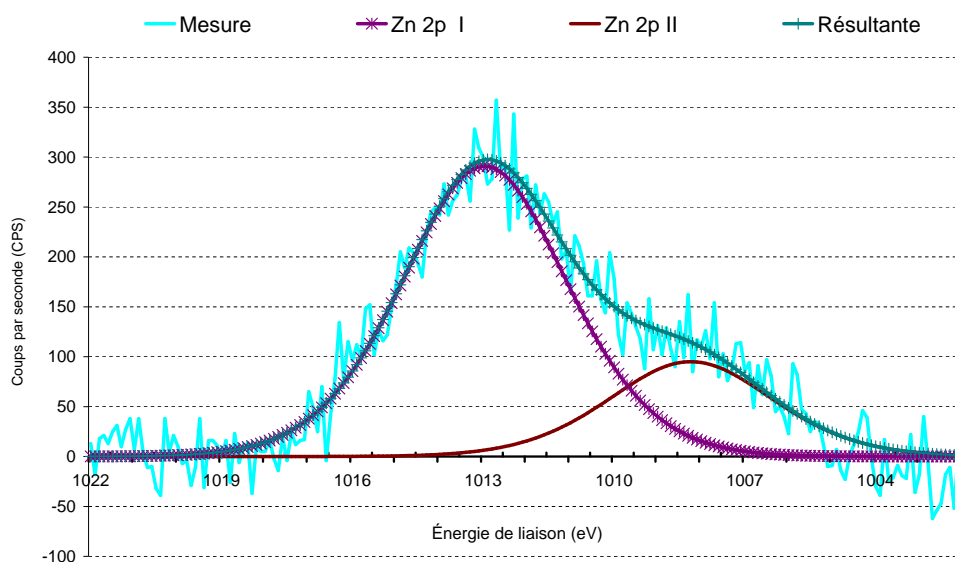


FIGURE C.2 – Spectre brut et décomposé du zinc dans le sédiment.

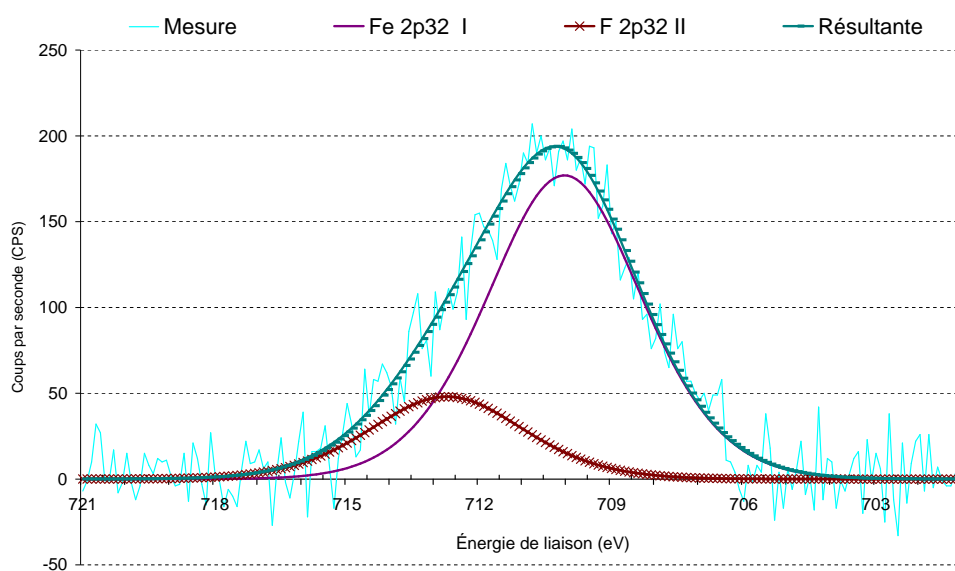


FIGURE C.3 – Spectre brut et décomposé du fer dans le sédiment.

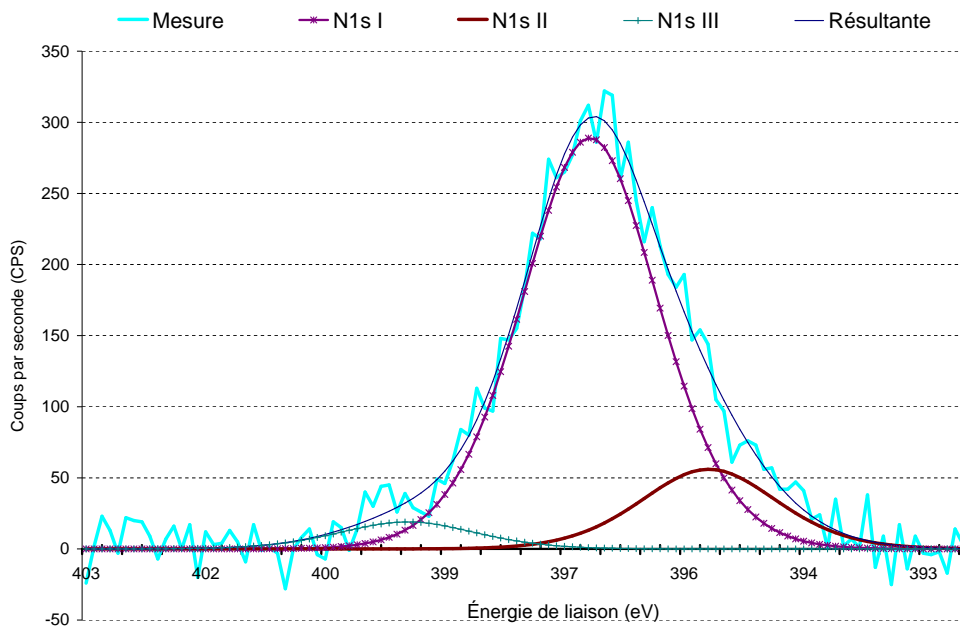


FIGURE C.4 – Spectre brut et décomposé de l'azote dans le sédiment.

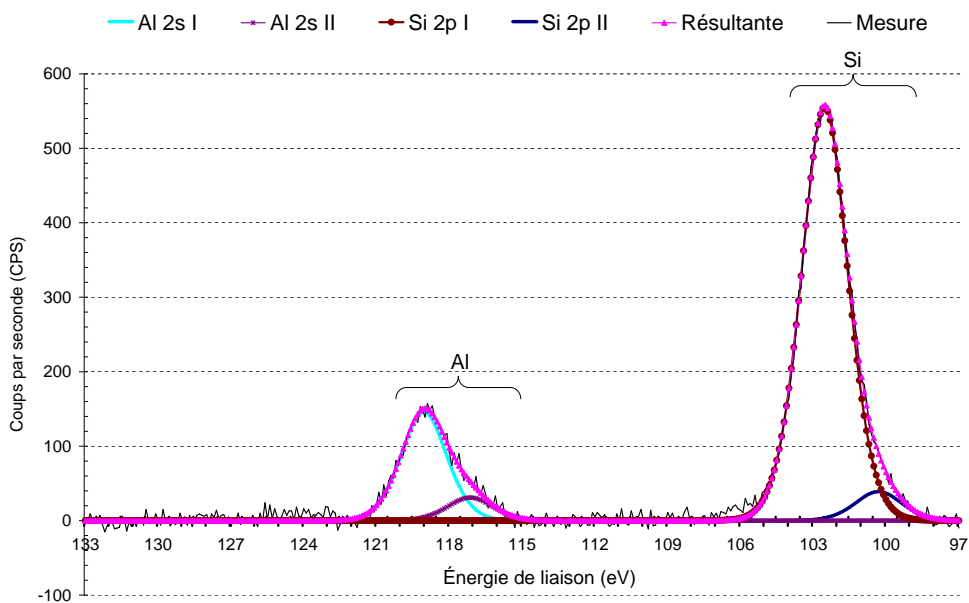


FIGURE C.5 – Spectre brut et décomposé de l'aluminium et de la silice dans le sédiment.

C.3.2 Éluats

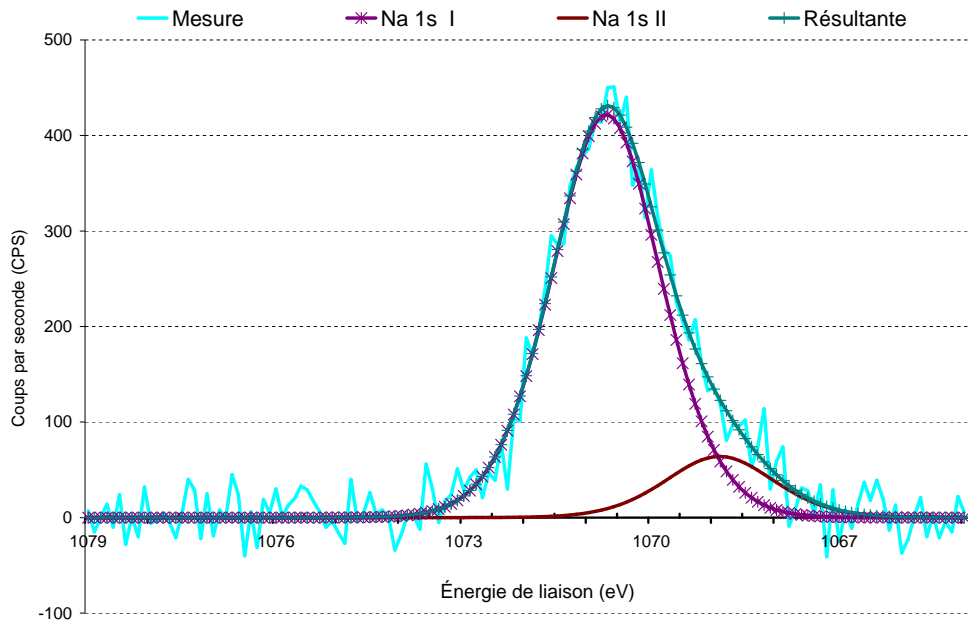


FIGURE C.6 – Spectre brut et décomposé du sodium dans l'éluat.

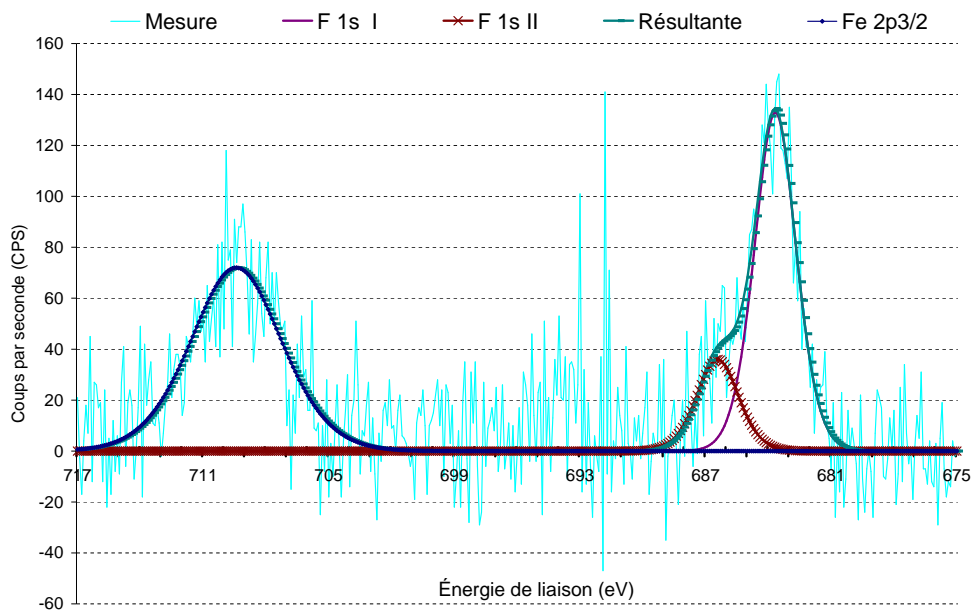


FIGURE C.7 – Spectre brut et décomposé du fer et du fluor dans l'éluat.

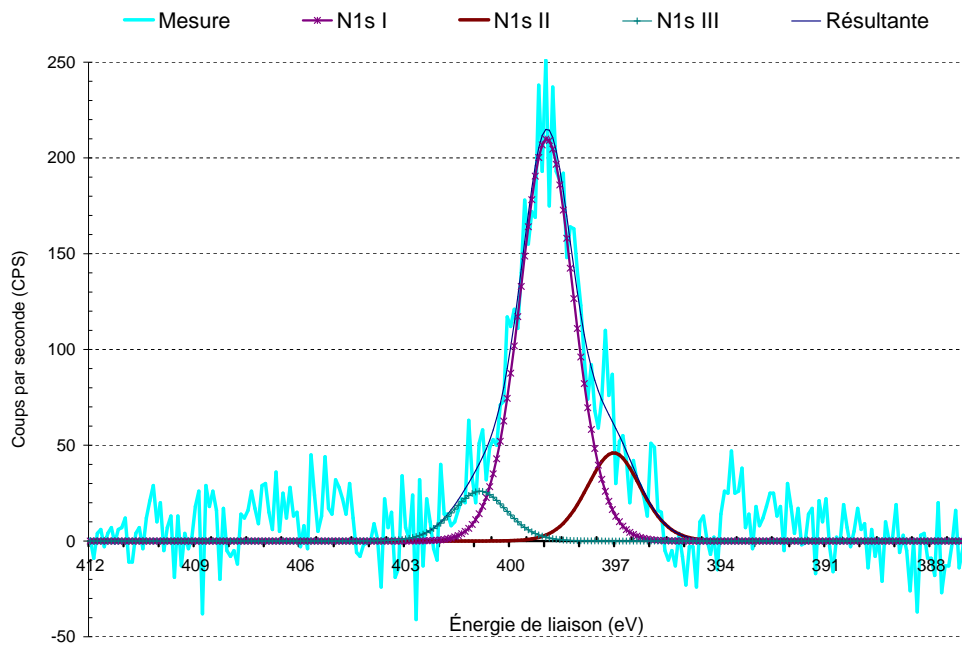


FIGURE C.8 – Spectre brut et décomposé de l'azote dans l'éluat.

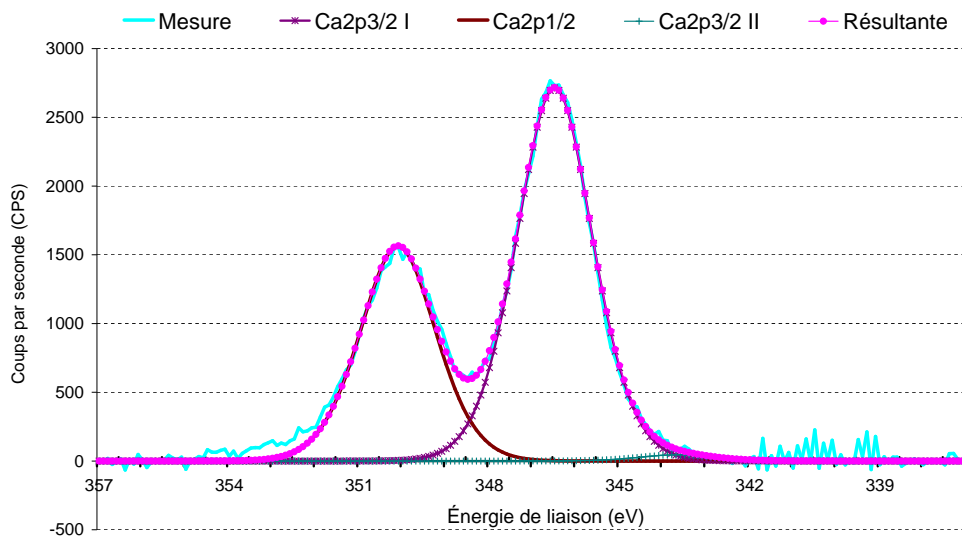


FIGURE C.9 – Spectre brut et décomposé du calcium dans l'éluat.

Calcul de la vitesse d'infiltration

Connaissant la pluviométrie, la surface du bassin versant et la surface du bassin d'infiltration, on connaît la hauteur d'eau apportée par un événement pluvieux d'après la relation suivante :

$$H_b = \frac{h_e \cdot S_{bv}}{S_{bi}} \quad (D.1)$$

Avec :

- H_b , la variation de la hauteur d'eau due à l'apport de pluie, [L] ;
- h_e , la hauteur d'eau de pluie, donnée par des pluviomètres ou par Météo-France, [L] ;
- S_{bv} , la surface du bassin versant, [L²] ;
- S_{bi} , la surface du bassin d'infiltration, [L²].

Il s'agit là d'un calcul simple et rapide visant à fournir une estimation du volume d'eau apporté au bassin et non une mesure précise. On suppose par exemple que la surface du pont et le réseau de conduites d'eau sont parfaitement étanches, que toute l'eau tombée ruisselle, ce qui n'est pas le cas.

Par ailleurs, on peut connaître la valeur de l'évapotranspiration du site, soit par un délicat calcul, soit en utilisant les données de Météo-France.

En déterminant la variation de la hauteur d'eau dans le bassin, ΔH , on accède à une vitesse d'infiltration, $V_{infiltration}$:

$$V_{infiltration} = \frac{d}{dt}(H_b - \Delta H) - E_{tr} \quad (D.2)$$

Avec :

- $V_{infiltration}$, la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sédiment, [L.T⁻¹] ;
- H_b , la variation de la hauteur d'eau due à l'apport de pluie, [L] ;

- Etr, Évapotranspiration, à titre indication on peut l'estimer à 1 mm.jour^{-1} en hiver et 5 mm.jour^{-1} en été, $[\text{L.T}^{-1}]$;
- ΔH , la variation de la hauteur d'eau dans le bassin, [L].

Ce calcul, même approximatif, nous renseigne sur la cinétique de l'écoulement et permet d'avoir une idée du calage des expériences en laboratoire par rapport à celle du site réel.

Fonctionnement détaillé du système de prélèvement automatique des eaux de ruissellement

E.1 Présentation

Nous utilisons pour les prélèvements d'eau de ruissellement un préleveur de la marque Isco[®]. Pour cela il faut effectuer un réglage de commande. On peut, soit le commander en temps, c'est-à-dire que le prélèvement a lieu toutes les n minutes, soit en fonction du débit. Dans notre cas, nous avons choisi de le commander en débit. Nous couplons donc un système qui va envoyer des impulsions au préleveur à chaque fois que l'on désire un échantillon tant que le débit est supérieur au débit que nous nous sommes fixé. N'ayant pas la possibilité d'installer un débitmètre, nous avons utilisé le système décrit par la suite qui joue un rôle similaire.

Le système se décompose en deux parties : l'une détecte la présence suffisante d'eau — c'est-à-dire un débit conséquent — et l'autre, permet de commander le prélèvement.

Intéressons nous à la deuxième partie. Il s'agit d'une minuterie qui dans notre cas est réglée sur trois minutes. Ainsi tant que le circuit électrique est fermé, le système envoie une impulsion de prélèvement toutes les trois minutes. Si le circuit s'ouvre, le compteur est remis à zéro.

Pour fermer le circuit, on utilise la partie qui détecte la présence d'eau. L'utilisation d'un seul capteur nous a, au début, conduit à des erreurs nous obligeant ainsi à revoir le fonctionnement. Le problème se pose essentiellement en régime transitoire lorsque le capteur d'eau peut être découvert puis recouvert au gré des

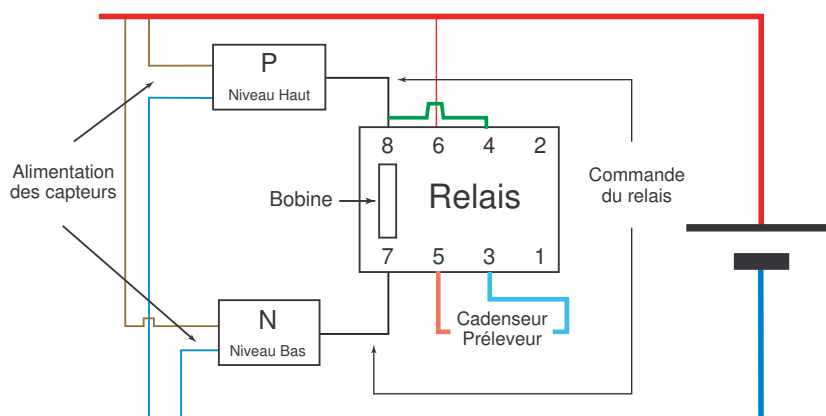


FIGURE E.1 – Schéma de principe.

ondulations de la surface libre. En effet, lorsque le capteur est recouvert, le circuit électrique se ferme et ceci induit l'envoi d'une impulsion au préleveur et le démarrage du compte à rebours de 3 minutes. Lorsque le capteur se retrouve découvert le décompte s'arrête et le compte est remis à zéro.

Il résulte donc des problèmes lors de l'échantillonnage : problèmes de cycles non achevés, prélèvements trop rapprochés, prélèvements annulés à cause du manque d'eau, etc.

Pour surmonter cette difficulté, des travaux (FIG. E.2) et le montage de la figure E.1 ont été réalisés.

E.2 Fonctionnement (FIG. E.1)

Le montage est constitué de deux capteurs capacitifs repérant les niveaux bas et haut de l'eau, d'un relais et d'une alimentation 12 volts.

Le relais est constitué de 8 broches. En position de repos, la broche 6 est reliée à la 2 ainsi que la 5 à la 1. En position de relais alimenté, la broche 6 est reliée à la 4 ainsi que la 5 à la 3. Entre les broches 7 et 8 se trouve une bobine dans laquelle il y a un aimant. Lorsqu'un courant parcourt la bobine, un champ magnétique y est créé et sous la force électromagnétique, l'aimant se déplace. Ceci fait pivoter les lames et engendre la commutation. Lorsque le courant ne passe plus, l'aimant n'est plus soumis qu'à une force de rappel d'un ressort ce qui ramène le dispositif à sa position d'origine.

Les deux capteurs capacitifs sont des capteurs actifs nécessitant une alimen-



(a) Vue générale



(b) Capteurs

(c) Crépine

FIGURE E.2 – Vues de l'installation.

tation électrique pour pouvoir fonctionner. Ils se présentent de la même manière : un fil marron et un fil bleu pour l'alimentation, un fil noir dit de commande.

Le capteur N joue le rôle d'interrupteur et lorsqu'il est sollicité c'est-à-dire recouvert d'eau, il est fermé et ainsi son fil noir est relié à son fil bleu d'alimentation.

Le capteur P joue également le rôle d'interrupteur et lorsqu'il est sollicité c'est-à-dire recouvert d'eau, il est fermé et ainsi son fil noir est relié de son fil rouge d'alimentation.

Voyons chronologiquement comment le montage fonctionne concrètement : l'ensemble est au repos, on a donc les couples (6,2) et (5,1), les points

7 et 8 ne sont pas reliés au reste du circuit puisque les capteurs se comportent comme des interrupteurs ouverts.

1. L'eau atteint le niveau bas : le capteur N se déclenche et le point 7 est relié à la masse. Le relais reste en position de repos puisque le circuit est ouvert au niveau du point 8.
2. L'eau atteint le niveau haut : le capteur P se déclenche et le point 8 est relié à la phase. Le relais commute et on a les couples (6,4) et (5,3).
Le point 6 est en permanence relié à la phase et le point 4 est en permanence relié au point 8. Ainsi dans cette position, le point 8 est doublement mis au potentiel de la phase.
Le point 5 et le point 3 étant reliés, le circuit de commande du préleveur est alimenté et le cadencage commence.
3. Le capteur du haut subit des vaguelettes se découvrant de temps à autre. Le système n'y est pas sensible car le point point 8 reste lié à la phase par l'intermédiaire des points 6 et 4. Les couples restent (6,4) et (5,3).
4. L'eau atteint le niveau inférieur et découvre le capteur du bas. Le capteur se comporte en interrupteur ouvert et le circuit d'alimentation de la bobine s'ouvre. Le relais bascule et on obtient les couples (6,2) et (5,1). La commande du préleveur s'arrête jusqu'à ce que le niveau haut soit de nouveau atteint.

Ce système nécessite donc d'avoir un certain volume de ruissellement, donc une pluie intense pour pouvoir s'amorcer. Hors périodes exceptionnelles, cette configuration n'est pas rare en région nantaise. Enfin, ce système garantit un échantillonnage régulier et représentatif de l'événement pluvieux.

E.3 Configuration du préleveur

On utilise le préleveur en mode multiflacons commandé au débit. La commande de débit vient d'être présentée.

La configuration consiste à lui indiquer :

- la longueur de tuyau, ici 3,5 mètres ;
- la hauteur, ici 2 mètres ;
- la section du tuyau, ici 10 mm.

Après avoir reçu une impulsion de commande, le préleveur commence un cycle qui se décompose comme suit :

1. rinçage du système, c'est-à-dire aspiration de liquide jusqu'à remplir tout le volume mort, puis, refoulement ;
2. prélèvement du volume programmé ;
3. passage à l'étape suivante, dans notre cas, on aura un pivotement du bras pour changer de flacon une fois sur trois. Les flacons faisant 1 litre, on peut y cumuler 3 prélèvements de 300 mL.

Si lors de la première étape, le système ne rencontre pas d'eau, le cycle est arrêté, et passe directement à l'étape 3.

Protocoles détaillés

F.1 Matériel de terrain : routine

1. Général :

- Véhicule à large volume de chargement ;
- Clés d'accès au site ;
- Chiffon, papier absorbant ;
- Papier, cahier de suivi, crayon, feutre, marqueur ;
- Pissette d'eau distillée, eau du robinet ;
- Bottes, bleu, gants en latex et de travail ;
- Caisse à outils générale (fil de fer, couteau, pince, fil, massette, etc.) ;
- Lampe de poche, multimètre ;
- Valise étalonnée d'analyses *in situ* (pH, température, conductivité, Eh, potentiel d'oxydo-réduction).

2. Préleveur :

- Marteau d'égoutier ;
- Bidon de 20 L, bidon de 2,5 L et un jeu de rechange de bidons (Isco[®]) de 1 L ;
- 1 batterie 12 V chargée pour le préleveur et 1 batterie 12 V chargée pour les capteurs.

3. Piezomètre :

- Pompe péristaltique, tuyaux avec embouts ;
- Groupe électrogène avec rallonge électrique ;
- Canne avec godet ;
- Tournevis, batterie 12 V chargée ;

- Ordinateur et système d'acquisition ;
 - Bidon de 2,5 L.
4. Bassin :
- Bidons de 2,5 L.

F.2 Filtration-Ultrafiltration

F.2.1 Filtration « sous vide »

F.2.1.1 Matériel

- Filtre à 8 μm ;
- Filtre à 3 μm ;
- Filtre à 1,2 μm ;
- Filtre à 0,45 μm ;
- Filtre à 0,22 μm ;
- Filtre à 0,05 μm ;
- Système de filtration par vide (pompe à vide, ustensiles de filtration) ;
- Balance de précision ;
- Pince ;
- Coupelles ;
- Flacons de 2 litres ;
- Piluliers ;
- Étuve à 105 °C ;
- Pissette d'acide nitrique (HNO_3) à 10 %, soit 1,4 M ;
- Propipette et ses cônes ;
- Hotte ;
- Gants ;
- Solution à filtrer.

F.2.1.2 Démarche expérimentale

F.2.1.2.1 Préparation des filtres et du matériel

1. Nettoyer à l'acide nitrique et rincer à l'eau ultrapure 3 fois :
 - (a) les coupelles, utilisées pour contenir les filtres ;
 - (b) l'appareil de filtration (récipients supérieur et inférieur, support du filtre) ;
 - (c) les filtres à utiliser.
2. Placer ces coupelles à l'étuve à 105 °C pendant 10 minutes puis les peser ;
3. Sécher à l'étuve à 40 °C ou avec du papier absorbant l'appareil de filtration et peser l'ensemble ;
4. Mettre à l'étuve à 40 °C les filtres avec leurs coupelles respectives pendant 30 minutes, ceci permettant d'éliminer toute trace d'humidité dans ces filtres ;
5. Peser les filtres secs avec leurs coupelles respectives, ceci permettant de connaître le poids exact de ces filtres.

F.2.1.2.2 Filtration

Le volume et la masse d'éluat à filtrer sont connus ou doivent l'être avant de commencer afin de pouvoir faire des bilans. Le volume doit être supérieur à 1,8 L.

1. Préparer le système de filtration à vide, puis installer le filtre à 8 μm à l'emplacement prévu à cet effet avec l'aide d'une pince ;
2. Mettre en marche la pompe à vide et ouvrir le robinet d'arrivée, introduire l'éluat dans la partie supérieure de ce système ;
3. Laisser filtrer le temps qu'il faut, changer de filtre si celui-ci s'encrasse ;
4. Récupérer l'éluat filtré et le conserver dans un récipient prévu à cet effet qui a été pesé au préalable et marqué. Repeser le récipient avec l'éluat ceci a pour but de connaître le volume exact d'éluat récupéré ;
5. Prélever 100 ml de cet éluat pour les analyses de métaux, 20 ml pour la mesure du Carbone Organique Total (COT) ;
6. Acidifier ces échantillons, à 2 % avec de l'acide nitrique (HNO_3 à 1,4 M) en ayant pris soin de travailler sous une hotte et avec des gants de protection ;
7. Récupérer et peser le ou les filtres utilisés. Le ou les sécher et refaire la pesée ;

8. Nettoyer à l'acide, rincer à l'eau ultrapure et sécher l'appareil à filtrer ;
9. Refaire les manipulations 1 à 8 avec de l'eau ultrapure pour avoir un blanc de référence ;
10. Refaire les manipulations 1 à 9 avec le passant suivant dans l'ordre décroissant ;
11. Mettre immédiatement tous ces échantillons au réfrigérateur ou au congélateur.

F.2.2 Ultrafiltration par pression

F.2.2.1 Matériel

- Membrane à 100 000 Da ;
- Membrane à 30 000 Da ;
- Membrane à 10 000 Da ;
- Membrane à 5 000 Da ;
- Cellule Amicon ;
- Préfiltre ;
- Système d'agitation magnétique ;
- Balance de précision ;
- Pince ;
- Coupelles ;
- Flacons de 2 litres ;
- Piluliers ;
- Bouteille d'azote comprimé ;
- Pissette d'acide nitrique (HNO₃) à 10 %, soit 1,4 M ;
- Soude molaire ;
- Chlorure de sodium molaire ;
- Éthanol (conservation des membranes) ;
- Propipette et ses cônes ;
- Hotte ;
- Gants ;
- Solution à filtrer.

NB: Les membranes sont fragiles et coûteuses et **ne doivent en aucun cas sécher.**

Elle doivent toujours être humides et conservées dans de l'éthanol à 10 % après avoir été utilisées et nettoyées.

F.2.2.2 Démarche expérimentale

F.2.2.2.1 Préparation des membranes et du matériel

1. Nettoyer et rincer à l'eau ultrapure 3 fois :
 - (a) avec de l'acide chlorhydrique, les coupelles, utilisées pour contenir les membranes ;
 - (b) l'appareil de filtration (récipients supérieur et inférieur, support du filtre) ;
 - (c) avec une solution molaire de NaCl et de NaOH, puis d'acide chlorhydrique à 10 %, les membranes à utiliser.

Rincer ces éléments à l'eau ultrapure 3 fois.

2. Placer ces coupelles à l'étuve à 105 °C pendant 10 minutes puis les peser ;
3. Sécher avec du papier absorbant les éléments de la cellule Amicon ;
4. Lors de la première utilisation de la membrane, laver le côté glacé pour ôter la protection anti-séchage à l'eau ultra-pure, puis la conserver dans la solution d'éthanol à 10 % ;
5. Peser les flacons propres et secs servant à récupérer l'éluat.

F.2.2.3 Filtration

Le volume et la masse d'éluat à filtrer sont connus ou doivent l'être avant de commencer afin de pouvoir faire des bilans. Le volume doit être supérieur à 1,5 L.

Pour chaque membrane, on commence par un blanc à l'eau ultrapure puis on filtre la solution concernée.

1. Préparer la cellule Amicon,
Installer, à l'aide d'une pince, la membrane, côté glacé vers le haut (c'est ce côté qui recevra la solution)
Vérifier toutes les connexions ;
2. Introduire la solution dans le réceptacle prévu à cet effet, la hauteur de solution introduite ne doit pas excéder 3/4 de la colonne ;

3. Mettre l'agitateur en marche après avoir correctement fermé le bouchon à vis
Ouvrir la bouteille d'azote afin d'obtenir un débit modéré sous une pression constante de 3 bars ;
4. Arrêter la filtration quand la solution est arrivé au 1/3 de la colonne ;
5. Peser le flacon ayant reçu le filtrat ;
6. Prélever 100 ml de solution pour les analyses de métaux, 20 ml pour la mesure du Carbone Organique Total (COT) ;
7. Récupérer le reste de solution de la colonne dans un pilulier, propre, sec et pesé au préalable
Repeser ce pilulier plein, ceci permettant de connaître le volume de solution restant ;
8. Acidifier ces échantillons, à 2 % avec de l'acide nitrique (HNO_3 à 1,4 M) ;
9. Régénération de la membrane :
 - (a) Retirer la membrane et la plonger dans une solution molaire de NaCl et de NaOH pendant 1 h ;
 - (b) Dans le même bain, appliquer 15 minutes d'ultrasons ;
 - (c) Rincer la membrane à l'eau ultrapure ;
10. Nettoyer à l'acide, rincer à l'eau ultrapure et sécher les constituants de la cellule ;
11. Conserver la membrane dans une solution d'éthanol à 10 % ;
12. Refaire les manipulations 1 à 11 avec le passant suivant dans l'ordre décroissant ;
13. Conserver tous ces échantillons au réfrigérateur ou congélateur.

F.3 Notion de seuil de coupure

La rétention des membranes d'ultrafiltration est conventionnellement mesurée en terme de coupure de poids moléculaire. En effet, à cause de leur géométrie les longues chaînes de molécules linéaires passeront avec beaucoup plus de facilité à travers un pore qu'une molécule torsadée de forme sphérique de même poids moléculaire. Les fabricants de membranes d'ultrafiltration ont alors adoptés une convention. Le niveau de coupure est déterminé à partir d'une solution référence de protéine globulaire de poids moléculaire fixé connu, retenue à 90 % pour une membrane donnée.

TABLEAU F1 – *Correspondance poids moléculaire - taille de pore [Spectrum Medical Industries Inc., 1975].*

MCWO	Estimation de la taille du pore		
	Microns	Nanomètres	Angströms
100 000	0,01	10	100
50 000	0,007	7	70
20 000	0,004	4	40
10 000	0,0025	2,5	25
5 000	0,0015	1,5	15

Détails des propriétés de l'Äktaprime

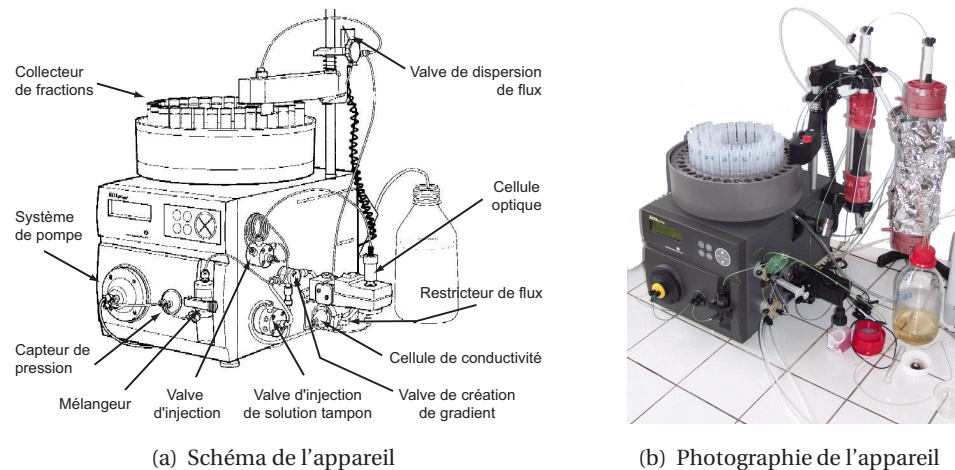


FIGURE G.1 – Äktaprime.

Les colonnes utilisées sont commercialisées par la société Biotech Pharmacia[®]. On a utilisé les modèles de colonnes XK26/20 et XK50/30 dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau G.2 et sur la figure G.2.

TABLEAU G.2 – Caractéristiques des colonnes.

Colonne	1 piston		2 pistons	
	Volume (mL)	Hauteur de lit (cm)	Volume (mL)	Hauteur de lit (cm)
XK26/20	0-80	0-15	0-80	0-15
XK50/30	330-510	15-26	0-510	0-26

TABLEAU G.1 – *Caractéristiques techniques de l'Äktaprimé.*

Pompe	<p>Gamme de débit</p> <p>Gamme de pression</p> <p>Stabilité % pH</p> <p>Reproductibilité</p> <p>Précision</p> <p>Précision de la composition du gradient</p> <p>Reproductibilité de la composition du gradient</p> <p>Leakage</p>	<p>0,1 à 50 mL/min par pas de 0,1 mL/min</p> <p>0 à 1 MPa (10 bar)</p> <p>2 à 12</p> <p>rsd<2 % ou 0,2 mL/min au max</p> <p><±4 % ou ±0,1 mL/min</p> <p>±3 %</p> <p>±1 %</p> <p><1,0 µL/min</p>
Mesure UV	<p>Longueur d'onde (lampe à Hg)</p> <p>Gamme d'adsorbance</p> <p>Gamme de l'autozero</p> <p>Linéarité</p> <p>Bruit de fond</p> <p>Dérive</p> <p>Sensibilité au débit</p>	<p>254 et 280 nm</p> <p>0,01 à 5,0 UA</p> <p>-0,2 à 2,0 UA</p> <p><3 % jusqu'à 2 UA à 254 nm</p> <p>40.10⁻⁶ UA à 254 nm</p> <p>±10⁻⁴ UA /h à 254 nm</p> <p>2.10⁻⁴ UA min/ML</p>
Cellule de mesure UV	<p>Débit supporté</p> <p>Pression max.</p> <p>Pression retour max.</p> <p>Gamme de température du fluide</p> <p>Longueur du chemin optique</p> <p>Volume de la cellule</p>	<p>0 à 100 mL/min</p> <p>4 MPa</p> <p>0,05 MPa à 100 mL/min</p> <p>+4 à +60 °C</p> <p>2 mm</p> <p>2 µL</p>
Mesure de conductivité	<p>Gamme de conductivité</p> <p>Reproductibilité</p> <p>Bruit</p> <p>Temps de réponse</p> <p>Capteur de température</p> <p>Précision</p> <p>Dérive</p> <p>Sensibilité au débit</p>	<p>1 µS/cm à 999,9 mS/cm</p> <p>±1 % ou ±5µS/cm max (court terme)</p> <p>±3 % ou ±15µS/cm max (long terme)</p> <p>±0,5 % max. de la pleine échelle</p> <p><3s</p> <p>±2 °C</p> <p>±0,5 °C en 10 h</p> <p>±1 % entre 0 et 100 mL/min</p>
Cellule de conductivité	<p>Débit supporté</p> <p>Pression max.</p> <p>Pression retour max.</p>	<p>0 à 100 mL/min</p> <p>5 MPa</p> <p>0,01 MPa à 100 mL/min</p>
Collecteur de fractions		95 tubes de 10-18 mm de diamètre en standard, de longueur 50-180 mm
Mesure du pH	<p>Gamme de pH</p> <p>Précision avec compensation de température</p> <p>Précision sans compensation de température</p> <p>Temps de réponse</p> <p>Stabilité à long terme</p> <p>Sensibilité au débit</p>	<p>validité des spécifications entre 2 et 12</p> <p>±0,1 pH entre +4 et +40 °C</p> <p>±0,2 pH entre +15 et +25 °C,</p> <p>±0,5 pH entre +4 et +15 °C et entre +25 et +40 °C</p> <p><10s</p> <p>Déviaton maximale de 0,1 pH en 10h à température constante</p> <p>déviaton max. de 0,1 unités pH</p>
Cellule de pH	<p>Débit supporté</p> <p>Pression max.</p> <p>Pression retour max.</p> <p>Volume de la cellule</p>	<p>0,1 à 100 mL/min</p> <p>5 MPa</p> <p>0,02 MPa à 100 mL/min</p> <p>1,68 µL</p>

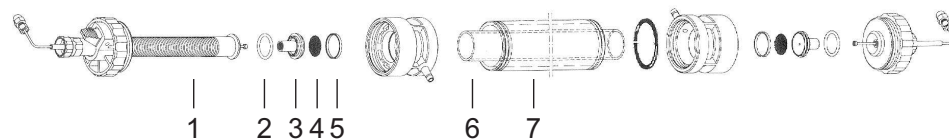


FIGURE G.2 – Coupe éclatée de la colonne.

Sur la figure G.2, on peut voir que la tête des pistons (3) est surmontée d'une grille (4), qui assure une diffusion du fluide sur toute la surface, et d'un filtre en nylon (5) de maille $10\ \mu\text{m}$.

Les conditions d'utilisation des deux modèles seront précisées dans le paragraphe 3.2.3.

Avant chaque utilisation, les colonnes sont entièrement démontées et chaque partie est nettoyée dans un bain d'hydroxyde de potassium sous ultrasons ce qui permet d'éliminer les bactéries et les champignons. Après un triple rinçage à l'eau ultrapure, un second nettoyage à l'acide nitrique (HNO_3 , 1,4 M) est effectué ce qui élimine les éléments traces potentiellement adsorbés sur les surfaces. Après un triple rinçage à grande eau ultrapure, les différentes pièces sont mises à sécher à l'air libre, protégées par du papier absorbant. On peut accélérer cette étape en utilisant une source d'air comprimé. Mais cet appareil contient des pièces mécaniques nécessitant un graissage et il peut arriver que l'air expulsé soit chargé de lubrifiant (huile, en général) ce qui rend possible une contamination de nos pièces. On s'est donc abstenu de s'en servir.

La colonne est ensuite remontée et pesée, on la considère prête lorsque sa masse ne varie plus, c'est-à-dire que le séchage est terminé, la colonne étant en équilibre hydrique avec l'atmosphère du laboratoire.

À cette occasion, on vérifie la qualité des joints et des épanouies, car la moindre fuite rendra caduque l'ensemble de l'expérience.

TABLEAU G.3 – Conditionnement des colonnes.

	MC1 ^a	MC2 ^a	MC3 ^a	MC4 ^a	MC5 ^a	MC6 ^a	GC1 ^b	GC2 ^b	GC3 ^b
Diamètre (cm)	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	5,00	5,00	5,00
Section (cm ²)	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	19,63	19,63	19,63
Nb piston fixe	0	1	1	1	1	1	1	1	1
Nb piston mobile	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Volume mort externe	1,52	1,42	1,42	1,42	1,42	1,37	1,77	1,77	1,77
Hauteur de lit (cm)	8,5	16,0	12,0	10,8	13,0	11,0	26,3	19,7	19,0
Volume de la colonne (cm ³)	43,1	81,1	60,8	54,7	65,9	55,7	516,4	386,8	373,1
Masse colonne vide (g)	560,8	418,3	485,9	491,2	495,0	482,9	1254,5	1252,6	1251,8
Masse colonne remplie (g)	609,5	498,6	546,1	549,1	560,0	544,9	1813,4	1687,6	1656,9
Masse de sol (g)	48,7	80,3	60,2	57,9	65,0	62,0	558,9	435,0	405,1
Densité apparente	1,13	0,99	0,99	1,06	0,99	1,11	1,08	1,12	1,09
Masse volumique des grains, piédomètre à eau (g.cm ⁻³)	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33
Porosité théorique	0,51	0,57	0,58	0,55	0,58	0,52	0,54	0,52	0,53
Porosité théorique sable	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Vp théorique (cm ³)	22,17	46,61	34,97	29,87	37,97	29,13	276,53	200,11	199,20

^a Il s'agit de la colonne XK26/20.^b Il s'agit de la colonne XK50/30.

Calcul de la répartition des particules

Dans la suite du propos, on désignera les volumes par V , les masses par M et les concentrations par C . Les indices T, F, R désigneront respectivement le total, le filtrat et rétentat alors que les exposants P et p désigneront respectivement les particules de taille supérieure au seuil de coupure et inférieure au seuil de coupure.

On va chercher à montrer que, pour un seuil de coupure donné, $M^P = (C_T - C_F)V_T$ et $M^p = C_F V_T$

On filtre un volume V_T contenant une concentration en particules C_T (FIG. H.1).

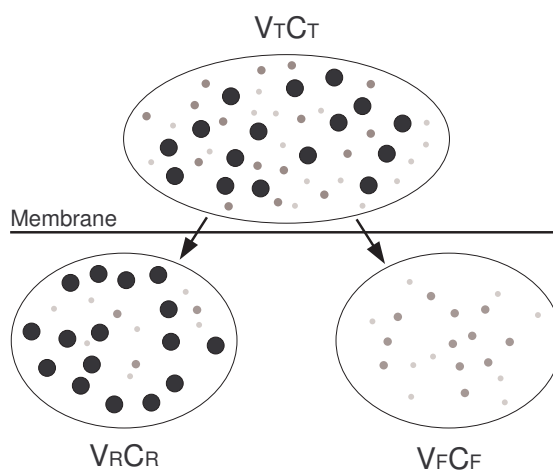


FIGURE H.1 – Répartition des particules entre le rétentat et le filtrat.

De fait, on a :

$$V_T = V_F + V_R \quad (\text{H.1})$$

$$M_T = C_T V_T \quad (\text{H.2})$$

$$M_T = \underbrace{C_F V_F}_{M_F} + \underbrace{C_R V_R}_{M_R} \quad (\text{H.3})$$

De plus, on a également :

$$M_T = M^P + M^p = M_R + M_F \quad (\text{H.4})$$

$$M_T = \underbrace{M_R^P + M_R^p}_{C_R V_R} + \underbrace{M_F^P + M_F^p}_{C_F V_F} \quad (\text{H.5})$$

Par hypothèse, la concentration en particules P dans le filtrat est nulle donc $M_F^P = 0$. En outre, la concentration en particules p est la même dans le filtrat et le rétentat. En effet, pour les particules de taille inférieure au seuil de coupure, la membrane est sans effet (totalement perméable) et les particules se répartissent de manière homogène, de part et d'autre, dans tout le volume $V_F + V_R = V_T$. L'équation H.5 devient alors :

$$M_T = \underbrace{M^P}_{(C_R - C_F)V_R} + \underbrace{M^p}_{C_F(V_R + V_F)} \quad (\text{H.6})$$

En couplant l'équation H.1 et l'équation H.6 on obtient :

$$M_T = C_T V_T = \underbrace{M^P}_{(C_R - C_F)V_R} + \underbrace{M^p}_{C_F V_T} \quad (\text{H.7})$$

et donc en mettant V_T en facteur dans l'équation H.7 on a :

$$\boxed{\underbrace{M^P}_{(C_R - C_F)V_R} = (C_T - C_F)V_T} \quad (\text{H.8})$$

Finalement :

$$M_T = \underbrace{M^P}_{(C_T - C_F)V_T} + \underbrace{M^p}_{C_F V_T} \quad (\text{H.9})$$

Les dominos sont alors en place.

Soit n , un indice désignant un seuil de coupure. On désigne par $M_{>n}$ la masse de particules de taille comprise entre les seuils n ¹ et $n+1$ et $M_{<n}$ la masse de particules de taille inférieure au seuil n .

On arrive à :

$$\begin{aligned} \forall n, \\ M_{>n} &= (C_{F_{n+1}} - C_{F_n}) V_T \\ M_{<n} &= C_{F_n} V_T \end{aligned}$$

Par exemple, la masse de particules exactement comprises entre 30 et 100 kDa est donnée par $M_{>30} = (C_{F_{100}} - C_{F_{30}}) V_T$. De même la masse totale de particules de masse inférieure à 5 kDa vaut $M_{<5} = C_{F_5} V_T$.

On a donc ici théoriquement défini une méthode permettant de déterminer la part relative de chaque fraction dans la concentration totale d'un élément.

Pour autant, il faut se fixer un critère discriminant permettant de savoir si deux mesures successives sont significativement différentes, c'est-à-dire si $C_{F_{n+1}} \stackrel{?}{=} C_{F_n}$ au sens statistique du terme.

Ainsi pour savoir si deux mesures successives sont significativement différentes, compte tenu de la précision des appareils de mesure (cf. § C.1) et des pollutions éventuelles, on s'impose d'avoir $(C_{F_{n+1}} - C_{F_n}) > 0,1 \times C_{F_{n+1}}$ c'est-à-dire que les deux valeurs doivent différer de plus de 10 %. En d'autres termes, les intervalles de confiance à 95 % ne doivent pas avoir de point commun :

$$[0,95 C_{F_n} ; 1,05 C_{F_n}] \cap [0,95 C_{F_{n+1}} ; 1,05 C_{F_{n+1}}] = \emptyset$$

Si cette condition n'est pas remplie, on considère que $C_{F_n} = C_{F_{n+1}}$ et on continue jusqu'à remplir la condition voulue.

1. Il s'agit là d'une notation, le seuil $n+1$ possède un passant supérieur au seuil n . Il ne faut pas confondre avec le numéro de l'étape lors de la filtration ; le seuil de coupure $n+1$ sera utilisé avant le seuil n .

Tableaux complémentaires

TABLEAU I.1 – Passants granulométriques.

Amont « I »		Milieu « II »		Aval « III »	
	passant		passant		passant
I1 03.254	%	II1 03.255	%	III1 03.256	%
Passant 2 mm	100	Passant 2 mm	100	Passant 2 mm	100
Passant 1 mm	97,98	Passant 1 mm	88,29	Passant 1 mm	98,63
Passant 500 μm	94,04	Passant 500 μm	75,06	Passant 500 μm	96,66
m total	32,59914	m total	15,56517	m total	11,99551
	passant		passant		passant
I2 03.301	%	II2 03.305	%	III2 03.382	%
Passant 2mm	100	Passant 2mm	100	Passant 2mm	100
Passant 1mm	89,37	Passant 1mm	68,08	Passant 1mm	65,83
Passant 500 μm	70,37	Passant 500 μm	22,54	Passant 500 μm	25,61
m total	29,61505	m total	54,66903	m total	60,62286
	passant		passant		
I3 03.302	%	II3 03.306	%		
Passant 2mm	100	Passant 2mm	100		
Passant 1mm	68,50	Passant 1mm	69,47		
Passant 500 μm	22,01	Passant 500 μm	33,92		
m total	30,29845	m total	28,70864		
	passant		passant		
I4 03.303	%	II4 03.307	%		
Passant 2mm	100	Passant 2mm	100		
Passant 1mm	73,16	Passant 1mm	58,06		
Passant 500 μm	23,83	Passant 500 μm	16,52		
m total	29,45754	m total	12,47062		
	passant				
I5 03.304	%				
Passant 2mm	100				
Passant 1mm	67,39				
Passant 500 μm	25,88				
m total	17,82443				

Annexe I – Tableaux complémentaires

TABLEAU I.2 – pH, conductivité, concentration en M.V, COT, Cu, Pb et Zn dans le bassin de Cheviré.

Echantillon	% de l'échan- masse	Code	pH	Cond. $\mu\text{S/cm}$	Teneur en M.O %	Teneur en C.ORG (Ech sec) g/kg	Cu Part massique de la fraction	ICP % de contrb. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)	Zn Part massique de la fraction	ICP % de contrb. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)	Pb Part massique de la fraction	ICP % de contrb. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)
03.254 - 125<f<2	24,63	I1a	7,86	207,00	12,19	85,89	57,18	27,69	232,15	391,57	27,06	1589,80	72,60	28,61	294,75
03.254 - 40<f<125	27,08	I1b		10,00	10,00	68,76	78,73	38,12	290,74	538,96	37,31	1994,20	82,95	32,69	306,81
03.254 - f<40	46,29	I1c		12,50	12,50	91,83	70,61	34,19	146,22	515,65	35,63	1067,80	98,18	38,70	203,31
03.254 - f<2 mm	100,00	I1		11,74	11,74	84,12	206,52	100,00	206,52	1447,17	100,00	1447,17	253,72	100,00	253,72
03.255 - 125<f<2	26,67	IIIa	7,52	148,00	12,12	77,05	59,60	19,35	232,17	327,59	18,34	1276,10	76,02	23,78	296,15
03.255 - 40<f<125	18,76	IIIb		15,42	15,42	91,52	57,31	18,60	305,49	345,20	19,32	1840,20	62,60	19,58	333,68
03.255 - f<40	55,57	IIIc		13,94	13,94	87,32	191,18	62,05	344,04	1113,73	62,34	2004,20	181,10	56,64	325,89
03.255 - f<2 mm	100,00	III		13,75	13,75	85,47	308,09	100,00	308,09	1786,52	100,00	1786,52	319,72	100,00	319,72
03.256 - 125<f<2	7,58	III1a	7,24	178,20	20,06	94,08	26,16	8,24	345,25	191,25	7,76	2523,70	40,39	9,06	533,02
03.256 - 40<f<125	20,24	III1b		13,36	13,36	92,93	50,79	15,99	250,92	445,87	18,10	2202,80	82,22	18,44	536,21
03.256 - f<40	72,18	III1c		13,79	13,79	94,22	240,71	75,78	333,48	1826,32	74,14	2330,20	323,20	72,50	447,76
03.256 - f<2 mm	100,00	III1		14,18	14,18	93,95	317,66	100,00	317,66	2463,44	100,00	2463,44	445,81	100,00	445,81
03.301 - 125<f<2	44,63	I2a	7,91	176,20	3,16	22,24	31,63	21,06	70,86	263,53	16,08	590,47	146,44	31,84	328,11
03.301 - 40<f<125	21,07	I2b		8,54	8,54	55,88	36,46	24,28	173,10	417,97	25,50	1984,20	99,24	21,58	471,10
03.301 - f<40	34,30	I2c		11,69	11,69	76,02	82,07	54,66	239,25	957,66	58,42	2791,70	214,20	46,58	624,41
03.301 - f<2 mm	100,00	I2		7,22	7,22	47,77	150,16	100,00	150,16	1639,17	100,00	1639,17	459,87	100,00	459,87
03.302 - 125<f<2	96,50	I3a	Ech. trop	Ech. trop	0,74	2,83	15,67	75,24	16,24	128,27	68,80	132,92	58,64	85,74	60,77
03.302 - 40<f<125	1,23	I3b	faible	faible	5,40	28,17	1,14	5,47	93,04	1,50	6,70	218,44	2,68	3,91	218,44
03.302 - f<40	2,27	I3c		11,14	11,14	54,84	4,02	19,29	176,77	45,67	24,49	201,00	7,08	10,35	311,54
03.302 - f<2 mm	100,00	I3		1,03	1,03	4,32	20,82	100,00	20,82	186,44	100,00	186,44	68,39	100,00	68,39
03.303 - 125<f<2	85,20	I4a	8,04	114,30			95,70	78,73	890,95	890,95	80,58	1045,70	189,72	85,94	222,67
03.303 - 40<f<125	4,14	I4b		5,57	5,57	30,52	0,00	0,00	242,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
03.303 - f<40	10,66	I4c		10,62	10,62	48,62	25,85	21,27	242,52	214,68	19,42	2013,90	31,05	14,06	291,24
03.303 - f<2 mm	100,00	I4		1,36	1,36	6,45	121,55	100,00	121,55	1105,63	100,00	1105,63	220,76	100,00	220,76
03.304 - 125<f<2	86,90	I5a	7,91	67,20	17,56	1,96	9,50	29,43	10,93	84,05	26,45	96,72	44,70	53,22	51,44
03.304 - 40<f<125	3,48	I5b		7,30	7,30	36,52	4,20	13,01	120,48	41,25	12,98	1184,00	8,79	10,46	252,29
03.304 - f<40	9,62	I5c		11,27	11,27	55,04	18,58	57,56	193,15	192,45	60,57	2000,90	30,50	36,32	317,15
03.304 - f<2 mm	100,00	I5		16,60	16,60	8,27	32,27	100,00	32,27	317,74	100,00	317,74	83,99	100,00	83,99
03.305 - 125<f<2	89,04	I12a	8,63	161,40	0,36	1,39	5,36	28,96	6,02	51,59	31,11	57,94	31,55	69,80	35,43
03.305 - 40<f<125	1,93	I12b		3,01	3,01	0,63	0,63	3,40	32,73	4,88	2,94	253,47	0,99	2,19	51,36
03.305 - f<40	9,03	I12c		8,13	8,13	32,70	12,52	67,64	138,59	109,36	65,95	1210,80	12,66	28,01	140,19
03.305 - f<2 mm	100,00	I12		1,11	1,11	4,19	18,51	100,00	18,51	165,83	100,00	165,83	45,20	100,00	45,20
03.306 - 125<f<2	88,68	I13a	7,66	81,60	0,37	1,33	6,82	39,43	7,89	40,61	27,80	45,80	35,53	71,97	40,06
03.306 - 40<f<125	2,68	I13b		3,37	3,37	1,17	1,17	6,77	43,71	11,64	7,97	434,21	2,04	4,13	76,01
03.306 - f<40	8,64	I13c		6,97	6,97	32,24	9,31	53,80	107,68	93,82	64,23	1085,60	11,80	23,90	136,52
03.306 - f<2 mm	100,00	I13		1,02	1,02	4,14	17,30	100,00	17,30	146,06	100,00	146,06	49,36	100,00	49,36
03.307 - 125<f<2	94,82	I14a	8,23	100,60	0,34	1,20	4,84	55,45	5,10	31,07	51,88	32,77	30,39	86,00	32,05
03.307 - f<40	4,03	I14c		6,30	6,30	21,38	3,89	44,55	96,50	28,82	48,12	715,20	4,95	14,00	122,73
03.307 - f<2 mm	98,85	I14		0,41	0,41	6,14	7,54	100,00	6,14	59,90	100,00	59,90	35,34	100,00	35,34
03.382 - 125<f<2	84,20	III2a	7,58	89,80	0,60	1,42	7,54	22,15	8,95	49,26	18,87	58,50	32,61	57,55	38,73
03.382 - 40<f<125	3,56	III2b		4,31	4,31	28,10	3,25	9,56	91,31	29,10	11,15	817,26	3,41	6,02	95,83
03.382 - f<40	12,24	III2c		7,20	7,20	51,17	23,23	68,29	189,85	182,73	69,99	1493,40	20,65	36,43	168,76
03.382 - f<2 mm	100,00	III2		1,38	1,38	8,46	34,02	100,00	34,02	261,10	100,00	261,10	56,68	100,00	56,68

Légende

- I Amont a: 125 μm < fraction < 2 mm
- II Milieu b: 40 μm < fraction < 125 μm
- III Aval c: fraction < 40 μm

Les chiffres arabes correspondent à la profondeur ; plus le chiffre est faible plus on est proche de la surface
 pH et conductivité : les valeurs ont été mesurées sur l'échantillon entier, tamisé à 2 mm, sans distinction de fraction

TABLEAU I.3 – pH, conductivité, concentration en M.V., Cr, Cd, Cr et Ni dans le bassin de Cheviré.

Echantillon	% de l'échant. en masse	Code	pH	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}$	Teneur en M.O. %	Teneur en C Org (Ech sec) g/kg	Ni Part massique de la fraction	ICP % de contrib. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)	Cd Part massique de la fraction	SA % de contrib. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)	Cr Part massique de la fraction	ICP % de contrib. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)
03.254 - 125<f<2	24,63	IIa	7,86	207,00	12,19	85,89	7,04	25,10	38,12	0,31	27,86	1,26	19,07	26,23	77,43
03.254 - 40<f<125	27,08	IIb	10,00	10,00	10,00	68,76	9,78	34,89	36,12	0,40	36,45	1,49	25,84	35,54	95,44
03.254 - f<40	48,29	IIc	12,50	11,74	11,22	91,83	11,22	40,01	23,23	0,40	35,69	0,82	27,80	38,23	57,57
03.254 - f<2 mm	100,00	II	7,52	148,00	12,12	77,05	6,49	19,63	25,28	1,11	21,25	1,18	14,40	17,00	56,08
03.255 - 125<f<2	25,67	IIIa	15,42	15,42	15,42	91,52	6,36	19,24	33,90	0,29	18,51	1,53	16,02	18,92	85,40
03.255 - 40<f<125	18,76	IIIb	13,94	13,94	13,94	87,32	20,21	61,13	36,37	0,93	60,24	1,68	54,25	64,08	97,63
03.255 - f<40	55,57	IIIc	13,75	13,75	13,75	85,47	33,06	100,00	33,06	1,55	100,00	1,55	84,67	100,00	84,67
03.255 - f<2 mm	100,00	III	7,24	178,20	20,06	94,08	2,83	7,33	37,41	0,16	6,09	2,10	7,66	7,80	101,06
03.256 - 125<f<2	20,24	IIIa	13,36	13,36	13,36	92,93	6,59	18,44	32,56	0,38	14,52	1,88	17,61	17,94	86,98
03.256 - 40<f<125	72,18	IIIb	13,79	13,79	13,79	94,22	26,32	73,63	36,46	2,08	79,39	2,87	72,87	74,25	100,95
03.256 - f<40	100,00	IIIc	14,18	14,18	14,18	93,95	35,74	100,00	35,74	2,61	100,00	2,61	98,13	100,00	98,13
03.256 - f<2 mm	100,00	IIa	7,91	176,20	3,16	22,24	7,20	26,52	16,14	0,32	26,43	0,73	18,31	25,99	41,03
03.301 - 125<f<2	21,07	IIb	8,54	8,54	8,54	55,88	6,49	23,88	30,79	0,29	23,83	1,39	17,00	24,12	80,69
03.301 - 40<f<125	34,30	IIc	11,69	11,69	11,69	76,02	13,47	49,61	39,28	0,61	49,74	1,78	35,15	49,89	102,48
03.301 - f<40	100,00	II	7,22	7,22	7,22	47,77	27,16	100,00	27,16	1,23	100,00	1,23	70,46	100,00	70,46
03.301 - f<2 mm	100,00	Ib	Ech.	Ech.	0,74	2,83	10,43	85,46	10,81	0,18	80,94	0,19	20,95	86,45	21,71
03.302 - 125<f<2	1,23	IIb	5,40	5,40	5,40	28,17	0,44	3,64	36,23	0,01	4,02	0,73	0,86	3,57	70,59
03.302 - 40<f<125	2,27	IIc	11,14	11,14	11,14	54,84	1,33	10,90	58,57	0,03	15,04	1,48	2,42	9,99	106,51
03.302 - f<40	100,00	Ib	1,03	1,03	1,03	4,32	12,20	100,00	12,20	0,22	100,00	0,22	24,23	100,00	24,23
03.302 - f<2 mm	100,00	Ib	114,30	114,30	5,57	30,52	30,53	85,64	35,84	0,72	77,96	0,84	56,67	83,84	66,52
03.303 - 125<f<2	4,14	IIa	10,62	10,62	10,62	48,62	0,00	0,00	48,02	0,20	22,04	1,91	0,00	16,16	102,44
03.303 - 40<f<125	10,66	IIb	1,36	1,36	1,36	6,45	35,65	100,00	35,65	0,92	100,00	0,92	67,59	100,00	67,59
03.303 - f<40	100,00	II	7,91	67,20	17,56	1,96	9,68	58,18	11,14	0,10	36,10	0,12	18,72	59,77	21,54
03.304 - 125<f<2	3,48	IIb	11,27	11,27	11,27	55,04	1,29	7,73	36,90	0,03	9,93	0,82	2,41	7,71	69,28
03.304 - 40<f<125	9,62	I5c	16,60	16,60	16,60	8,27	16,64	100,00	16,64	0,29	100,00	0,29	31,32	100,00	31,32
03.304 - f<40	100,00	I5	8,63	161,40	0,36	1,39	8,26	63,03	9,28	0,05	27,59	0,06	16,12	60,18	18,11
03.304 - f<2 mm	100,00	IIa	8,63	8,63	8,63	3,01	1,14	8,68	59,08	0,00	2,42	0,25	1,31	4,90	68,20
03.305 - 125<f<2	89,04	IIa	8,13	8,13	8,13	32,70	3,71	28,29	41,05	0,14	69,99	1,54	9,35	34,91	103,55
03.305 - 40<f<125	1,93	IIb	1,11	1,11	1,11	4,19	13,10	100,00	13,10	0,20	100,00	0,20	26,79	100,00	26,79
03.305 - f<40	9,03	IIc	7,66	81,60	0,37	1,53	8,51	55,50	9,60	0,05	27,21	0,06	17,44	61,84	19,67
03.305 - f<2 mm	100,00	IIa	8,23	100,60	6,30	21,38	8,80	76,28	9,29	0,03	41,22	0,03	16,92	80,68	17,85
03.306 - 125<f<2	2,68	IIb	6,97	6,97	6,97	32,24	1,05	6,83	39,09	0,01	7,00	0,47	1,82	6,46	67,96
03.306 - 40<f<125	8,64	IIc	1,02	1,02	1,02	4,14	5,78	37,67	66,86	0,12	65,79	1,38	8,94	31,70	103,43
03.306 - f<40	100,00	Ib	1,60	1,60	1,60	6,14	11,54	100,00	11,54	0,07	100,00	0,07	20,97	100,00	20,97
03.306 - f<2 mm	100,00	IIa	7,58	89,80	0,41	1,42	7,85	48,27	9,32	0,06	19,22	0,07	18,48	51,75	21,95
03.382 - 125<f<2	84,20	IIa	4,31	4,31	4,31	28,10	1,28	7,84	35,82	0,01	3,99	0,33	2,99	8,36	83,84
03.382 - 40<f<125	3,56	IIb	7,20	7,20	7,20	5,17	7,14	43,88	58,32	0,23	76,79	1,85	14,25	39,89	116,43
03.382 - f<40	12,24	IIc	1,38	1,38	1,38	8,46	16,26	100,00	16,26	0,29	100,00	0,29	35,71	100,00	35,71
03.382 - f<2 mm	100,00	IIa	8,23	100,60	6,30	21,38	8,80	76,28	9,29	0,03	41,22	0,03	16,92	80,68	17,85

Légende

- I Amont a : 125 μm < fraction < 2 mm Les chiffres arabes correspondent à la profondeur ; plus le chiffre est faible plus on est proche de la surface
- II Milieu b : 40 μm < fraction < 125 μm pH et conductivité : les valeurs ont été mesurées sur l'échantillon entier, tamisé à 2 mm, sans distinction de fraction
- III Aval c : fraction < 40 μm

TABLEAU I.4 – Concentration en Ca, K, Mg, Mn et Na dans le bassin de Chevrière.

Echantillon	Code	Mn			Ca			K			Mg			Na		
		Part massique de la fraction	% de contribution de la fraction	Conc. part (mg/kg)	Part massique de la fraction	% de contribution de la fraction	Conc. part (mg/kg)	Part massique de la fraction	% de contribution de la fraction	Conc. part (mg/kg)	Part massique de la fraction	% de contribution de la fraction	Conc. part (mg/kg)	Part massique de la fraction	% de contribution de la fraction	Conc. part (mg/kg)
03.254 - 125-€<2	I1a	98,27	23,84	396,97	3940,80	24,07	5605,05	23,98	22757,00	1813,53	23,39	7363,10	3314,71	23,85	13456,00	
03.254 - 40-€<125	I1b	139,20	33,84	139,20	4707,68	28,76	7161,04	30,64	14135,34	2593,33	33,45	9576,90	3777,79	27,18	13851,00	
03.254 - €<40	I1c	173,85	42,27	360,00	7723,18	47,17	10605,67	45,38	21962,00	3346,28	43,16	6929,40	6805,65	48,97	14093,00	
03.254 - €<2 mm	I1	411,31	100,00	16371,66	16371,66	100,00	23371,76	100,00	7753,14	100,00	13898,15	13898,15	100,00			
03.255 - 125-€<2	I1a	68,86	17,66	266,24	2413,93	20,45	6903,45	26,75	26892,00	1413,09	16,89	5504,69	2801,48	24,19	10913,00	
03.255 - 40-€<125	I1b	81,81	20,98	436,13	2228,38	18,83	4770,41	18,48	25480,00	1651,09	19,73	8801,60	2165,91	18,70	11546,00	
03.255 - €<40	I1c	239,33	61,37	430,69	7186,31	60,72	14135,34	54,77	25487,00	5302,16	63,37	9541,40	6613,94	57,11	11902,00	
03.255 - €<2 mm	I1	390,01	100,00	11834,62	11834,62	100,00	25809,20	100,00	8366,33	100,00	11581,33	11581,33	100,00			
03.256 - 125-€<2	I11a	26,19	7,09	345,58	805,92	7,08	1825,77	7,37	24093,00	688,00	7,28	9078,90	808,57	6,78	10670,00	
03.256 - 40-€<125	I11b	70,23	19,02	346,96	2278,12	20,00	4886,18	19,72	24140,00	1822,92	19,30	9006,10	2638,62	22,14	13036,00	
03.256 - €<40	I11c	272,89	73,89	378,06	8304,42	72,92	18064,02	72,91	25026,00	6933,85	73,41	9606,20	8471,88	71,08	11737,00	
03.256 - €<2 mm	I11	369,30	100,00	11388,47	11388,47	100,00	24775,96	100,00	9444,77	100,00	11919,07	11919,07	100,00			
03.301 - 125-€<2	I2a	91,25	26,97	204,46	5977,43	42,42	11284,06	46,45	25283,00	1736,19	33,81	3890,10	6233,17	46,16	13866,00	
03.301 - 40-€<125	I2b	81,04	23,95	384,72	3227,16	22,90	4829,15	19,88	22862,00	171,28	3,34	813,10	3050,21	22,59	14480,00	
03.301 - €<40	I2c	166,06	49,08	484,09	4886,26	34,68	8182,19	33,68	23852,00	3227,25	62,85	9407,80	4221,11	31,26	12305,00	
03.301 - €<2 mm	I2	338,36	100,00	14090,85	14090,85	100,00	24295,40	100,00	5134,72	100,00	13504,48	13504,48	100,00			
03.302 - 125-€<2	I3a	129,78	86,73	134,48	6757,82	94,20	30815,34	97,12	31982,00	2409,00	88,12	2486,30	11353,24	96,77	11746,00	
03.302 - 40-€<125	I3b	5,63	3,76	459,33	161,66	2,25	332,64	1,05	27154,00	93,57	3,42	7638,60	187,29	1,60	15289,00	
03.302 - €<40	I3c	14,23	9,51	626,25	254,78	3,55	579,63	1,83	25512,00	231,15	8,46	10174,00	190,64	1,63	8391,00	
03.302 - €<2 mm	I3	149,63	100,00	717,426	717,426	100,00	31727,61	100,00	2783,73	100,00	11713,18	11713,18	100,00			
03.303 - 125-€<2	I4a	322,80	81,52	378,87	11917,06	89,61	23032,83	89,25	27067,00	6345,09	85,73	7447,20	13672,20	92,36	16047,00	
03.303 - 40-€<125	I4b	0,00	0,00	686,30	0,00	0,00	0,00	0,00	26060,00	0,00	0,00	9904,90	0,00	0,00	10603,00	
03.303 - €<40	I4c	73,16	18,48	985,30	1381,86	10,39	2778,00	10,75	25882,00	1055,86	14,27	9904,90	1130,28	7,64	10603,00	
03.303 - €<2 mm	I4	395,96	100,00	13298,92	13298,92	100,00	25880,83	100,00	7400,95	100,00	14802,48	14802,48	100,00			
03.304 - 125-€<2	I5a	121,27	52,24	139,55	6215,73	78,71	27803,02	89,14	31985,00	239,47	64,98	2692,20	10286,12	87,35	11837,00	
03.304 - 40-€<125	I5b	16,44	7,08	471,84	515,74	6,53	983,46	3,15	28228,00	287,41	7,88	8249,50	560,92	4,76	16100,00	
03.304 - €<40	I5c	94,41	40,67	981,59	1166,61	14,76	2404,79	7,71	25003,00	973,53	27,04	10122,00	928,67	7,89	9665,50	
03.304 - €<2 mm	I5	232,11	100,00	7897,07	7897,07	100,00	31191,27	100,00	3600,41	100,00	11775,71	11775,71	100,00			
03.305 - 125-€<2	I2a	120,48	31,61	135,30	5384,88	80,03	26556,45	90,60	33171,00	1972,93	65,01	2215,70	9685,21	88,62	10677,00	
03.305 - 40-€<125	I2b	12,76	3,35	662,77	284,48	4,23	623,58	1,91	32924,00	171,55	5,65	8911,50	351,35	3,21	18252,00	
03.305 - €<40	I2c	247,85	65,04	2744,10	1059,18	15,74	2440,63	7,49	27022,00	890,12	29,33	9885,20	892,91	8,17	9886,10	
03.305 - €<2 mm	I2	381,08	100,00	6728,53	6728,53	100,00	32600,67	100,00	3034,59	100,00	10929,47	10929,47	100,00			
03.306 - 125-€<2	I3a	130,29	29,65	146,93	5555,14	78,57	29295,66	90,15	33036,00	2093,86	65,82	2361,20	9785,62	88,24	11035,00	
03.306 - 40-€<125	I3b	12,51	2,85	466,76	371,05	5,25	887,72	2,73	33124,00	226,75	7,13	8460,80	443,19	4,00	16337,00	
03.306 - €<40	I3c	236,57	67,50	3431,70	1144,29	16,18	3214,24	7,12	26779,00	860,61	27,05	9958,50	860,37	7,76	9955,70	
03.306 - €<2 mm	I3	439,37	100,00	7070,48	7070,48	100,00	32487,63	100,00	3181,23	100,00	11089,18	11089,18	100,00			
03.307 - 125-€<2	I4a	124,36	54,11	131,15	5717,87	89,37	30152,44	96,59	31800,00	2148,22	84,10	2265,60	10514,48	95,51	11089,00	
03.307 - €<40	I4c	105,47	45,89	2617,20	680,43	10,63	1065,49	3,41	26489,00	406,06	15,90	10076,00	494,76	4,49	12277,00	
03.307 - €<2 mm	I4	229,83	100,00	6598,30	6598,30	100,00	31217,93	100,00	2554,28	100,00	11009,24	11009,24	100,00			
03.382 - 125-€<2	I12a	98,64	57,51	117,14	5436,57	72,50	29295,66	85,12	32403,00	2169,57	54,03	2576,60	9855,12	83,85	11704,00	
03.382 - 40-€<125	I12b	14,94	8,71	419,44	446,83	5,96	1213,70	3,79	34003,00	389,47	9,70	10837,00	530,52	4,51	14889,00	
03.382 - €<40	I12c	57,95	33,79	473,62	1615,27	21,54	3556,57	11,09	29064,00	1456,70	36,27	11905,00	1367,86	11,64	11179,00	
03.382 - €<2 mm	I12	171,52	100,00	7498,88	7498,88	100,00	32054,26	100,00	4015,74	100,00	11753,50	11753,50	100,00			

Légende

I Amont a : 125 µm < fraction < 2 mm

II Milieu b : 40 µm < fraction < 125 µm

III Aval c : fraction < 40 µm

Les chiffres arabes correspondent à la profondeur ; plus le chiffre est faible plus on est proche de la surface

pH et conductivité : les valeurs ont été mesurées sur l'échantillon entier, tamisé à 2 mm, sans distinction de fraction

TABLEAU I.5 – pH, conductivité, concentration en Al, Fe et Si dans le bassin de Cheviré.

Echantillon	% de l'échan. en masse	Code	pH	Conduct.	Teneur en M.O. %	Teneur en C.Org (Ech sec) g/kg	Al	Fe	Si	ICP	ICP	ICP	Conc. par fraction (mg/kg)	Conc. par fraction (mg/kg)	Conc. par fraction (mg/kg)	% de contrib. de la fraction	% de contrib. de la fraction	% de contrib. de la fraction	Conc. par fraction (mg/kg)
				µS/cm			Part massique de la fraction	Part massique de la fraction	Part massique de la fraction	% de contrib. de la fraction	% de contrib. de la fraction	% de contrib. de la fraction							
03.254 - 125 < f < 2	24,63	I1a	7,86	207,00	12,19	85,89	13190,60	7632,59	65327,38	25,27	30,989,00	24,75	30989,00	65327,38	24,75	285235,00			285235,00
03.254 - 40 < f < 125	27,08	I1b			10,00	68,76	17981,00	10639,07	74340,52	35,23	39289,00	28,17	39289,00	74340,52	28,17	274532,00			274532,00
03.254 - f < 40	48,29	I1c			12,50	91,83	24611,51	11931,26	124268,68	39,50	24707,00	47,08	24707,00	124268,68	47,08	257333,00			257333,00
03.254 - f < 2 mm	100,00	I1	7,74	11,74	84,12	85,77	55783,10	30202,92	263936,58	100,00	100,00	100,00	263936,58	263936,58	100,00				
03.255 - 125 < f < 2	25,67	I1a	7,52	148,00	12,12	77,05	13344,56	7025,64	76748,59	19,11	27368,00	28,96	298970,00	76748,59	28,96	298970,00			298970,00
03.255 - 40 < f < 125	18,76	I1b			15,42	91,52	11641,65	62059,00	7041,75	19,15	37358,00	17,81	37358,00	47189,77	17,81	251558,00			251558,00
03.255 - f < 40	55,57	I1c			13,94	87,32	36420,58	59,31	65540,00	61,74	40845,00	53,23	40845,00	141072,78	53,23	253865,00			253865,00
03.255 - f < 2 mm	100,00	I1	7,22	13,75	85,47	85,47	61406,78	36764,96	265011,13	100,00	100,00	100,00	36764,96	265011,13	100,00				
03.256 - 125 < f < 2	7,58	III1a	7,24	178,20	20,06	94,08	4818,17	2920,18	17642,72	7,75	38535,00	6,83	38535,00	17642,72	6,83	232815,00			232815,00
03.256 - 40 < f < 125	20,24	III1b			13,36	92,93	12570,27	6851,58	55542,32	18,19	33850,00	21,51	33850,00	55542,32	21,51	274405,00			274405,00
03.256 - f < 40	72,18	III1c			13,79	94,22	49004,40	27904,45	184965,57	74,06	38659,00	71,65	38659,00	184965,57	71,65	256294,00			256294,00
03.256 - f < 2 mm	100,00	III1	7,91	14,18	93,95	93,95	66392,84	37676,21	258180,61	100,00	100,00	100,00	37676,21	258180,61	100,00				
03.301 - 125 < f < 2	44,63	I2a	7,91	176,20	3,16	22,24	20127,24	9121,68	156530,29	30,54	20438,00	51,04	350721,00	156530,29	51,04	350721,00			350721,00
03.301 - 40 < f < 125	21,07	I2b			8,54	55,88	12419,50	6844,02	60451,49	22,91	32490,00	19,71	32490,00	60451,49	19,71	286976,00			286976,00
03.301 - f < 40	34,30	I2c			11,69	76,02	23002,20	13905,81	88729,66	46,55	40537,00	29,26	40537,00	88729,66	29,26	261572,00			261572,00
03.301 - f < 2 mm	100,00	I2	7,91	1,03	4,77	47,77	55548,95	29871,51	306711,44	100,00	100,00	100,00	29871,51	306711,44	100,00				
03.302 - 125 < f < 2	96,50	I3a			0,74	2,83	42823,68	10188,79	382613,16	86,94	10558,00	97,54	10558,00	382613,16	97,54	396478,00			396478,00
03.302 - 40 < f < 125	1,23	I3b			5,40	28,17	765,47	369,09	3966,45	3,15	30130,00	1,01	30130,00	3966,45	1,01	323792,00			323792,00
03.302 - f < 40	2,27	I3c			11,14	54,84	1908,91	1161,47	5671,28	9,91	51121,00	1,45	51121,00	1161,47	1,45	249616,00			249616,00
03.302 - f < 2 mm	100,00	I3	8,04	114,30	1,03	4,32	45098,06	11719,35	392250,89	100,00	100,00	100,00	11719,35	392250,89	100,00				
03.303 - 125 < f < 2	85,20	I4a			5,57	30,52	52479,56	24439,91	0,00	0,00	0,00	0,00	28685,00	24439,91	0,00	0,00			0,00
03.303 - 40 < f < 125	4,14	I4b			10,62	48,62	8545,16	4968,20	4968,20	16,89	46606,00	0,00	46606,00	4968,20	0,00	283611,00			283611,00
03.303 - f < 40	10,66	I4c			1,36	6,45	61024,72	29408,11	29408,11	100,00	100,00	100,00	46606,00	28100,93	100,00	283611,00			283611,00
03.303 - f < 2 mm	100,00	I4	7,91	67,20	17,56	1,96	38080,87	8640,79	323221,46	60,22	9943,60	93,30	9943,60	323221,46	93,30	371955,00			371955,00
03.304 - 125 < f < 2	86,90	I5a			7,30	36,52	2186,56	1074,08	0,00	0,00	0,00	0,00	30829,00	0,00	0,00				0,00
03.304 - 40 < f < 125	3,48	I5b			11,27	55,04	7477,42	4633,38	23225,45	32,29	48174,00	6,70	48174,00	23225,45	6,70	241479,00			241479,00
03.304 - f < 40	9,62	I5c			16,60	8,27	47754,85	14348,25	346446,91	100,00	100,00	100,00	48174,00	346446,91	100,00	346446,91			346446,91
03.304 - f < 2 mm	100,00	I5	8,63	161,40	0,36	1,39	38649,11	7583,61	339045,47	60,42	8516,80	93,82	8516,80	339045,47	93,82	380766,00			380766,00
03.305 - 125 < f < 2	89,04	I12a			3,01	13,84	1318,84	602,33	0,00	0,00	0,00	0,00	31290,00	0,00	0,00				0,00
03.305 - 40 < f < 125	1,93	I12b			8,13	32,70	7195,70	4365,43	22323,76	34,79	48344,00	6,18	48344,00	22323,76	6,18	247163,00			247163,00
03.305 - f < 40	9,03	I12c			1,11	4,19	47163,65	12552,38	361369,23	100,00	100,00	100,00	48344,00	361369,23	100,00	361369,23			361369,23
03.305 - f < 2 mm	100,00	I12	7,66	81,60	0,37	1,53	37480,40	8152,70	325918,25	61,05	9189,60	100,00	9189,60	325918,25	100,00	367530,00			367530,00
03.306 - 125 < f < 2	88,68	I13a			3,37	1828,99	1828,99	3,94	68246,00	6,20	30895,00	0,00	30895,00	68246,00	0,00	0,00			0,00
03.306 - 40 < f < 125	2,68	I13b			6,97	32,24	7046,43	15,20	81537,00	32,75	50605,00	0,00	50605,00	81537,00	0,00	0,00			0,00
03.306 - f < 40	8,64	I13c			1,02	4,14	46365,82	13353,97	325918,25	100,00	100,00	100,00	50605,00	325918,25	100,00	325918,25			325918,25
03.306 - f < 2 mm	100,00	I13	8,23	100,60	0,34	1,20	39906,47	92,48	42087,00	80,37	8706,50	100,00	8706,50	42087,00	100,00	305678,00			305678,00
03.307 - 125 < f < 2	94,82	I14a			6,30	21,38	3243,91	7,52	80494,00	19,63	50045,00	0,00	50045,00	80494,00	0,00	0,00			0,00
03.307 - f < 40	4,03	I14c			1,60	6,14	43150,38	10274,13	289840,82	100,00	100,00	100,00	50045,00	289840,82	100,00	289840,82			289840,82
03.307 - f < 2 mm	98,85	I14	7,58	89,80	0,41	1,42	36368,12	73,05	43191,00	73,05	43191,00	85,94	43191,00	247154,33	85,94	293522,00			293522,00
03.382 - 125 < f < 2	84,20	III2a			4,31	28,10	2728,08	1319,07	10633,57	8,26	37042,00	3,70	37042,00	10633,57	3,70	288612,00			288612,00
03.382 - 40 < f < 125	3,56	III2b			7,20	51,17	10889,86	6460,36	28790,87	40,46	52798,00	10,36	52798,00	28790,87	10,36	243468,00			243468,00
03.382 - f < 40	12,24	III2c			1,38	8,46	49786,06	15868,68	287578,77	100,00	100,00	100,00	52798,00	287578,77	100,00	243468,00			243468,00
03.382 - f < 2 mm	100,00	III2	8,23	1,38	8,46	8,46	49786,06	15868,68	287578,77	100,00	100,00	100,00	52798,00	287578,77	100,00	243468,00			243468,00

Légende

I Amont a : 125 µm < fraction < 2 mm Les chiffres arabes correspondent à la profondeur ; plus le chiffre est faible plus on est proche de la surface
 II Milieu b : 40 µm < fraction < 125 µm pH et conductimétrie : les valeurs ont été mesurées sur l'échantillon entier, tamisé à 2 mm, sans distinction de fraction
 III Aval c : fraction < 40 µm

TABLEAU I.6 – Récapitulatif des proportions (%) élémentaires dans les fractions particulaire, colloïdale et dissoute des différentes solutions.

Solution	Espèce	Al	Ca	Cd	COT	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Zn	Moyenne	Écart-type
Ruissellement été	Particulaire		0		0		0	28	0	0	0	0			0	0	3	9
	Colloïdale		0		31		40	68	14	0	63	0			0	19	23	26
	Dissous		100		69		60	4	86	100	37	100			100	81	74	32
Ruissellement hiver	Particulaire		20		48	100	92	100	12	60	55	0			54	95	61	37
	Colloïdale		11		6	0	4	0	10	0	15	47			0	3	8	13
	Dissous		69		46	0	4	0	77	40	30	53		0	46	2	31	29
Surface	Particulaire		0	0			0		0	0		0				16	2	6
	Colloïdale		15	23			36		14	19		10				25	20	9
	Dissous		85	77			64		86	81		90				59	78	12
Interstitielle printemps	Particulaire	78	0	0			0	80	0	39	70	0				50	32	36
	Colloïdale	16	20	50			59	16	23	14	11	11				19	24	17
	Dissous	7	80	50			41	4	77	47	19	89				31	44	30
Interstitielle été	Particulaire		0	34	8		38	91	6	13	51	0	47		37	23	29	27
	Colloïdale		14	28	8		7	8	16	0	8	0	0		6	0	8	8
	Dissous		86	38	83		55	1	78	87	42	100	53		57	77	63	28
GC1	Particulaire	14	0	0			38	0	13	0	0	0		69	0	15	12	21
	Colloïdale	71	0	28			15	69	49	0	17	0		18	0	42	26	25
	Dissous	15	100	72		76	46	31	39	100	83	100	13	13	100	43	63	33
GC2	Particulaire		0	0	0		13	18	0	0	0	0	0		0	0	3	6
	Colloïdale		18	37	22		38	45	13	25	42	21	13		20	45	28	12
	Dissous		82	63	78		49	37	87	75	58	79	87		80	55	69	16
GC3	Particulaire		0	21	0	12	30	12			20	0	39	0	0	13	12	13
	Colloïdale		87	79	93	86	67	87			71	60	50	99	55	75	76	15
	Dissous		13	1	7	2	3	1			10	40	10	45	12	12	12	15

TABLEAU I.7 – Récapitulatif des phases minérales identifiées par le modèle

Minéral	Éléments impliqués, en solution aqueuse														
	Al ³⁺	Ca ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Cu ⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	HCO ₃ ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	MnO ₄ ²⁻	Na ⁺	Pb ²⁺	SiO ₂
Bixbyite											X				
Crocoite			X											X	
Delafossite				X		X									
Diaspore	X														
Dolomite-ord		X				X		X							
Hematite						X									
Mesolite	X	X										X		X	
Nontronite-Ca	X	X				X								X	
Nontronite-Na	X					X						X		X	
Pyrolusite									X			X			
Saponite-Mg	X							X						X	
Stilbite	X	X					X						X	X	
Talc								X						X	
Tenonite												X			

Rapports CHES

J.1 GC1

=====
CHES General Report
=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : GC02Brut.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, double-layer

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

329 species were considered for the equilibrium calculations
392 solids were considered for the equilibrium calculations

=====
calculating initial equilibrium...
...the system converged in 123 (oops!) iterations
precipitating ZnCr2O4, saturation index = 22.8076
...the system converged in 29 iterations
precipitating Nontronite-Ca, saturation index = 18.0276
...the system converged in 9 iterations
precipitating Clinoptilolite-hy-Ca, saturation index = 12.8193
...the system converged in 9 iterations
precipitating Atacamite, saturation index = 4.30151
...the system converged in 9 iterations
precipitating Zn2SiO4, saturation index = 3.46202

Annexe J – Rapports CHES

```

...the system converged in 9 iterations
  precipitating Stilbite, saturation index = 2.93123
...the system converged in 9 iterations
  dissolving Clinoptilolite-hy-Ca...the system converged in 10 iterations
  precipitating Delafossite, saturation index = 1.27436
...the system converged in 17 iterations
  precipitating Todorokite, saturation index = 10.5659
...the system converged in 6 iterations
  precipitating Tenorite, saturation index = 0.881369
...the system converged in 8 iterations
  dissolving Atacamite...the system converged in 11 iterations
  precipitating Bixbyite, saturation index = 0.741258
...the system converged in 13 iterations
  dissolving Delafossite...the system converged in 6 iterations
  dissolving Todorokite...the system converged in 12 iterations
  precipitating Delafossite, saturation index = 0.617691
...the system converged in 10 iterations
  precipitating Celadonite, saturation index = 0.46308
...the system converged in 9 iterations
  dissolving Stilbite...the system converged in 7 iterations
  precipitating >Quartz, saturation index = 0.432519
...the system converged in 37 iterations
  precipitating Dolomite-ord, saturation index = 0.128481
...the system converged in 10 iterations
  precipitating Stilbite, saturation index = 0.129116
...the system converged in 15 iterations
  dissolving Celadonite...the system converged in 9 iterations
...success!

```

Final equilibrium of the main solution:

=====

```

pH                : 8
ionic strength    : 0.0175036
temperature       : 20          Celsius
redox potential (Eh) : 0.49046    volts
electron activity (pe) : 8.4297
electrical imbalance : 0.0098972    eq/l
carbonate alkalinity : 0.0005575    eq/l
solvent activity   : 1
solvent mass      : 999.98      g
total dissolved solids : 0.00080689    kg/kg
solution mass     : 1000.8      g
solution density   : 978.29     g/l
solution volume   : 1.023      liter
equilibration time : 0          sec

```

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Na[+]	0.012289	0.012012	0.27616	0.28252
Cl[-]	0.0086397	0.0084453	0.29941	0.3063
Ca[2+]	0.002792	0.0027292	0.10938	0.1119
K[+]	0.0013902	0.001359	0.053133	0.054355
HCO3[-]	0.00056331	0.00055063	0.033598	0.034371
Mg[2+]	0.00020397	0.00019938	0.0048458	0.0049573
SiO2(aq)	7.914e-05	7.736e-05	0.0046481	0.004755
SO4[2-]	2.6773e-05	2.6171e-05	0.0025141	0.0025719

J.1 GC1

NaCl (aq)	1.3233e-05	1.2935e-05	0.00075596	0.00077334
CO2 (aq)	1.1766e-05	1.1501e-05	0.00050616	0.0005178
CaHCO3[+]	1.0347e-05	1.0114e-05	0.0010225	0.001046
NaHCO3 (aq)	8.3413e-06	8.1536e-06	0.00068496	0.00070071
CaCO3 (aq)	6.6027e-06	6.4541e-06	0.00064597	0.00066083
CO3[2-]	3.5149e-06	3.4358e-06	0.00020618	0.00021092
CaSO4 (aq)	3.2862e-06	3.2122e-06	0.00043732	0.00044738
CaCl[+]	2.8576e-06	2.7933e-06	0.00021098	0.00021583
NaSO4[-]	1.2895e-06	1.2605e-06	0.00015006	0.00015351
HSiO3[-]	8.4456e-07	8.2555e-07	6.3643e-05	6.5107e-05
OH[-]	7.8144e-07	7.6386e-07	1.2991e-05	1.329e-05
MgCl[+]	7.7415e-07	7.5673e-07	4.522e-05	4.626e-05
MgHCO3[+]	7.3389e-07	7.1738e-07	6.1208e-05	6.2616e-05
MgSO4 (aq)	4.3394e-07	4.2417e-07	5.1057e-05	5.2232e-05
NaHSiO3 (aq)	3.9378e-07	3.8492e-07	3.8524e-05	3.941e-05
KCl (aq)	2.6894e-07	2.6289e-07	1.9598e-05	2.0049e-05
Zn[2+]	2.4496e-07	2.3945e-07	1.5658e-05	1.6018e-05
MgCO3 (aq)	2.2667e-07	2.2157e-07	1.8682e-05	1.9111e-05
Mn[2+]	2.2173e-07	2.1674e-07	1.1907e-05	1.2181e-05
KSO4[-]	1.6476e-07	1.6106e-07	2.1769e-05	2.227e-05
CuCO3 (aq)	1.4767e-07	1.4435e-07	1.7835e-05	1.8245e-05
NaCO3[-]	9.5809e-08	9.3653e-08	7.7731e-06	7.9519e-06
PbCO3 (aq)	7.0553e-08	6.8966e-08	1.8428e-05	1.8852e-05
CuOH[+]	4.1491e-08	4.0558e-08	3.2671e-06	3.3422e-06
CaOH[+]	2.6657e-08	2.6057e-08	1.4875e-06	1.5217e-06
CaCl2 (aq)	2.2706e-08	2.2196e-08	2.4633e-06	2.52e-06
PbOH[+]	1.8403e-08	1.7988e-08	4.0331e-06	4.1259e-06
Pb[2+]	1.3492e-08	1.3189e-08	2.7327e-06	2.7956e-06
CdCl[+]	1.3413e-08	1.3111e-08	1.9386e-06	1.9832e-06
ZnOH[+]	1.2317e-08	1.204e-08	9.9205e-07	1.0149e-06
Cu[2+]	1.1901e-08	1.1633e-08	7.3922e-07	7.5622e-07
H[+]	1.1388e-08	1.1132e-08	1.122e-08	1.1478e-08
MnCO3 (aq)	1.0098e-08	9.8712e-09	1.1347e-06	1.1608e-06
Zn(OH)2 (aq)	6.8249e-09	6.6713e-09	6.6316e-07	6.7841e-07
Cd[2+]	5.1514e-09	5.0355e-09	5.6605e-07	5.7907e-07
Zn(OH)Cl (aq)	3.1651e-09	3.0939e-09	3.6462e-07	3.73e-07
AlO2[-]	3.0262e-09	2.9581e-09	1.7447e-07	1.7848e-07
ZnCO3 (aq)	2.6763e-09	2.6161e-09	3.2806e-07	3.356e-07
MnCl[+]	2.0161e-09	1.9708e-09	1.7814e-07	1.8224e-07
ZnHCO3[+]	2.0061e-09	1.961e-09	2.4788e-07	2.5358e-07
PbCl[+]	1.8418e-09	1.8003e-09	4.3685e-07	4.469e-07
ZnCl[+]	1.4795e-09	1.4462e-09	1.4584e-07	1.4919e-07
NaOH (aq)	1.1968e-09	1.1699e-09	4.6791e-08	4.7868e-08
CrO4[2-]	1.0296e-09	1.0065e-09	1.1675e-07	1.1943e-07
Cu(CO3)2[2-]	9.7264e-10	9.5075e-10	1.7452e-07	1.7854e-07
Pb(OH)2 (aq)	6.5024e-10	6.3561e-10	1.5332e-07	1.5685e-07
MnHCO3[+]	5.641e-10	5.514e-10	6.3938e-08	6.5409e-08
MnSO4 (aq)	4.4391e-10	4.3392e-10	6.5522e-08	6.7029e-08
KOH (aq)	4.2305e-10	4.1353e-10	2.3201e-08	2.3735e-08
ZnSO4 (aq)	4.2057e-10	4.111e-10	6.6374e-08	6.7901e-08
MnOH[+]	3.8522e-10	3.7656e-10	2.7091e-08	2.7715e-08
CdCl2 (aq)	3.7032e-10	3.6199e-10	6.6358e-08	6.7885e-08
Pb(CO3)2[2-]	1.8221e-10	1.7811e-10	5.8281e-08	5.9621e-08
CuCl[+]	1.6682e-10	1.6307e-10	1.6144e-08	1.6515e-08
HALO2 (aq)	9.6495e-11	9.4324e-11	5.6583e-09	5.7885e-09
Cd(OH)Cl (aq)	8.5529e-11	8.3605e-11	1.3784e-08	1.4101e-08
CdHCO3[+]	5.4433e-11	5.3208e-11	9.2278e-09	9.4401e-09

Annexe J – Rapports CHES

PbCl2(aq)	4.404e-11	4.3049e-11	1.1972e-08	1.2247e-08
CdOH[+]	2.929e-11	2.8631e-11	3.7054e-09	3.7906e-09
CuSO4(aq)	2.5683e-11	2.5105e-11	4.0071e-09	4.0992e-09
HCrO4[-]	2.1448e-11	2.0966e-11	2.453e-09	2.5094e-09
CuCO3(OH)2[2-]	2.1165e-11	2.0688e-11	3.2599e-09	3.3348e-09
HCl(aq)	1.6382e-11	1.6013e-11	5.8385e-10	5.9728e-10
HSO4[-]	1.5065e-11	1.4726e-11	1.4294e-09	1.4623e-09
H2SiO4[2-]	1.4629e-11	1.43e-11	1.3456e-09	1.3765e-09
ZnCl2(aq)	1.212e-11	1.1847e-11	1.6147e-09	1.6519e-09
CdCO3(aq)	7.0853e-12	6.9259e-12	1.1942e-09	1.2216e-09
NaAlO2(aq)	4.8663e-12	4.7568e-12	3.8992e-10	3.9889e-10
Zn(OH)3[-]	2.4104e-12	2.3562e-12	2.7429e-10	2.806e-10
Al(OH)2[+]	1.0425e-12	1.0191e-12	6.2161e-11	6.359e-11
Pb(OH)3[-]	7.4951e-13	7.3265e-13	1.8919e-10	1.9354e-10
CdCl3[-]	7.0263e-13	6.8682e-13	1.5025e-10	1.5371e-10
CuCl2(aq)	5.8459e-13	5.7143e-13	7.683e-11	7.8597e-11
Fe(OH)3(aq)	3.6682e-13	3.5857e-13	3.832e-11	3.9202e-11
PbCl3[-]	1.8487e-13	1.8071e-13	5.6663e-11	5.7966e-11
Cd(OH)2(aq)	1.3961e-13	1.3647e-13	1.9983e-11	2.0442e-11
Mn(OH)2(aq)	8.2987e-14	8.112e-14	7.2158e-12	7.3818e-12
Cd(CO3)2[2-]	6.9568e-14	6.8003e-14	1.5806e-11	1.6169e-11
ZnCl3[-]	6.3675e-14	6.2242e-14	1.069e-11	1.0936e-11
CuCl2[-]	5.1456e-14	5.0299e-14	6.7627e-12	6.9183e-12
CdSO4(aq)	4.8742e-14	4.7646e-14	9.9329e-12	1.0161e-11
MnCl3[-]	3.0388e-14	2.9704e-14	4.7912e-12	4.9014e-12
Mn2(OH)3[+]	2.4815e-14	2.4257e-14	3.9029e-12	3.9927e-12
H6(H2SiO4)4[2-]	1.515e-14	1.4809e-14	5.6635e-12	5.7938e-12
Cu[+]	1.351e-14	1.3206e-14	8.3918e-13	8.5848e-13
Fe(OH)4[-]	1.0499e-14	1.0263e-14	1.2714e-12	1.3006e-12
AlOH[2+]	9.3436e-15	9.1334e-15	4.0177e-13	4.1101e-13
Fe(OH)2[+]	8.9364e-15	8.7353e-15	7.8497e-13	8.0302e-13
Pb2OH[3+]	8.3516e-15	8.1637e-15	3.5219e-12	3.6029e-12
ZnCl4[2-]	5.7525e-15	5.6231e-15	1.1651e-12	1.1919e-12
CuCl3[2-]	3.7072e-15	3.6238e-15	6.1569e-13	6.2985e-13
PbCl4[2-]	1.4679e-15	1.4349e-15	5.0079e-13	5.1231e-13
KHSO4(aq)	1.0361e-15	1.0128e-15	1.3791e-13	1.4108e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.071612	0.070001	0.070001	0.071611
>Quartz	0.00014568	0.0001424	0.0085559	0.0087527
Dolomite-ord	7.4237e-05	7.2567e-05	0.013381	0.013689
Tenorite	1.4617e-05	1.4288e-05	0.0011365	0.0011627
Zn2SiO4	4.367e-06	4.2687e-06	0.00095134	0.00097322
Stilbite	4.0972e-06	4.005e-06	0.002862	0.0029278
Nontronite-Ca	3.8319e-06	3.7457e-06	0.0015893	0.0016258
Delafossite	3.4922e-06	3.4137e-06	0.0005168	0.00052869
Bixbyite	1.7445e-06	1.7053e-06	0.00026922	0.00027541
ZnCr2O4	3.9809e-08	3.8913e-08	9.0815e-06	9.2904e-06

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	0.00021393	0.00020912
>AHA(2)-COO[-]	8.0322e-05	7.8515e-05
>AHA-OH	5.6451e-05	5.5181e-05
>AHA(2)-COOH	2.7097e-05	2.6487e-05
>AHA(1)-COOH	9.0857e-07	8.8812e-07

J.1 GC1

>AHA-O[-]	8.3866e-07	8.1979e-07
>Quartz-OH	5.6176e-07	5.4912e-07
>Quartz-ONa	1.2088e-07	1.1816e-07
>Quartz-O[-]	1.1057e-07	1.0808e-07

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.019175
CO2(g)	0.0003

Total concentrations:

-----	---molal---	---mol/l---	----g/l----	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.186e-05	1.159e-05	1.168e-05	1.195e-05
Al[3+]	1.02e-05	9.97e-06	0.000269	0.0002752
O2(aq)	2.788e-06	2.725e-06	8.721e-05	8.922e-05
Fe[2+]	1.116e-05	1.09e-05	0.000609	0.000623
Mn[2+]	3.724e-06	3.641e-06	0.0002	0.0002046
Ca[2+]	0.002894	0.002829	0.1134	0.116
K[+]	0.001391	0.001359	0.05315	0.05437
Mg[2+]	0.0002804	0.0002741	0.006661	0.006814
Na[+]	0.01231	0.01204	0.2767	0.2831
SiO2(aq)	0.0002724	0.0002663	0.016	0.01637
Zn[2+]	9.048e-06	8.844e-06	0.0005783	0.0005916
Cd[2+]	1.911e-08	1.868e-08	2.1e-06	2.148e-06
CrO4[2-]	8.067e-08	7.885e-08	9.147e-06	9.357e-06
Cu[2+]	1.831e-05	1.79e-05	0.001137	0.001164
Pb[2+]	1.052e-07	1.028e-07	2.13e-05	2.179e-05
HCO3[-]	0.0007536	0.0007367	0.04495	0.04598
Cl[-]	0.008657	0.008462	0.3	0.3069
SO4[2-]	3.195e-05	3.123e-05	0.003	0.003069

Total site-densities:

-----	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	0.0002148	0.00021	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	0.0001074	0.000105	0.0015	0.0015
>AHA-OH	5.729e-05	5.6e-05	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>Quartz-OH	7.932e-07	7.754e-07	0.005445	9.062e-05
totals:	0.0003803	0.0003718	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

-----	---m2/mol---	----m2/g----	----m2/l----	---liter----
Dolomite-ord	1.93	0.01047	0.0001401	4.776e-06
Delafossite	0.8256	0.005453	2.818e-06	9.61e-08
Zn2SiO4	2.229	0.01	9.513e-06	3.244e-07
ZnCr2O4	1.321	0.00566	5.14e-08	1.753e-09
>AHA	500	500	35	5.968e-05
Nontronite-Ca	3.933	0.00927	1.473e-05	5.024e-07
Tenorite	0.3666	0.004609	5.238e-06	1.786e-07
Bixbyite	1.579	0.01	2.692e-06	9.18e-08
>Quartz	1361	22.66	0.1938	3.305e-06
Stilbite	10.01	0.014	4.007e-05	1.366e-06
totals:	1883	522.7	35.19	7.032e-05

Annexe J – Rapports CHES

Electrostatics:	charge	potential	corr.fac.	coag.prob.
-----	---uC/cm2---	----mV----	-----	-----
>Quartz	-5.3734	-99.316	50.805	7.2731e-09
>AHA	-79.42	-234.51	10668	

Cumulative concentrations (molal):

-----	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.178e-05	7.962e-08	0	0	0	0
Al[3+]	3.129e-09	1.02e-05	0	0	0	0
O2(aq)	9.657e-14	2.788e-06	0	0	0	0
Fe[2+]	3.863e-13	1.116e-05	0	0	0	0
Mn[2+]	2.352e-07	3.489e-06	0	0	0	0
Ca[2+]	0.002815	7.904e-05	0	0	0	0
K[+]	0.001391	2.458e-08	0	0	0	0
Mg[2+]	0.0002061	7.424e-05	0	0	0	0
Na[+]	0.01231	5.572e-07	0	0	1.209e-07	0
SiO2(aq)	8.038e-05	4.637e-05	0.0001457	0	0	0
Zn[2+]	2.739e-07	8.774e-06	0	0	0	0
Cd[2+]	1.911e-08	0	0	0	0	0
CrO4[2-]	1.051e-09	7.962e-08	0	0	0	0
Cu[2+]	2.023e-07	1.811e-05	0	0	0	0
Pb[2+]	1.052e-07	0	0	0	0	0
HCO3[-]	0.0006052	0.0001485	0	0	0	0
Cl[-]	0.008657	0	0	0	0	0
SO4[2-]	3.195e-05	0	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

-----	-----
mineral Quartz	0
mineral Dolomite	-2.878e-07
mineral Calcite	-0.01095
mineral Manganite	-0.03245
mineral Celadonite	-0.05379
mineral Mesolite	-0.09909
mineral Ice	-0.1192
mineral Cerussite	-0.1506
mineral Maximum_Microcline	-0.1536
mineral K-Feldspar	-0.1537
mineral Aragonite	-0.1556
mineral Nontronite-Mg	-0.1588
mineral Tridymite	-0.176
mineral Nontronite-K	-0.1855
mineral Nontronite-Na	-0.2267
mineral Chalcedony	-0.2758
mineral Pyrolusite	-0.2842
mineral Cristobalite(alpha)	-0.5617
mineral Diaspore	-0.6413
mineral Hydrocerussite	-0.7498
mineral Coesite	-0.8229
mineral Todorokite	-0.8305
mineral Monohydrocalcite	-0.8308
mineral Muscovite	-0.9719
mineral Cristobalite(beta)	-1.019
mineral Boehmite	-1.054

mineral Goethite	-1.155
mineral Nontronite-H	-1.2
mineral Gibbsite	-1.214
mineral Saponite-Ca	-1.261
mineral SiO2(am)	-1.325
mineral Hematite	-1.365
mineral Sanidine_high	-1.386
mineral Saponite-Mg	-1.42
mineral Saponite-K	-1.447
mineral Saponite-Na	-1.488
mineral Montmor-Ca	-1.58
mineral Dolomite-dis	-1.581
mineral Magnesite	-1.648
mineral Montmor-Mg	-1.668
mineral Montmor-K	-1.694
mineral Talc	-1.726
mineral Montmor-Na	-1.739
mineral Kaolinite	-1.761
mineral Malachite	-1.775
mineral Scolecite	-1.866
mineral Alamosite	-1.917
mineral Otavite	-2.05
mineral MnO2(gamma)	-2.051
mineral Rhodochrosite	-2.057
mineral Illite	-2.057
mineral Hausmannite	-2.238
mineral ZnCO3:H2O	-2.283
mineral Zincite	-2.312
mineral Albite_low	-2.331
mineral Albite	-2.331
mineral Analcime	-2.36
mineral Paralaurionite	-2.394
mineral Dioptase	-2.402
mineral Saponite-H	-2.462
mineral Chrysocolla	-2.467
mineral Phlogopite	-2.477
colloid >HFO	-2.573
mineral Smithsonite	-2.697
mineral Zn(OH)2(gamma)	-2.721
mineral Zn(OH)2(epsilon)	-2.746
mineral Beidellite-Ca	-2.977
mineral Dawsonite	-2.999

=====

J.2 GC2

=====

CHES General Report

=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10

Annexe J – Rapports CHESSE

compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : GC3-8.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, double-layer

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

344 species were considered for the equilibrium calculations
409 solids were considered for the equilibrium calculations

=====

calculating initial equilibrium..
...the system converged in 97 iterations
precipitating Antigorite, saturation index = 82.3721
...the system converged in 10 iterations
precipitating ZnCr2O4, saturation index = 23.704
...the system converged in 30 iterations
precipitating Nontronite-Ca, saturation index = 18.8852
...the system converged in 8 iterations
precipitating Clinoptilolite-hy-Ca, saturation index = 18.0403
...the system converged in 10 iterations
dissolving Boehmite...the system converged in 20 iterations
precipitating Zn2SiO4, saturation index = 5.83213
...the system converged in 12 iterations
precipitating Talc, saturation index = 3.92101
...the system converged in 63 iterations
dissolving Antigorite...the system converged in 19 iterations
precipitating Tenorite, saturation index = 1.58993
...the system converged in 8 iterations
precipitating >Quartz, saturation index = 1.3669
...the system converged in 43 iterations
precipitating Muscovite, saturation index = 4.65526
...the system converged in 22 iterations
dissolving Clinoptilolite-hy-Ca...the system converged in 15 iterations
precipitating Delafossite, saturation index = 1.59709
...the system converged in 63 iterations
precipitating Todorokite, saturation index = 12.6027
...the system converged in 10 iterations
dissolving Nontronite-Ca...the system converged in 11 iterations
precipitating Bixbyite, saturation index = 1.21056
...the system converged in 20 iterations
dissolving Todorokite...the system converged in 14 iterations
precipitating Celadonite, saturation index = 0.654547
...the system converged in 7 iterations
dissolving Muscovite...the system converged in 9 iterations
precipitating Saponite-Ca, saturation index = 0.333387
...the system converged in 7 iterations
dissolving Talc...the system converged in 9 iterations
dissolving Celadonite...the system converged in 10 iterations
precipitating Antigorite, saturation index = 28.9483
...the system converged in 8 iterations

```

precipitating Talc, saturation index = 1.18718
...the system converged in 7 iterations
precipitating Dolomite-ord, saturation index = 0.234695
...the system converged in 7 iterations
precipitating Saponite-Mg, saturation index = 0.0315074
...the system converged in 5 iterations
...success!

```

Final equilibrium of the main solution:

=====

```

pH                : 8.5
ionic strength     : 0.00579811
temperature        : 20           Celsius
redox potential (Eh) : 0.36951     volts
electron activity (pe) : 6.3509
electrical imbalance : 2.8015e-05 eq/l
carbonate alkalinity : 0.0017129   eq/l
solvent activity   : 1
solvent mass       : 999.95      g
total dissolved solids : 0.00037852 kg/kg
solution mass      : 1000.3      g
solution density    : 977.87     g/l
solution volume    : 1.023      liter
equilibration time : 0         sec

```

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Na[+]	0.0052942	0.005175	0.11897	0.12171
Cl[-]	0.0036043	0.0035232	0.12491	0.12778
HCO3[-]	0.0016948	0.0016566	0.10108	0.10341
K[+]	0.00021774	0.00021284	0.0083218	0.0085129
SiO2(aq)	7.914e-05	7.736e-05	0.0046481	0.0047549
Mg[2+]	6.284e-05	6.1426e-05	0.001493	0.0015272
Ca[2+]	6.0838e-05	5.9469e-05	0.0023834	0.0024382
SO4[2-]	4.104e-05	4.0117e-05	0.0038537	0.0039423
CO3[2-]	2.8799e-05	2.8151e-05	0.0016893	0.0017281
NaHCO3(aq)	1.1944e-05	1.1675e-05	0.00098079	0.0010033
CO2(aq)	1.1766e-05	1.1501e-05	0.00050616	0.00051778
NaCl(aq)	2.6274e-06	2.5683e-06	0.0001501	0.00015354
HSiO3[-]	2.541e-06	2.4838e-06	0.00019148	0.00019588
OH[-]	2.3511e-06	2.2982e-06	3.9086e-05	3.9983e-05
CaCO3(aq)	1.7559e-06	1.7164e-06	0.00017179	0.00017574
NaSO4[-]	1.0393e-06	1.0159e-06	0.00012094	0.00012372
MgCO3(aq)	8.5233e-07	8.3315e-07	7.0246e-05	7.186e-05
MgHCO3[+]	8.3025e-07	8.1157e-07	6.9245e-05	7.0835e-05
CaHCO3[+]	8.2787e-07	8.0925e-07	8.1811e-05	8.369e-05
Mn[2+]	6.8872e-07	6.7323e-07	3.6986e-05	3.7835e-05
NaHSiO3(aq)	5.6386e-07	5.5117e-07	5.5162e-05	5.6429e-05
NaCO3[-]	4.1275e-07	4.0346e-07	3.3487e-05	3.4256e-05
MnCO3(aq)	3.8283e-07	3.7422e-07	4.3015e-05	4.4003e-05
MgSO4(aq)	3.0526e-07	2.9839e-07	3.5917e-05	3.6742e-05
CaSO4(aq)	1.635e-07	1.5982e-07	2.1758e-05	2.2258e-05
CuCO3(aq)	1.4767e-07	1.4435e-07	1.7835e-05	1.8245e-05
MgCl[+]	1.2144e-07	1.1871e-07	7.0936e-06	7.2566e-06
KSO4[-]	4.8278e-08	4.7192e-08	6.3785e-06	6.525e-06
CaCl[+]	3.1704e-08	3.0991e-08	2.3408e-06	2.3945e-06

Annexe J – Rapports CHES

Zn[2+]	2.0071e-08	1.962e-08	1.2829e-06	1.3124e-06
KCl(aq)	1.9413e-08	1.8976e-08	1.4147e-06	1.4472e-06
CuOH[+]	1.2483e-08	1.2202e-08	9.8294e-07	1.0055e-06
Cu(CO3)2[2-]	7.9693e-09	7.79e-09	1.43e-06	1.4628e-06
Zn(OH)2(aq)	6.8249e-09	6.6713e-09	6.6316e-07	6.7839e-07
MnHCO3[+]	6.4339e-09	6.2892e-09	7.2926e-07	7.4601e-07
MnOH[+]	4.3938e-09	4.2949e-09	3.09e-07	3.161e-07
PbCO3(aq)	4.3864e-09	4.2877e-09	1.1457e-06	1.172e-06
ZnOH[+]	3.7057e-09	3.6223e-09	2.9847e-07	3.0533e-07
H[+]	3.4282e-09	3.3511e-09	3.3776e-09	3.4551e-09
MnCl[+]	3.1886e-09	3.1169e-09	2.8174e-07	2.8821e-07
MnSO4(aq)	3.1483e-09	3.0775e-09	4.6471e-07	4.7538e-07
CdCl[+]	3.0054e-09	2.9378e-09	4.344e-07	4.4438e-07
ZnCO3(aq)	2.6763e-09	2.6161e-09	3.2806e-07	3.3559e-07
Cd[2+]	2.2671e-09	2.216e-09	2.4911e-07	2.5483e-07
CaOH[+]	2.1329e-09	2.0849e-09	1.1902e-07	1.2175e-07
NaOH(aq)	1.7137e-09	1.6751e-09	6.7001e-08	6.854e-08
Cu[2+]	9.7507e-10	9.5313e-10	6.0568e-08	6.1959e-08
ZnHCO3[+]	6.0356e-10	5.8998e-10	7.4577e-08	7.629e-08
AlO2[-]	5.5518e-10	5.4268e-10	3.2008e-08	3.2743e-08
Zn(OH)Cl(aq)	4.3888e-10	4.2901e-10	5.0559e-08	5.172e-08
PbOH[+]	3.4422e-10	3.3648e-10	7.544e-08	7.7173e-08
KOH(aq)	2.2023e-10	2.1527e-10	1.2078e-08	1.2355e-08
CuCO3(OH)2[2-]	1.7341e-10	1.6951e-10	2.671e-08	2.7323e-08
H2SiO4[2-]	1.1986e-10	1.1716e-10	1.1025e-08	1.1278e-08
CaCl2(aq)	1.1611e-10	1.135e-10	1.2596e-08	1.2885e-08
Pb(CO3)2[2-]	9.2818e-11	9.0729e-11	2.9688e-08	3.037e-08
CdHCO3[+]	8.7962e-11	8.5983e-11	1.4912e-08	1.5254e-08
ZnSO4(aq)	7.8681e-11	7.691e-11	1.2417e-08	1.2703e-08
Pb[2+]	6.873e-11	6.7184e-11	1.392e-08	1.424e-08
Cd(OH)Cl(aq)	6.37e-11	6.2267e-11	1.0266e-08	1.0502e-08
ZnCl[+]	6.1723e-11	6.0334e-11	6.0842e-09	6.224e-09
CdOH[+]	4.7332e-11	4.6267e-11	5.9878e-09	6.1253e-09
Pb(OH)2(aq)	4.0427e-11	3.9517e-11	9.5321e-09	9.751e-09
CdCl2(aq)	3.8244e-11	3.7384e-11	6.853e-09	7.0104e-09
CdCO3(aq)	3.8056e-11	3.72e-11	6.414e-09	6.5613e-09
Ni[2+]	2.023e-11	1.9775e-11	1.1606e-09	1.1873e-09
Mn2(OH)3[+]	1.073e-11	1.0489e-11	1.6876e-09	1.7264e-09
HSO4[-]	8.4792e-12	8.2885e-12	8.0457e-10	8.2305e-10
Zn(OH)3[-]	7.2521e-12	7.0889e-12	8.2524e-10	8.4419e-10
CuCl[+]	6.9596e-12	6.803e-12	6.7349e-10	6.8896e-10
HAlO2(aq)	5.884e-12	5.7516e-12	3.4503e-10	3.5295e-10
CuSO4(aq)	4.8049e-12	4.6968e-12	7.4965e-10	7.6687e-10
PbCl[+]	4.777e-12	4.6695e-12	1.1331e-09	1.1591e-09
Mn(OH)2(aq)	3.1461e-12	3.0753e-12	2.7355e-10	2.7984e-10
Cd(CO3)2[2-]	3.0616e-12	2.9927e-12	6.9559e-10	7.1157e-10
HCl(aq)	2.2715e-12	2.2204e-12	8.0958e-11	8.2818e-11
Cd(OH)2(aq)	7.4986e-13	7.3299e-13	1.0733e-10	1.0979e-10
NaAlO2(aq)	4.249e-13	4.1534e-13	3.4045e-11	3.4827e-11
ZnCl2(aq)	2.3304e-13	2.2779e-13	3.1047e-11	3.176e-11
CrO4[2-]	1.5484e-13	1.5136e-13	1.7557e-11	1.796e-11
Cu[+]	1.5409e-13	1.5062e-13	9.5714e-12	9.7913e-12
Pb(OH)3[-]	1.402e-13	1.3704e-13	3.5387e-11	3.62e-11
H6(H2SiO4)4[2-]	1.2413e-13	1.2133e-13	4.6404e-11	4.747e-11
CuCl2[-]	1.1285e-13	1.1031e-13	1.4831e-11	1.5172e-11
NiSO4(aq)	5.7157e-14	5.5871e-14	8.6463e-12	8.8449e-12
PbCl2(aq)	5.2645e-14	5.146e-14	1.4311e-11	1.464e-11

CdSO4(aq)	4.8978e-14	4.7876e-14	9.981e-12	1.021e-11
CdCl3[-]	3.0272e-14	2.9591e-14	6.4735e-12	6.6222e-12
Al(OH)2[+]	1.9126e-14	1.8696e-14	1.1404e-12	1.1666e-12
Ni(OH)2(aq)	1.498e-14	1.4643e-14	1.3575e-12	1.3887e-12
CuCl2(aq)	1.124e-14	1.0987e-14	1.4772e-12	1.5112e-12
Fe(OH)3(aq)	9.6762e-15	9.4584e-15	1.0108e-12	1.034e-12
MnCl3[-]	9.2407e-15	9.0328e-15	1.457e-12	1.4904e-12
NiCl[+]	5.1314e-15	5.0159e-15	4.7221e-13	4.8306e-13
Mn2OH[3+]	4.4788e-15	4.378e-15	5.555e-13	5.6825e-13
CuO2[2-]	3.4621e-15	3.3842e-15	3.2334e-13	3.3077e-13
CuCl3[2-]	3.0701e-15	3.001e-15	5.0988e-13	5.216e-13
HCrO4[-]	1.1844e-15	1.1577e-15	1.3546e-13	1.3857e-13
Mn(OH)3[-]	1.0117e-15	9.889e-16	1.0478e-13	1.0719e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l----	---grams---
>AHA	0.069569	0.068003	0.068003	0.069565
>Quartz	0.002005	0.0019599	0.11776	0.12046
Talc	0.00018399	0.00017985	0.06821	0.069777
Dolomite-ord	4.7703e-05	4.663e-05	0.0085986	0.0087961
Saponite-Mg	1.1368e-05	1.1112e-05	0.004255	0.0043527
Tenorite	4.7667e-06	4.6595e-06	0.00037064	0.00037915
Zn2SiO4	2.6336e-06	2.5744e-06	0.00057373	0.00058691
Delafossite	1.6487e-06	1.6116e-06	0.00024399	0.00024959
Bixbyite	8.2436e-07	8.0581e-07	0.00012722	0.00013014
ZnCr2O4	2.7153e-08	2.6542e-08	6.1943e-06	6.3366e-06

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	0.00020764	0.00020297
>AHA(2)-COO[-]	7.8871e-05	7.7096e-05
>AHA-OH	5.4805e-05	5.3572e-05
>AHA(2)-COOH	2.5482e-05	2.4909e-05
>Quartz-OH	7.1828e-06	7.0212e-06
>Quartz-ONa	2.2132e-06	2.1634e-06
>Quartz-O[-]	1.5214e-06	1.4872e-06
>AHA-O[-]	8.5016e-07	8.3103e-07
>AHA(1)-COOH	8.4456e-07	8.2555e-07
>AHA(1)-COONi[+]	2.1962e-07	2.1468e-07

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.019175
CO2(g)	0.0003

Total concentrations:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l----	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	999.9
H[+]	1.182e-05	1.156e-05	1.165e-05	1.192e-05
O2(aq)	4.122e-07	4.029e-07	1.289e-05	1.319e-05
Fe[2+]	1.649e-06	1.612e-06	9e-05	9.207e-05
Mn[2+]	2.737e-06	2.676e-06	0.000147	0.0001504
Ca[2+]	0.0001113	0.0001088	0.004361	0.004461
K[+]	0.0002178	0.0002129	0.008324	0.008516
Mg[2+]	0.0007006	0.0006848	0.01664	0.01703
Na[+]	0.005313	0.005193	0.1194	0.1221
SiO2(aq)	0.002868	0.002803	0.1684	0.1723

Annexe J – Rapports CHES

Zn[2+]	5.329e-06	5.209e-06	0.0003406	0.0003484
Cd[2+]	5.552e-09	5.427e-09	6.1e-07	6.24e-07
CrO4[2-]	5.431e-08	5.308e-08	6.157e-06	6.299e-06
Cu[2+]	6.585e-06	6.437e-06	0.000409	0.0004184
Ni[2+]	2.196e-07	2.147e-07	1.26e-05	1.289e-05
Pb[2+]	4.938e-09	4.826e-09	1e-06	1.023e-06
HCO3[-]	0.001848	0.001806	0.1102	0.1127
Cl[-]	0.003607	0.003526	0.125	0.1279
SO4[2-]	4.26e-05	4.164e-05	0.004	0.004092
Al[3+]	3.752e-06	3.668e-06	9.896e-05	0.0001012

Total site-densities:

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	0.0002087	0.000204	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	0.0001044	0.000102	0.0015	0.0015
>AHA-OH	5.565e-05	5.44e-05	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>Quartz-OH	1.092e-05	1.067e-05	0.005445	9.062e-05
	-----	-----	-----	-----
totals:	0.0003796	0.0003711	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

	---m2/mol---	---m2/g---	---m2/l---	---liter---
Saponite-Mg	4.01	0.01047	4.456e-05	1.519e-06
Talc	4.088	0.01078	0.0007351	2.507e-05
Bixbyite	1.579	0.01	1.272e-06	4.338e-08
>Quartz	1361	22.66	2.668	4.549e-05
Zn2SiO4	2.229	0.01	5.737e-06	1.956e-07
ZnCr2O4	1.321	0.00566	3.506e-08	1.195e-09
>AHA	500	500	34	5.797e-05
Tenorite	0.3666	0.004609	1.708e-06	5.825e-08
DelaFossite	0.8256	0.005453	1.331e-06	4.537e-08
Dolomite-ord	1.93	0.01047	9.001e-05	3.069e-06
	-----	-----	-----	-----
totals:	1878	522.7	36.67	0.0001335

Electrostatics:

	charge	potential	corr.fac.	coag.prob.
	---uC/cm2---	---mV---	-----	-----
>Quartz	-5.3717	-126.57	149.3	1.4787e-12
>AHA	-79.551	-262.53	32308	

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.177e-05	5.431e-08	0	0	0	0
O2(aq)	2.645e-15	4.122e-07	0	0	0	0
Fe[2+]	1.058e-14	1.649e-06	0	0	0	0
Mn[2+]	1.089e-06	1.649e-06	0	0	0	0
Ca[2+]	6.362e-05	4.77e-05	0	0	0	0
K[+]	0.0002178	0	0	0	0	0
Mg[2+]	6.495e-05	0.0006356	0	0	0	0
Na[+]	0.005311	0	0	0	2.213e-06	0
SiO2(aq)	8.225e-05	0.0007803	0.002005	0	0	0
Zn[2+]	3.447e-08	5.294e-06	0	0	0	0
Cd[2+]	5.552e-09	0	0	0	0	0

CrO4[2-]	1.56e-13	5.431e-08	0	0	0	0
Cu[2+]	1.693e-07	6.415e-06	0	0	0	0
Ni[2+]	2.031e-11	0	0	0	2.196e-07	0
Pb[2+]	4.938e-09	0	0	0	0	0
HCO3[-]	0.001753	9.541e-05	0	0	0	0
Cl[-]	0.003607	0	0	0	0	0
SO4[2-]	4.26e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	5.615e-10	3.751e-06	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

```

-----
mineral Quartz                0
mineral Dolomite             -2.878e-07
mineral Saponite-Ca         -0.03151
mineral Manganite           -0.03245
mineral Saponite-Na        -0.1118
mineral Ice                 -0.1192
mineral Tridymite          -0.176
mineral Saponite-K         -0.2157
mineral Chalcedony         -0.2758
mineral Rhodochrosite      -0.4778
mineral Cristobalite(alpha) -0.5617
mineral Calcite            -0.5862
mineral Hausmannite        -0.6595
mineral Aragonite          -0.7308
mineral Coesite            -0.8229
mineral Celadonite         -0.9769
mineral Cristobalite(beta) -1.019
mineral Magnesite          -1.073
mineral Saponite-H         -1.137
mineral Otavite            -1.32
mineral SiO2(am)           -1.325
mineral Cerussite          -1.357
mineral Monohydrocalcite   -1.406
mineral Dolomite-dis       -1.581
mineral Maximum_Microcline -1.652
mineral K-Feldspar         -1.652
mineral Malachite          -1.775
mineral Diaspore           -1.856
mineral Pyrolusite         -1.863
mineral Chrysotile         -1.999
mineral Phlogopite         -2.25
mineral Boehmite           -2.269
mineral ZnCO3:H2O          -2.283
mineral Zincite            -2.312
mineral Dioptase           -2.402
mineral Gibbsite           -2.429
mineral Chrysocolla        -2.467
mineral Smithsonite        -2.697
mineral Zn(OH)2(gamma)     -2.721
mineral Goethite           -2.734
mineral Zn(OH)2(epsilon)   -2.746
mineral Mesolite           -2.789
mineral Sanidine_high      -2.884

```

=====

J.3 GC3

=====
CHES General Report
=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : GC04Brut.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, double-layer

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

329 species were considered for the equilibrium calculations
301 solids were considered for the equilibrium calculations

=====
calculating initial equilibrium...
...the system converged in 128 (oops!) iterations
precipitating Birnessite, saturation index = 37.9408
...the system converged in 8 iterations
precipitating Nontronite-Na, saturation index = 18.9756
...the system converged in 7 iterations
precipitating Clinoptilolite-hy-Na, saturation index = 8.04459
...the system converged in 5 iterations
precipitating Atacamite, saturation index = 3.19048
...the system converged in 5 iterations
precipitating Zn2SiO4, saturation index = 2.52046
...the system converged in 5 iterations
precipitating Todorokite, saturation index = 2.34057
...the system converged in 200 (oops!) iterations
dissolving Birnessite...the system converged in 29 iterations
precipitating Pyrolusite, saturation index = 1.48653
...the system converged in 43 iterations
dissolving Todorokite...the system converged in 26 iterations
precipitating Tenorite, saturation index = 0.903859
...the system converged in 10 iterations
dissolving Atacamite...the system converged in 11 iterations
precipitating >Quartz, saturation index = 0.540935
...the system converged in 38 iterations
precipitating Mesolite, saturation index = 3.42682
...the system converged in 7 iterations
dissolving Clinoptilolite-hy-Na...the system converged in 18 iterations
...success!

Final equilibrium of the main solution:

=====

pH : 8.1
 ionic strength : 0.0127043
 temperature : 20 Celsius
 redox potential (Eh) : 0.6523 volts
 electron activity (pe) : 11.211
 electrical imbalance : 0.0035012 eq/l
 carbonate alkalinity : 0.00069205 eq/l
 solvent activity : 1
 solvent mass : 999.98 g
 total dissolved solids : 0.00073961 kg/kg
 solution mass : 1000.7 g
 solution density : 978.22 g/l
 solution volume : 1.023 liter
 equilibration time : 0 sec

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Na[+]	0.014334	0.014012	0.32213	0.32954
Cl[-]	0.0096345	0.0094177	0.33388	0.34156
HCO3[-]	0.00069755	0.00068186	0.041605	0.042562
NO3[-]	0.00016408	0.00016039	0.0099452	0.010174
Ca[2+]	0.00010346	0.00010113	0.004053	0.0041463
SiO2(aq)	7.914e-05	7.736e-05	0.0046481	0.004755
SO4[2-]	3.3992e-05	3.3227e-05	0.0031919	0.0032653
NaCl(aq)	1.779e-05	1.739e-05	0.0010163	0.0010397
NaHCO3(aq)	1.2453e-05	1.2172e-05	0.0010226	0.0010461
CO2(aq)	1.1766e-05	1.1501e-05	0.00050616	0.0005178
CO3[2-]	5.2148e-06	5.0975e-06	0.0003059	0.00031293
NaSO4[-]	2.0399e-06	1.994e-06	0.0002374	0.00024286
HSiO3[-]	1.0458e-06	1.0223e-06	7.8811e-05	8.0623e-05
OH[-]	9.6767e-07	9.459e-07	1.6087e-05	1.6457e-05
NaHSiO3(aq)	5.8788e-07	5.7465e-07	5.7512e-05	5.8835e-05
CaHCO3[+]	5.0717e-07	4.9576e-07	5.0119e-05	5.1271e-05
CrO4[2-]	4.4673e-07	4.3668e-07	5.0652e-05	5.1817e-05
N2(aq)	4.2687e-07	4.1727e-07	1.1689e-05	1.1958e-05
CaCO3(aq)	4.1422e-07	4.049e-07	4.0526e-05	4.1458e-05
NaCO3[-]	1.7712e-07	1.7313e-07	1.437e-05	1.47e-05
CaSO4(aq)	1.7642e-07	1.7245e-07	2.3478e-05	2.4018e-05
CuCO3(aq)	1.4767e-07	1.4435e-07	1.7835e-05	1.8245e-05
Zn[2+]	1.4469e-07	1.4143e-07	9.2482e-06	9.461e-06
CaCl[+]	1.2614e-07	1.233e-07	9.3129e-06	9.5271e-06
PbCO3(aq)	7.7966e-08	7.6212e-08	2.0365e-05	2.0833e-05
CaNO3[+]	5.3912e-08	5.2699e-08	5.3797e-06	5.5034e-06
CuOH[+]	3.2418e-08	3.1689e-08	2.5526e-06	2.6114e-06
PbOH[+]	1.5889e-08	1.5532e-08	3.4823e-06	3.5624e-06
CdCl[+]	1.5805e-08	1.5449e-08	2.2844e-06	2.337e-06
ZnOH[+]	9.6236e-09	9.407e-09	7.7511e-07	7.9294e-07
AlO2[-]	9.1497e-09	8.9439e-09	5.2751e-07	5.3965e-07
H[+]	8.8995e-09	8.6992e-09	8.7679e-09	8.9696e-09
Pb[2+]	8.8065e-09	8.6083e-09	1.7836e-06	1.8247e-06
HCrO4[-]	7.767e-09	7.5923e-09	8.8831e-07	9.0874e-07
Cu[2+]	7.029e-09	6.8708e-09	4.3661e-07	4.4666e-07
Zn(OH)2(aq)	6.8249e-09	6.6713e-09	6.6316e-07	6.7841e-07
Cd[2+]	5.0957e-09	4.9811e-09	5.5993e-07	5.728e-07
Zn(OH)Cl(aq)	2.8503e-09	2.7862e-09	3.2835e-07	3.359e-07

Annexe J – Rapports CHES

ZnCO ₃ (aq)	2.6763e-09	2.6161e-09	3.2806e-07	3.356e-07
NaOH(aq)	1.7867e-09	1.7465e-09	6.9855e-08	7.1461e-08
ZnHCO ₃ [+]	1.5674e-09	1.5321e-09	1.9367e-07	1.9813e-07
Cu(CO ₃) ₂ [2-]	1.443e-09	1.4106e-09	2.5893e-07	2.6489e-07
PbCl[+]	1.432e-09	1.3998e-09	3.3967e-07	3.4748e-07
CaOH[+]	1.3066e-09	1.2772e-09	7.2911e-08	7.4588e-08
CaCl ₂ (aq)	1.1552e-09	1.1292e-09	1.2532e-07	1.2821e-07
ZnCl[+]	1.041e-09	1.0176e-09	1.0261e-07	1.0497e-07
Pb(OH) ₂ (aq)	7.1856e-10	7.0239e-10	1.6943e-07	1.7332e-07
CdCl ₂ (aq)	5.0295e-10	4.9163e-10	9.0125e-08	9.2198e-08
ZnSO ₄ (aq)	3.599e-10	3.518e-10	5.6799e-08	5.8105e-08
Pb(CO ₃) ₂ [2-]	2.9873e-10	2.9201e-10	9.5552e-08	9.775e-08
HAIO ₂ (aq)	2.356e-10	2.303e-10	1.3816e-08	1.4133e-08
Ni[2+]	1.3466e-10	1.3163e-10	7.7252e-09	7.9029e-09
Cd(OH)Cl(aq)	1.2899e-10	1.2609e-10	2.0789e-08	2.1267e-08
CuCl[+]	1.1738e-10	1.1474e-10	1.1359e-08	1.162e-08
CdHCO ₃ [+]	7.1227e-11	6.9624e-11	1.2075e-08	1.2353e-08
O ₂ (aq)	6.3669e-11	6.2237e-11	1.9915e-09	2.0373e-09
PbCl ₂ (aq)	3.9467e-11	3.8579e-11	1.0729e-08	1.0976e-08
CdOH[+]	3.8327e-11	3.7464e-11	4.8486e-09	4.9601e-09
CuCO ₃ (OH) ₂ [2-]	3.14e-11	3.0694e-11	4.8364e-09	4.9477e-09
CuSO ₄ (aq)	2.1978e-11	2.1484e-11	3.429e-09	3.5079e-09
H ₂ SiO ₄ [2-]	2.1704e-11	2.1215e-11	1.9964e-09	2.0423e-09
NaAlO ₂ (aq)	1.7738e-11	1.7339e-11	1.4213e-09	1.454e-09
HSO ₄ [-]	1.5964e-11	1.5604e-11	1.5147e-09	1.5496e-09
PbNO ₃ [+]	1.5447e-11	1.5099e-11	4.0647e-09	4.1582e-09
HCl(aq)	1.4752e-11	1.442e-11	5.2578e-10	5.3787e-10
CdCO ₃ (aq)	1.1866e-11	1.1599e-11	1.9999e-09	2.0459e-09
ZnCl ₂ (aq)	9.8288e-12	9.6076e-12	1.3095e-09	1.3396e-09
CdNO ₃ [+]	4.3066e-12	4.2097e-12	7.3424e-10	7.5113e-10
Zn(OH) ₃ [-]	2.9849e-12	2.9177e-12	3.3966e-10	3.4747e-10
Al(OH) ₂ [+]	1.9889e-12	1.9441e-12	1.1858e-10	1.2131e-10
CdCl ₃ [-]	1.0641e-12	1.0402e-12	2.2756e-10	2.328e-10
Pb(OH) ₃ [-]	1.0256e-12	1.0026e-12	2.5889e-10	2.6484e-10
CuCl ₂ (aq)	4.7407e-13	4.6341e-13	6.2306e-11	6.3739e-11
Mn[2+]	4.3457e-13	4.248e-13	2.3337e-11	2.3874e-11
Fe(OH) ₃ (aq)	3.8469e-13	3.7603e-13	4.0187e-11	4.1111e-11
NiSO ₄ (aq)	2.414e-13	2.3597e-13	3.6518e-11	3.7358e-11
Cd(OH) ₂ (aq)	2.3381e-13	2.2855e-13	3.3466e-11	3.4236e-11
PbCl ₃ [-]	1.8475e-13	1.8059e-13	5.6626e-11	5.7928e-11
Cd(CO ₃) ₂ [2-]	1.7286e-13	1.6897e-13	3.9273e-11	4.0177e-11
NiCl[+]	7.9911e-14	7.8113e-14	7.3537e-12	7.5229e-12
CdSO ₄ (aq)	6.9855e-14	6.8283e-14	1.4235e-11	1.4563e-11
ZnCl ₃ [-]	5.7583e-14	5.6287e-14	9.6672e-12	9.8896e-12
HNO ₃ (aq)	5.175e-14	5.0585e-14	3.1875e-12	3.2608e-12
NiNO ₃ [+]	3.5169e-14	3.4378e-14	4.1492e-12	4.2447e-12
MnCO ₃ (aq)	3.351e-14	3.2756e-14	3.7652e-12	3.8518e-12
H ₆ (H ₂ SiO ₄) ₄ [2-]	2.2476e-14	2.1971e-14	8.4026e-12	8.5958e-12
Ni(OH) ₂ (aq)	1.3832e-14	1.3521e-14	1.2535e-12	1.2823e-12
Fe(OH) ₄ [-]	1.3635e-14	1.3328e-14	1.651e-12	1.689e-12
AlOH[2+]	1.3475e-14	1.3172e-14	5.7941e-13	5.9273e-13
Fe(OH) ₂ [+]	7.3223e-15	7.1575e-15	6.4319e-13	6.5798e-13
NO ₂ [-]	6.1948e-15	6.0554e-15	2.7858e-13	2.8499e-13
ZnCl ₄ [2-]	5.6128e-15	5.4865e-15	1.1368e-12	1.163e-12
MnCl[+]	4.7072e-15	4.6013e-15	4.1592e-13	4.2548e-13
Pb ₂ OH[3+]	4.4059e-15	4.3068e-15	1.858e-12	1.9007e-12
Cr ₂ O ₇ [2-]	2.9301e-15	2.8642e-15	6.1863e-13	6.3286e-13

J.3 GC3

PbCl4[2-]	1.5828e-15	1.5471e-15	5.3997e-13	5.5239e-13
MnHCO3[+]	1.4625e-15	1.4296e-15	1.6577e-13	1.6958e-13
MnSO4(aq)	1.2605e-15	1.2322e-15	1.8606e-13	1.9034e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.093096	0.091002	0.091002	0.093095
>Quartz	0.0002014	0.00019687	0.011829	0.012101
Nontronite-Na	1.5479e-05	1.5131e-05	0.0064347	0.0065827
Tenorite	9.3009e-06	9.0916e-06	0.0007232	0.00073983
Pyrolusite	1.4525e-06	1.4198e-06	0.00012343	0.00012627
Zn2SiO4	7.4249e-07	7.2579e-07	0.00016175	0.00016547
Mesolite	2.6732e-07	2.6131e-07	0.00010133	0.00010366

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	0.00027767	0.00027143
>AHA(2)-COO[-]	0.0001024	0.0001001
>AHA-OH	7.3465e-05	7.1812e-05
>AHA(2)-COOH	3.7242e-05	3.6404e-05
>AHA(1)-COOH	1.2713e-06	1.2427e-06
>AHA-O[-]	1.0124e-06	9.8964e-07
>Quartz-OH	7.2026e-07	7.0405e-07
>AHA(1)-COONi[+]	3.4361e-07	3.3588e-07
>Quartz-ONa	2.3138e-07	2.2618e-07
>Quartz-O[-]	1.4502e-07	1.4176e-07

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.019175
N2(g)	0.00060741
CO2(g)	0.0003
O2(g)	4.6155e-08

Total concentrations:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.178e-05	1.152e-05	1.161e-05	1.188e-05
Al[3+]	5.65e-06	5.522e-06	0.000149	0.0001524
O2(aq)	0.0003374	0.0003298	0.01055	0.0108
Fe[2+]	3.096e-05	3.026e-05	0.00169	0.001729
Mn[2+]	1.452e-06	1.42e-06	7.8e-05	7.98e-05
Ca[2+]	0.0001049	0.0001026	0.00411	0.004205
Na[+]	0.01437	0.01405	0.323	0.3304
SiO2(aq)	0.0003405	0.0003329	0.02	0.02046
Zn[2+]	1.655e-06	1.617e-06	0.0001058	0.0001082
Cd[2+]	2.166e-08	2.117e-08	2.38e-06	2.435e-06
CrO4[2-]	4.545e-07	4.443e-07	5.153e-05	5.272e-05
Cu[2+]	9.49e-06	9.276e-06	0.0005895	0.000603
Ni[2+]	3.437e-07	3.36e-07	1.972e-05	2.017e-05
Pb[2+]	1.052e-07	1.028e-07	2.13e-05	2.179e-05
HCO3[-]	0.0007283	0.0007119	0.04344	0.04444
Cl[-]	0.009652	0.009435	0.3345	0.3422
SO4[2-]	3.621e-05	3.539e-05	0.0034	0.003478
NH3(aq)	0.000165	0.0001613	0.002747	0.00281

Total site-densities:

Annexe J – Rapports CHES

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	0.0002793	0.000273	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	0.0001396	0.0001365	0.0015	0.0015
>AHA-OH	7.448e-05	7.28e-05	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>Quartz-OH	1.097e-06	1.072e-06	0.005445	9.062e-05
	-----	-----	-----	-----
totals:	0.0004945	0.0004834	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

	---m2/mol---	---m2/g---	---m2/l---	---liter---
>Quartz	1361	22.66	0.268	4.569e-06
Tenorite	0.3666	0.004609	3.333e-06	1.137e-07
Pyrolusite	0.8694	0.01	1.234e-06	4.209e-08
Nontronite-Na	3.963	0.00932	5.997e-05	2.045e-06
>AHA	500	500	45.5	7.758e-05
Zn2SiO4	2.229	0.01	1.618e-06	5.516e-08
Mesolite	5.136	0.01324	1.342e-06	4.577e-08
	-----	-----	-----	-----
totals:	1874	522.7	45.77	8.445e-05

Electrostatics:	charge	potential	corr.fac.	coag.prob.
	---uC/cm2---	---mV---	-----	-----
>Quartz	-5.0975	-104.56	62.524	6.5772e-10
>AHA	-78.825	-242.23	14478	

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.178e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	9.405e-09	5.64e-06	0	0	0	0
O2(aq)	0.0003289	8.466e-06	0	0	0	0
Fe[2+]	4.056e-13	3.096e-05	0	0	0	0
Mn[2+]	4.755e-13	1.452e-06	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0001047	1.756e-07	0	0	0	0
Na[+]	0.01437	5.289e-06	0	0	2.314e-07	0
SiO2(aq)	8.077e-05	5.836e-05	0.0002014	0	0	0
Zn[2+]	1.696e-07	1.485e-06	0	0	0	0
Cd[2+]	2.166e-08	0	0	0	0	0
CrO4[2-]	4.545e-07	0	0	0	0	0
Cu[2+]	1.887e-07	9.301e-06	0	0	0	0
Ni[2+]	1.35e-10	0	0	0	3.436e-07	0
Pb[2+]	1.052e-07	0	0	0	0	0
HCO3[-]	0.0007283	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.009652	0	0	0	0	0
SO4[2-]	3.621e-05	0	0	0	0	0
NH3(aq)	0.000165	0	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

mineral Quartz	0
mineral Nontronite-Ca	-0.02917
mineral Cerussite	-0.1072
mineral Ice	-0.1192
mineral Tridymite	-0.176

J.4 Eau de ruissellement (été)

mineral Diaspore	-0.2537
mineral Chalcedony	-0.2758
mineral Cristobalite(alpha)	-0.5617
mineral Hydrocerussite	-0.6196
mineral Boehmite	-0.666
mineral Coesite	-0.8229
mineral Gibbsite	-0.8262
mineral Kaolinite	-0.9861
mineral Cristobalite(beta)	-1.019
mineral Nontronite-H	-1.031
mineral Goethite	-1.135
mineral Calcite	-1.213
mineral Hematite	-1.324
mineral SiO2(am)	-1.325
mineral Aragonite	-1.358
mineral MnO2(gamma)	-1.766
mineral Albite_low	-1.769
mineral Albite	-1.769
mineral Malachite	-1.775
mineral Analcime	-1.821
mineral Otavite	-1.826
mineral Alamosite	-1.873
mineral Crocoite	-1.935
mineral Monohydrocalcite	-2.033
mineral Beidellite-Na	-2.243
mineral Beidellite-Ca	-2.272
mineral ZnCO3:H2O	-2.283
mineral Scolecite	-2.294
mineral Zincite	-2.312
mineral Paralaurionite	-2.396
mineral Dioptase	-2.402
mineral Dawsonite	-2.437
mineral Chrysocolla	-2.467
colloid >HFO	-2.553
mineral Manganite	-2.63
mineral Pyrophyllite	-2.663
mineral Smithsonite	-2.697
mineral Zn(OH)2(gamma)	-2.721
mineral Paragonite	-2.721
mineral Zn(OH)2(epsilon)	-2.746
mineral Delafossite	-2.861
mineral Mordenite	-2.967

=====

J.4 Eau de ruissellement (été)

=====

CHESSE General Report

=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10

Annexe J – Rapports CHESSE

compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : RuisEte.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, double-layer

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-07 mol/m2/s

308 species were considered for the equilibrium calculations
391 solids were considered for the equilibrium calculations

=====

calculating initial equilibrium..
...the system converged in 152 (oops!) iterations
precipitating Todorokite, saturation index = 18.877
...the system converged in 5 iterations
precipitating Nontronite-Ca, saturation index = 13.8154
...the system converged in 5 iterations
precipitating Pyrolusite, saturation index = 1.32093
...the system converged in 45 iterations
dissolving Todorokite...the system converged in 28 iterations
precipitating Muscovite, saturation index = 1.02309
...the system converged in 9 iterations
dissolving Boehmite...the system converged in 10 iterations
precipitating Kaolinite, saturation index = 0.228504
...the system converged in 11 iterations
dissolving Muscovite...the system converged in 10 iterations
precipitating >Quartz, saturation index = 0.227772
...the system converged in 35 iterations
precipitating Diaspore, saturation index = 0.228577
...the system converged in 4 iterations
...success!

Final equilibrium of the main solution:
=====

pH : 6.9
ionic strength : 0.00322238
temperature : 7.1 Celsius
redox potential (Eh) : 0.75155 volts
electron activity (pe) : 13.512
electrical imbalance : 3.8503e-07 eq/l
carbonate alkalinity : 4.8228e-05 eq/l
solvent activity : 1
solvent mass : 1000 g
total dissolved solids : 0.00015531 kg/kg
solution mass : 1000.2 g
solution density : 977.65 g/l
solution volume : 1.023 liter
equilibration time : 0 sec

Aqueous species:

J.4 Eau de ruissellement (été)

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l----	---grams---
Cl[-]	0.0016237	0.0015871	0.056268	0.057563
Na[+]	0.0011707	0.0011443	0.026308	0.026913
Ca[2+]	0.00043839	0.00042852	0.017174	0.01757
SO4[2-]	0.00031022	0.00030324	0.029131	0.029801
K[+]	0.00020975	0.00020503	0.0080163	0.0082008
NO3[-]	8.1348e-05	7.9518e-05	0.0049305	0.005044
Mg[2+]	7.3396e-05	7.1744e-05	0.0017437	0.0017839
HCO3[-]	4.931e-05	4.8201e-05	0.0029411	0.0030088
SiO2(aq)	3.8253e-05	3.7393e-05	0.0022467	0.0022984
CO2(aq)	1.8133e-05	1.7725e-05	0.00078005	0.00079801
CaSO4(aq)	9.827e-06	9.6059e-06	0.0013078	0.0013379
Zn[2+]	4.1767e-06	4.0828e-06	0.00026697	0.00027312
MgSO4(aq)	2.2602e-06	2.2094e-06	0.00026594	0.00027206
NaSO4[-]	1.8745e-06	1.8324e-06	0.00021815	0.00022317
N2(aq)	5.0349e-07	4.9216e-07	1.3787e-05	1.4104e-05
Cu[2+]	4.9917e-07	4.8794e-07	3.1007e-05	3.172e-05
KSO4[-]	3.7896e-07	3.7043e-07	5.0068e-05	5.1221e-05
NaCl(aq)	2.5474e-07	2.4901e-07	1.4553e-05	1.4888e-05
CaHCO3[+]	1.9624e-07	1.9182e-07	1.9392e-05	1.9839e-05
CuOH[+]	1.6996e-07	1.6613e-07	1.3383e-05	1.3691e-05
CaNO3[+]	1.3963e-07	1.3649e-07	1.3933e-05	1.4254e-05
H[+]	1.3391e-07	1.3089e-07	1.3193e-07	1.3496e-07
CaCl[+]	1.132e-07	1.1065e-07	8.3574e-06	8.5497e-06
ZnSO4(aq)	1.1305e-07	1.105e-07	1.7841e-05	1.8252e-05
NaHCO3(aq)	1.0314e-07	1.0082e-07	8.4699e-06	8.6648e-06
MgCl[+]	7.5413e-08	7.3716e-08	4.4051e-06	4.5065e-06
CuCO3(aq)	6.0767e-08	5.94e-08	7.3391e-06	7.5081e-06
MgHCO3[+]	3.1695e-08	3.0982e-08	2.6435e-06	2.7043e-06
CuSO4(aq)	2.1652e-08	2.1165e-08	3.3781e-06	3.4558e-06
HSiO3[-]	1.9365e-08	1.8929e-08	1.4593e-06	1.4929e-06
OH[-]	1.9177e-08	1.8746e-08	3.1881e-07	3.2615e-07
CO3[2-]	1.4159e-08	1.384e-08	8.3053e-07	8.4965e-07
CrO4[2-]	1.3624e-08	1.3317e-08	1.5447e-06	1.5803e-06
ZnOH[+]	7.019e-09	6.8611e-09	5.6533e-07	5.7835e-07
KCl(aq)	6.7812e-09	6.6286e-09	4.9417e-07	5.0554e-07
Pb[2+]	6.1948e-09	6.0554e-09	1.2547e-06	1.2836e-06
CaCO3(aq)	5.6487e-09	5.5216e-09	5.5264e-07	5.6536e-07
HCrO4[-]	4.5162e-09	4.4146e-09	5.1652e-07	5.2841e-07
ZnHCO3[+]	3.1882e-09	3.1165e-09	3.9394e-07	4.0301e-07
ZnCl[+]	2.9291e-09	2.8632e-09	2.8873e-07	2.9538e-07
HSO4[-]	1.9695e-09	1.9252e-09	1.8688e-07	1.9119e-07
CuCl[+]	1.7319e-09	1.693e-09	1.676e-07	1.7146e-07
NaHSiO3(aq)	1.3355e-09	1.3055e-09	1.3065e-07	1.3366e-07
Zn(OH)Cl(aq)	1.1366e-09	1.111e-09	1.3094e-07	1.3395e-07
Zn(OH)2(aq)	9.6699e-10	9.4523e-10	9.3961e-08	9.6123e-08
PbOH[+]	8.2512e-10	8.0656e-10	1.8084e-07	1.85e-07
MgCO3(aq)	5.0579e-10	4.9441e-10	4.1686e-08	4.2645e-08
ZnCO3(aq)	4.4767e-10	4.3759e-10	5.4874e-08	5.6137e-08
CaOH[+]	4.0874e-10	3.9954e-10	2.2808e-08	2.3333e-08
PbCO3(aq)	3.1779e-10	3.1064e-10	8.3007e-08	8.4917e-08
AlO2[-]	2.5316e-10	2.4747e-10	1.4596e-08	1.4932e-08
CaCl2(aq)	2.3524e-10	2.2995e-10	2.552e-08	2.6108e-08
HALO2(aq)	2.2686e-10	2.2175e-10	1.3303e-08	1.3609e-08
PbCl[+]	2.0136e-10	1.9683e-10	4.7761e-08	4.886e-08
O2(aq)	1.8469e-10	1.8054e-10	5.777e-09	5.91e-09
Al(OH)2[+]	6.8745e-11	6.7198e-11	4.0988e-09	4.1932e-09

Annexe J – Rapports CHES

NaCO3[-]	6.8337e-11	6.6799e-11	5.5443e-09	5.6719e-09
Mn[2+]	4.6339e-11	4.5297e-11	2.4885e-09	2.5458e-09
HCl(aq)	4.2178e-11	4.1229e-11	1.5032e-09	1.5378e-09
Ni[2+]	3.2108e-11	3.1385e-11	1.842e-09	1.8844e-09
AlOH[2+]	1.5736e-11	1.5382e-11	6.7664e-10	6.9222e-10
ZnCl2(aq)	6.8439e-12	6.6899e-12	9.118e-10	9.3279e-10
PbNO3[+]	6.6414e-12	6.492e-12	1.7477e-09	1.7879e-09
KOH(aq)	5.4312e-12	5.309e-12	2.9786e-10	3.0472e-10
NaOH(aq)	3.5571e-12	3.477e-12	1.3907e-10	1.4227e-10
Pb(OH)2(aq)	2.4809e-12	2.4251e-12	5.8497e-10	5.9844e-10
Cu(CO3)2[2-]	2.2637e-12	2.2127e-12	4.0618e-10	4.1553e-10
MnSO4(aq)	1.6487e-12	1.6116e-12	2.4336e-10	2.4896e-10
Fe(OH)3(aq)	1.5574e-12	1.5223e-12	1.6269e-10	1.6644e-10
CuCl2(aq)	1.3089e-12	1.2795e-12	1.7203e-10	1.7599e-10
PbCl2(aq)	9.971e-13	9.7466e-13	2.7106e-10	2.773e-10
Al[3+]	8.5336e-13	8.3416e-13	2.2507e-11	2.3025e-11
NiSO4(aq)	7.8537e-13	7.677e-13	1.188e-10	1.2154e-10
Fe(OH)2[+]	4.4586e-13	4.3583e-13	3.9164e-11	4.0066e-11
HNO3(aq)	3.2349e-13	3.1621e-13	1.9925e-11	2.0384e-11
AlSO4[+]	1.2917e-13	1.2626e-13	1.5536e-11	1.5894e-11
MnCl[+]	7.8853e-14	7.7079e-14	6.9672e-12	7.1276e-12
CuCO3(OH)2[2-]	4.1724e-14	4.0785e-14	6.4265e-12	6.5744e-12
NaAlO2(aq)	3.8961e-14	3.8085e-14	3.1218e-12	3.1937e-12
H2SiO4[2-]	3.3875e-14	3.3113e-14	3.1159e-12	3.1876e-12
Zn(OH)3[-]	2.5324e-14	2.4754e-14	2.8816e-12	2.948e-12
MnCO3(aq)	2.0705e-14	2.0239e-14	2.3264e-12	2.3799e-12
KHSO4(aq)	2.0304e-14	1.9848e-14	2.7027e-12	2.7649e-12
MnHCO3[+]	1.3592e-14	1.3286e-14	1.5406e-12	1.576e-12
ZnCl3[-]	9.7395e-15	9.5204e-15	1.6351e-12	1.6727e-12
MnOH[+]	7.8621e-15	7.6852e-15	5.5292e-13	5.6564e-13
NiNO3[+]	5.1256e-15	5.0102e-15	6.0471e-13	6.1863e-13
MnNO3[+]	4.6675e-15	4.5625e-15	5.3355e-13	5.4583e-13
Pb(CO3)2[2-]	4.6418e-15	4.5374e-15	1.4847e-12	1.5189e-12
NiCl[+]	3.7158e-15	3.6321e-15	3.4194e-13	3.4981e-13
Fe(OH)4[-]	3.3052e-15	3.2308e-15	4.0022e-13	4.0944e-13
Al(SO4)2[-]	2.4301e-15	2.3754e-15	5.2047e-13	5.3245e-13
Cr2O7[2-]	1.2351e-15	1.2073e-15	2.6076e-13	2.6676e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.013299	0.013	0.013	0.013299
>Quartz	2.9484e-05	2.8821e-05	0.0017317	0.0017715
Diaspore	3.0923e-06	3.0227e-06	0.00018133	0.0001855
Nontronite-Ca	1.9967e-06	1.9518e-06	0.00082812	0.00084718
Pyrolusite	4.8411e-07	4.7321e-07	4.114e-05	4.2087e-05

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	3.5067e-05	3.4278e-05
>AHA(2)-COOH	1.8262e-05	1.7851e-05
>AHA-OH	1.0634e-05	1.0395e-05
>AHA(1)-COOH	4.779e-06	4.6715e-06
>AHA(2)-COO[-]	1.687e-06	1.649e-06
>Quartz-OH	1.5442e-07	1.5095e-07
>AHA(1)-COONi[+]	5.1911e-08	5.0743e-08
>Quartz-O[-]	5.8559e-09	5.7241e-09
>AHA-O[-]	4.9235e-09	4.8127e-09

J.4 Eau de ruissellement (été)

>Quartz-ONa	2.6936e-10	2.633e-10		
Fugacity of relevant gases:				

H2O(g)	0.0082847			
N2(g)	0.00056095			
CO2(g)	0.0003			
O2(g)	1.0138e-07			
Total concentrations:				

	---molal---	---mol/l---	----g/l----	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.827e-05	1.786e-05	1.8e-05	1.842e-05
Fe[2+]	3.993e-06	3.904e-06	0.000218	0.000223
Mn[2+]	4.842e-07	4.733e-07	2.6e-05	2.66e-05
Ca[2+]	0.000449	0.0004389	0.01759	0.01799
K[+]	0.0002101	0.0002054	0.008031	0.008216
Mg[2+]	7.576e-05	7.406e-05	0.0018	0.001841
Na[+]	0.001173	0.001147	0.02636	0.02696
SiO2(aq)	7.509e-05	7.34e-05	0.00441	0.004512
Zn[2+]	4.305e-06	4.209e-06	0.0002752	0.0002815
O2(aq)	0.000165	0.0001613	0.00516	0.005279
CrO4[2-]	1.814e-08	1.773e-08	2.057e-06	2.104e-06
Cu[2+]	7.533e-07	7.363e-07	4.679e-05	4.787e-05
Ni[2+]	5.194e-08	5.078e-08	2.98e-06	3.049e-06
Pb[2+]	7.549e-09	7.379e-09	1.529e-06	1.564e-06
HCO3[-]	6.786e-05	6.633e-05	0.004047	0.004141
Cl[-]	0.001624	0.001588	0.05628	0.05758
SO4[2-]	0.0003247	0.0003174	0.03049	0.03119
NH3(aq)	8.249e-05	8.064e-05	0.001373	0.001405
Al[3+]	3.752e-06	3.667e-06	9.895e-05	0.0001012
Total site-densities:				

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	3.99e-05	3.9e-05	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	1.995e-05	1.95e-05	0.0015	0.0015
>AHA-OH	1.064e-05	1.04e-05	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>Quartz-OH	1.605e-07	1.569e-07	0.005445	9.062e-05

totals:	7.065e-05	6.906e-05	Infinity	Infinity
Surfaces and volumes:				

	---m2/mol---	----m2/g----	----m2/l----	---liter---
Diaspore	0.5328	0.008882	1.611e-06	5.492e-08
Nontronite-Ca	3.933	0.00927	7.676e-06	2.618e-07
>AHA	500	500	6.5	1.108e-05
Pyrolusite	0.8694	0.01	4.114e-07	1.403e-08
>Quartz	1361	22.66	0.03923	6.689e-07

totals:	1867	522.7	6.539	1.208e-05
Electrostatics:				

	charge	potential	corr. fac.	coag. prob.
	---uC/cm2---	----mV----	-----	-----
>Quartz	-1.406	-73.529	20.946	6.3505e-14
>AHA	-53.196	-246.81	27192	

Annexe J – Rapports CHES

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.827e-05	0	0	0	0	0
Fe[2+]	2.007e-12	3.993e-06	0	0	0	0
Mn[2+]	4.811e-11	4.841e-07	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0004487	3.295e-07	0	0	0	0
K[+]	0.0002101	0	0	0	0	0
Mg[2+]	7.576e-05	0	0	0	0	0
Na[+]	0.001173	0	0	0	2.694e-10	0
SiO2(aq)	3.827e-05	7.328e-06	2.948e-05	0	0	0
Zn[2+]	4.305e-06	0	0	0	0	0
O2(aq)	0.0001637	1.24e-06	0	0	0	0
CrO4[2-]	1.814e-08	0	0	0	0	0
Cu[2+]	7.533e-07	0	0	0	0	0
Ni[2+]	3.29e-11	0	0	0	5.191e-08	0
Pb[2+]	7.549e-09	0	0	0	0	0
HCO3[-]	6.786e-05	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.001624	0	0	0	0	0
SO4[2-]	0.0003247	0	0	0	0	0
NH3(aq)	8.249e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	5.655e-10	3.751e-06	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

mineral Quartz	0
mineral Ice	-0.07137
mineral Nontronite-Mg	-0.1244
mineral Tridymite	-0.1925
mineral Nontronite-K	-0.239
mineral Chalcedony	-0.2885
mineral Nontronite-Na	-0.3881
mineral Boehmite	-0.4351
mineral Kaolinite	-0.4572
mineral Gibbsite	-0.5044
mineral Cristobalite(alpha)	-0.5925
mineral Nontronite-H	-0.6622
mineral Coesite	-0.8585
mineral Tenorite	-0.9878
mineral Muscovite	-1.026
mineral Goethite	-1.035
mineral Cristobalite(beta)	-1.089
mineral Hematite	-1.152
mineral SiO2(am)	-1.437
mineral Maximum_Microcline	-1.503
mineral K-Feldspar	-1.506
colloid >HFO	-1.945
mineral Beidellite-Ca	-2.173
mineral Montmor-Ca	-2.21
mineral Manganite	-2.256
mineral Montmor-Mg	-2.258
mineral Pyrophyllite	-2.263
mineral Beidellite-Mg	-2.297
mineral Cerussite	-2.364
mineral Montmor-K	-2.373

J.5 Eau de ruissellement (hiver)

mineral Stilbite	-2.405
mineral Beidellite-K	-2.412
mineral MnO2(gamma)	-2.464
mineral Montmor-Na	-2.527
mineral Beidellite-Na	-2.561
mineral Gypsum	-2.58
mineral Illite	-2.62
mineral Mesolite	-2.626
mineral Sanidine_high	-2.827
mineral Beidellite-H	-2.834
mineral Anhydrite	-2.935
mineral Zn2SiO4	-2.958
mineral Crocoite	-2.989

=====

J.5 Eau de ruissellement (hiver)

=====

CHESSE General Report

=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : RuisHiver.out
Name of the input file read : /eau/pe/durin/FichChess/Ruissel/RuisHiver.chs
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, double-layer

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-07 mol/m2/s

308 species were considered for the equilibrium calculations
391 solids were considered for the equilibrium calculations

=====

calculating initial equilibrium...
...the system converged in 148 (oops!) iterations
precipitating Todorokite, saturation index = 23.1134
...the system converged in 7 iterations
precipitating Nontronite-Ca, saturation index = 18.1449
...the system converged in 16 iterations
precipitating Hematite, saturation index = 13.3708
...the system converged in 5 iterations
precipitating Pyrolusite, saturation index = 1.22621
...the system converged in 39 iterations
dissolving Todorokite...the system converged in 25 iterations
precipitating Diaspore, saturation index = 0.435092

Annexe J – Rapports CHES

...the system converged in 5 iterations
 precipitating Crocoite, saturation index = 0.19852
 ...the system converged in 7 iterations
 ...success!

Final equilibrium of the main solution:

=====

```

pH                : 6.8
ionic strength    : 0.00614155
temperature       : 7.1          Celsius
redox potential (Eh) : 0.74792      volts
electron activity (pe) : 13.446
electrical imbalance : 0.0017349    eq/l
carbonate alkalinity : 3.9125e-05    eq/l
solvent activity   : 1
solvent mass      : 1000         g
total dissolved solids : 0.00027319    kg/kg
solution mass     : 1000.3       g
solution density   : 977.77      g/l
solution volume   : 1.023        liter
equilibration time : 0             sec
  
```

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Cl[-]	0.0030712	0.0030021	0.10643	0.10888
Na[+]	0.0030065	0.0029388	0.067564	0.069118
Ca[2+]	0.0009808	0.00095873	0.038424	0.039308
SO4[2-]	0.00029764	0.00029095	0.027949	0.028593
K[+]	0.00024215	0.0002367	0.0092548	0.0094677
Mg[2+]	0.00015655	0.00015303	0.0037194	0.003805
NO3[-]	5.3043e-05	5.185e-05	0.0032149	0.0032889
HCO3[-]	4.0006e-05	3.9106e-05	0.0023861	0.002441
Zn[2+]	2.627e-05	2.5679e-05	0.0016791	0.0017178
SiO2(aq)	1.8349e-05	1.7936e-05	0.0010777	0.0011025
CO2(aq)	1.8133e-05	1.7725e-05	0.00078005	0.000798
CaSO4(aq)	1.781e-05	1.7409e-05	0.0023702	0.0024247
N2(aq)	1.4632e-05	1.4303e-05	0.00040068	0.0004099
NaSO4[-]	4.2442e-06	4.1487e-06	0.00049391	0.00050528
MgSO4(aq)	3.9054e-06	3.8175e-06	0.00045951	0.00047008
Cu[2+]	3.8262e-06	3.7401e-06	0.00023767	0.00024314
NaCl(aq)	1.1862e-06	1.1595e-06	6.7765e-05	6.9325e-05
CuOH[+]	9.7116e-07	9.4931e-07	7.647e-05	7.823e-05
ZnSO4(aq)	5.7597e-07	5.6301e-07	9.0901e-05	9.2993e-05
CaCl[+]	4.4016e-07	4.3026e-07	3.2498e-05	3.3246e-05
KSO4[-]	3.8571e-07	3.7703e-07	5.096e-05	5.2133e-05
Pb[2+]	3.3616e-07	3.2859e-07	6.8085e-05	6.9652e-05
CaHCO3[+]	3.273e-07	3.1993e-07	3.2344e-05	3.3088e-05
CrO4[2-]	2.897e-07	2.8318e-07	3.2847e-05	3.3603e-05
MgCl[+]	2.7957e-07	2.7328e-07	1.6331e-05	1.6706e-05
CuCO3(aq)	2.7004e-07	2.6397e-07	3.2614e-05	3.3365e-05
NaHCO3(aq)	2.0601e-07	2.0137e-07	1.6917e-05	1.7306e-05
CaNO3[+]	1.8717e-07	1.8296e-07	1.8677e-05	1.9107e-05
H[+]	1.7218e-07	1.6831e-07	1.6964e-07	1.7354e-07
CuSO4(aq)	1.3444e-07	1.3142e-07	2.0975e-05	2.1458e-05
HCrO4[-]	1.1346e-07	1.1091e-07	1.2977e-05	1.3276e-05
MgHCO3[+]	5.0399e-08	4.9265e-08	4.2034e-06	4.3001e-06

J.5 Eau de ruissellement (hiver)

PbOH[+]	3.3379e-08	3.2628e-08	7.3154e-06	7.4838e-06
ZnOH[+]	3.291e-08	3.217e-08	2.6507e-06	2.7117e-06
ZnCl[+]	3.202e-08	3.1299e-08	3.1563e-06	3.2289e-06
CuCl[+]	2.3073e-08	2.2554e-08	2.2328e-06	2.2842e-06
PbCl[+]	1.8991e-08	1.8564e-08	4.5045e-06	4.6082e-06
OH[-]	1.5559e-08	1.5208e-08	2.5866e-07	2.6461e-07
ZnHCO3[+]	1.4949e-08	1.4612e-08	1.8471e-06	1.8896e-06
KCl(aq)	1.4195e-08	1.3876e-08	1.0344e-06	1.0582e-06
PbCO3(aq)	9.998e-09	9.773e-09	2.6114e-06	2.6715e-06
CO3[2-]	9.7223e-09	9.5036e-09	5.703e-07	5.8343e-07
Zn(OH)Cl(aq)	9.6628e-09	9.4454e-09	1.1131e-06	1.1388e-06
HSiO3[-]	7.536e-09	7.3664e-09	5.6789e-07	5.8096e-07
CaCO3(aq)	7.327e-09	7.1621e-09	7.1684e-07	7.3334e-07
Zn(OH)2(aq)	3.5261e-09	3.4468e-09	3.4262e-07	3.5051e-07
HSO4[-]	2.2327e-09	2.1824e-09	2.1185e-07	2.1673e-07
CaCl2(aq)	1.6586e-09	1.6212e-09	1.7993e-07	1.8407e-07
ZnCO3(aq)	1.6324e-09	1.5957e-09	2.001e-07	2.047e-07
NaHSiO3(aq)	1.2795e-09	1.2507e-09	1.2517e-07	1.2805e-07
CaOH[+]	6.8172e-10	6.6639e-10	3.8041e-08	3.8916e-08
MgCO3(aq)	6.2547e-10	6.114e-10	5.155e-08	5.2736e-08
Ni[2+]	4.0934e-10	4.0013e-10	2.3484e-08	2.4024e-08
HALO2(aq)	2.2686e-10	2.2175e-10	1.3303e-08	1.3609e-08
PbNO3[+]	2.1593e-10	2.1107e-10	5.6821e-08	5.8129e-08
ALO2[-]	2.0539e-10	2.0077e-10	1.1842e-08	1.2114e-08
Mn[2+]	1.7113e-10	1.6728e-10	9.19e-09	9.4015e-09
PbCl2(aq)	1.7051e-10	1.6667e-10	4.6353e-08	4.7419e-08
ZnCl2(aq)	1.3565e-10	1.326e-10	1.8072e-08	1.8488e-08
NaCO3[-]	1.1073e-10	1.0824e-10	8.984e-09	9.1908e-09
HCl(aq)	9.8334e-11	9.6122e-11	3.5047e-09	3.5853e-09
Al(OH)2[+]	8.8395e-11	8.6406e-11	5.2704e-09	5.3917e-09
Pb(OH)2(aq)	7.8051e-11	7.6295e-11	1.8404e-08	1.8827e-08
O2(aq)	4.029e-11	3.9384e-11	1.2602e-09	1.2892e-09
CuCl2(aq)	3.1617e-11	3.0906e-11	4.1553e-09	4.2509e-09
AlOH[2+]	2.7142e-11	2.6532e-11	1.1671e-09	1.194e-09
NiSO4(aq)	8.111e-12	7.9285e-12	1.227e-09	1.2552e-09
NaOH(aq)	7.1045e-12	6.9446e-12	2.7777e-10	2.8416e-10
Cu(CO3)2[2-]	6.9076e-12	6.7521e-12	1.2395e-09	1.268e-09
Fe(OH)3(aq)	5.8688e-12	5.7367e-12	6.1308e-10	6.2719e-10
MnSO4(aq)	4.9323e-12	4.8213e-12	7.2802e-10	7.4478e-10
KOH(aq)	4.8764e-12	4.7667e-12	2.6744e-10	2.7359e-10
Fe(OH)2[+]	2.1604e-12	2.1118e-12	1.8977e-10	1.9414e-10
Al[3+]	2.0597e-12	2.0134e-12	5.4325e-11	5.5575e-11
Cr2O7[2-]	8.1326e-13	7.9496e-13	1.717e-10	1.7565e-10
MnCl[+]	5.0612e-13	4.9473e-13	4.4719e-11	4.5749e-11
ZnCl3[-]	3.6514e-13	3.5693e-13	6.1301e-11	6.2712e-11
Pb2OH[3+]	3.1187e-13	3.0486e-13	1.3152e-10	1.3454e-10
HNO3(aq)	2.5999e-13	2.5414e-13	1.6014e-11	1.6382e-11
PbCl3[-]	2.5916e-13	2.5333e-13	7.9434e-11	8.1262e-11
AlSO4[+]	2.3207e-13	2.2685e-13	2.7913e-11	2.8555e-11
CuCO3(OH)2[2-]	1.2732e-13	1.2445e-13	1.961e-11	2.0062e-11
Pb(CO3)2[2-]	1.0028e-13	9.8022e-14	3.2075e-11	3.2813e-11
NiCl[+]	8.2335e-14	8.0482e-14	7.5768e-12	7.7512e-12
NaALO2(aq)	7.7817e-14	7.6066e-14	6.2352e-12	6.3787e-12
Zn(OH)3[-]	7.4918e-14	7.3232e-14	8.5251e-12	8.7213e-12
MnCO3(aq)	4.433e-14	4.3332e-14	4.9809e-12	5.0956e-12
NiNO3[+]	3.9152e-14	3.8271e-14	4.6191e-12	4.7254e-12
MnHCO3[+]	3.7418e-14	3.6577e-14	4.2412e-12	4.3388e-12

Annexe J – Rapports CHES

KHSO4(aq)	2.5472e-14	2.4899e-14	3.3905e-12	3.4686e-12
MnOH[+]	2.1645e-14	2.1158e-14	1.5222e-12	1.5572e-12
ZnCl4[2-]	1.2842e-14	1.2553e-14	2.601e-12	2.6609e-12
H2SiO4[2-]	1.1158e-14	1.0907e-14	1.0263e-12	1.0499e-12
MnNO3[+]	1.0327e-14	1.0095e-14	1.1805e-12	1.2077e-12
Fe(OH)4[-]	1.0105e-14	9.8777e-15	1.2236e-12	1.2518e-12
Pb(OH)3[-]	5.4122e-15	5.2904e-15	1.3661e-12	1.3975e-12
Al(SO4)2[-]	3.8491e-15	3.7624e-15	8.2439e-13	8.4336e-13
FeOH[2+]	1.3259e-15	1.2961e-15	9.4424e-14	9.6597e-14

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.016368	0.016	0.016	0.016368
Diaspore	0.00011051	0.00010802	0.0064801	0.0066292
Nontronite-Ca	4.1855e-05	4.0914e-05	0.017359	0.017759
Hematite	2.4484e-05	2.3933e-05	0.003822	0.0039099
Pyrolusite	5.8097e-06	5.679e-06	0.00049371	0.00050508
Crocoite	1.0299e-07	1.0067e-07	3.2537e-05	3.3286e-05

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	4.4506e-05	4.3505e-05
>AHA(2)-COOH	2.175e-05	2.1261e-05
>AHA-OH	1.3086e-05	1.2792e-05
>AHA(1)-COOH	4.3487e-06	4.2508e-06
>AHA(2)-COO[-]	2.8024e-06	2.7393e-06
>AHA(1)-COONi[+]	2.5033e-07	2.4469e-07
>AHA-O[-]	8.4503e-09	8.2602e-09

Fugacity of relevant gases:

N2(g)	0.016302
H2O(g)	0.0082847
CO2(g)	0.0003
O2(g)	2.2117e-08

Total concentrations:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.842e-05	1.801e-05	1.815e-05	1.857e-05
Fe[2+]	0.0001327	0.0001297	0.007243	0.00741
Mn[2+]	5.81e-06	5.679e-06	0.000312	0.0003192
Ca[2+]	0.001006	0.0009838	0.03943	0.04034
K[+]	0.0002426	0.0002371	0.00927	0.009483
Mg[2+]	0.0001608	0.0001572	0.00382	0.003908
Na[+]	0.003012	0.002944	0.06769	0.06925
SiO2(aq)	0.000172	0.0001681	0.0101	0.01033
Zn[2+]	2.694e-05	2.633e-05	0.001722	0.001762
O2(aq)	0.0001645	0.0001608	0.005145	0.005263
CrO4[2-]	5.062e-07	4.948e-07	5.739e-05	5.871e-05
Cu[2+]	5.225e-06	5.107e-06	0.0003246	0.000332
Ni[2+]	2.507e-07	2.451e-07	1.439e-05	1.472e-05
Pb[2+]	5.02e-07	4.907e-07	0.0001017	0.000104
HCO3[-]	5.904e-05	5.771e-05	0.003521	0.003602
Cl[-]	0.003073	0.003004	0.1065	0.109
SO4[2-]	0.0003247	0.0003174	0.03049	0.03119
NH3(aq)	8.25e-05	8.064e-05	0.001373	0.001405

J.5 Eau de ruissellement (hiver)

Al[3+]	0.0001243	0.0001215	0.003279	0.003354
Total site-densities:				
-----	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	4.911e-05	4.8e-05	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	2.455e-05	2.4e-05	0.0015	0.0015
>AHA-OH	1.309e-05	1.28e-05	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
-----	-----	-----	-----	-----
totals:	8.675e-05	8.48e-05	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:				
-----	---m2/mol---	---m2/g---	---m2/l---	---liter---
Crocoite	1.584	0.004902	1.595e-07	5.439e-09
Hematite	0.9082	0.005687	2.174e-05	7.412e-07
>AHA	500	500	8	1.364e-05
Nontronite-Ca	3.933	0.00927	0.0001609	5.487e-06
Pyrolusite	0.8694	0.01	4.937e-06	1.684e-07
Diaspore	0.5328	0.008882	5.755e-05	1.963e-06
-----	-----	-----	-----	-----
totals:	507.8	500	8	2.201e-05

Electrostatics:				
	charge	potential	corr.fac.	coag.prob.
-----	---uC/cm2---	---mV---	-----	-----
>AHA	-55.42	-233.2	15486	

Cumulative concentrations (molal):						
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.842e-05	0	0	0	0	0
Fe[2+]	8.041e-12	0.0001327	0	0	0	0
Mn[2+]	1.767e-10	5.81e-06	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0009996	6.906e-06	0	0	0	0
K[+]	0.0002426	0	0	0	0	0
Mg[2+]	0.0001608	0	0	0	0	0
Na[+]	0.003012	0	0	0	0	0
SiO2(aq)	1.836e-05	0.0001536	0	0	0	0
Zn[2+]	2.694e-05	0	0	0	0	0
O2(aq)	0.0001284	3.607e-05	0	0	0	0
CrO4[2-]	4.032e-07	1.03e-07	0	0	0	0
Cu[2+]	5.225e-06	0	0	0	0	0
Ni[2+]	4.176e-10	0	0	0	2.503e-07	0
Pb[2+]	3.99e-07	1.03e-07	0	0	0	0
HCO3[-]	5.904e-05	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.003073	0	0	0	0	0
SO4[2-]	0.0003247	0	0	0	0	0
NH3(aq)	8.25e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	5.502e-10	0.0001243	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:	
-----	-----
mineral Ice	-0.07137
mineral Nontronite-Mg	-0.1278
mineral Nontronite-K	-0.2731
mineral Nontronite-Na	-0.3076

Annexe J – Rapports CHES

colloid >Quartz	-0.3191
mineral Quartz	-0.3191
mineral Tenorite	-0.3401
mineral Boehmite	-0.4351
mineral Goethite	-0.4584
mineral Gibbsite	-0.5044
mineral Tridymite	-0.5115
mineral Chalcedony	-0.6076
mineral Nontronite-H	-0.6809
mineral Cerussite	-0.8666
mineral Cristobalite(alpha)	-0.9115
mineral Kaolinite	-1.095
mineral Coesite	-1.178
colloid >HFO	-1.369
mineral Cristobalite(beta)	-1.408
mineral SiO2(am)	-1.757
mineral Antlerite	-1.884
mineral Malachite	-1.939
mineral Muscovite	-2.03
mineral Manganite	-2.09
mineral Zn2SiO4	-2.154
mineral Anglesite	-2.259
mineral Atacamite	-2.314
mineral Gypsum	-2.322
mineral Brochantite	-2.384
mineral Paralaurionite	-2.462
mineral MnO2(gamma)	-2.464
mineral ZnCO3:H2O	-2.498
mineral Maximum_Microcline	-2.507
mineral K-Feldspar	-2.51
mineral Anhydrite	-2.677
mineral Delafossite	-2.774
mineral Calcite	-2.905
mineral Chrysocolla	-2.912

=====

J.6 Eau de surface

=====

CHES General Report

=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001

The name of this file : Surface.out

Name of the input file read : #script#

Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies

Interface model: surface-complexation, no electrostatics

Kinetic reactions are enabled for
 - precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

188 species were considered for the equilibrium calculations
 188 solids were considered for the equilibrium calculations

=====

calculating initial equilibrium...
 ...the system converged in 62 iterations
 precipitating Hematite, saturation index = 12.3515
 ...the system converged in 18 iterations
 precipitating Diaspore, saturation index = 0.414772
 ...the system converged in 5 iterations
 ...success!

Final equilibrium of the main solution:
 =====

pH : 6.45
 ionic strength : 0.00201446
 temperature : 18.6 Celsius
 redox potential (Eh) : 0.66671 volts
 electron activity (pe) : 11.514
 electrical imbalance : 2.7693e-10 eq/l
 carbonate alkalinity : 1.4592e-05 eq/l
 solvent activity : 1
 solvent mass : 1000 g
 total dissolved solids : 0.00010001 kg/kg
 solution mass : 1000.1 g
 solution density : 977.6 g/l
 solution volume : 1.023 liter
 equilibration time : 0 sec

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l----	---grams---
Cl[-]	0.0015682	0.0015329	0.054345	0.055596
Na[+]	0.0011159	0.0010908	0.025077	0.025654
Ca[2+]	0.00024543	0.00023991	0.0096151	0.0098364
K[+]	6.1732e-05	6.0343e-05	0.0023593	0.0024136
SO4[2-]	4.1308e-05	4.0378e-05	0.0038789	0.0039682
Mg[2+]	2.612e-05	2.5533e-05	0.00062057	0.00063485
HCO3[-]	1.4924e-05	1.4588e-05	0.00089011	0.0009106
CO2(aq)	1.2276e-05	1.2e-05	0.00052812	0.00054027
Zn[2+]	3.4878e-06	3.4093e-06	0.00022293	0.00022806
CaSO4(aq)	8.4517e-07	8.2616e-07	0.00011247	0.00011506
H[+]	3.7284e-07	3.6445e-07	3.6733e-07	3.7578e-07
Cu[2+]	3.0584e-07	2.9896e-07	1.8998e-05	1.9435e-05
NaCl(aq)	2.5432e-07	2.486e-07	1.4529e-05	1.4863e-05
NaSO4[-]	2.4979e-07	2.4417e-07	2.907e-05	2.9739e-05
Mn[2+]	1.8469e-07	1.8054e-07	9.9184e-06	1.0147e-05
MgSO4(aq)	1.58e-07	1.5444e-07	1.859e-05	1.9018e-05
CaCl[+]	6.2977e-08	6.156e-08	4.6497e-06	4.7567e-06
CuOH[+]	3.8321e-08	3.7459e-08	3.0175e-06	3.0869e-06
CaHCO3[+]	3.3348e-08	3.2597e-08	3.2954e-06	3.3713e-06
MgCl[+]	2.5008e-08	2.4446e-08	1.4608e-06	1.4944e-06

Annexe J – Rapports CHES

NaHCO3(aq)	2.423e-08	2.3685e-08	1.9897e-06	2.0355e-06
OH[-]	1.8148e-08	1.774e-08	3.0171e-07	3.0865e-07
ZnSO4(aq)	1.7167e-08	1.6781e-08	2.7093e-06	2.7717e-06
KSO4[-]	1.5561e-08	1.5211e-08	2.056e-06	2.1033e-06
ZnOH[+]	5.6387e-09	5.5119e-09	4.5416e-07	4.6462e-07
ZnCl[+]	4.8696e-09	4.7601e-09	4.8002e-07	4.9107e-07
CuCO3(aq)	4.2489e-09	4.1533e-09	5.1317e-07	5.2498e-07
MgHCO3[+]	3.4423e-09	3.3649e-09	2.871e-07	2.937e-07
KCl(aq)	2.4802e-09	2.4244e-09	1.8074e-07	1.849e-07
CO3[2-]	1.9932e-09	1.9484e-09	1.1692e-07	1.1961e-07
CuSO4(aq)	1.9471e-09	1.9032e-09	3.0378e-07	3.1077e-07
CuCl[+]	1.076e-09	1.0518e-09	1.0413e-07	1.0652e-07
MnSO4(aq)	1.074e-09	1.0498e-09	1.5852e-07	1.6217e-07
ZnHCO3[+]	1.0248e-09	1.0017e-09	1.2663e-07	1.2954e-07
HSO4[-]	1.0136e-09	9.9079e-10	9.6178e-08	9.8391e-08
CaCO3(aq)	6.1151e-10	5.9775e-10	5.9828e-08	6.1205e-08
MnCl[+]	4.0794e-10	3.9876e-10	3.6044e-08	3.6874e-08
HALO2(aq)	3.9544e-10	3.8655e-10	2.3188e-08	2.3722e-08
Zn(OH)Cl(aq)	3.4566e-10	3.3788e-10	3.9819e-08	4.0736e-08
AlO2[-]	2.9939e-10	2.9265e-10	1.7261e-08	1.7658e-08
Al(OH)2[+]	1.5313e-10	1.4968e-10	9.1299e-09	9.3401e-09
HCl(aq)	1.1471e-10	1.1213e-10	4.0883e-09	4.1824e-09
CaCl2(aq)	1.0872e-10	1.0627e-10	1.1794e-08	1.2066e-08
Zn(OH)2(aq)	1.0673e-10	1.0432e-10	1.037e-08	1.0609e-08
CaOH[+]	8.4212e-11	8.2317e-11	4.6991e-09	4.8073e-09
ZnCO3(aq)	4.2661e-11	4.1701e-11	5.2292e-09	5.3496e-09
AlOH[2+]	4.2011e-11	4.1065e-11	1.8064e-09	1.848e-09
MgCO3(aq)	3.0995e-11	3.0298e-11	2.5545e-09	2.6133e-09
MnHCO3[+]	1.7213e-11	1.6825e-11	1.951e-09	1.9959e-09
MnOH[+]	1.1532e-11	1.1272e-11	8.1098e-10	8.2965e-10
MnCO3(aq)	9.4174e-12	9.2055e-12	1.0581e-09	1.0825e-09
ZnCl2(aq)	8.7429e-12	8.5462e-12	1.1648e-09	1.1916e-09
NaCO3[-]	7.081e-12	6.9216e-12	5.7449e-10	5.8771e-10
NaOH(aq)	2.9898e-12	2.9225e-12	1.1689e-10	1.1958e-10
Al[3+]	2.6778e-12	2.6175e-12	7.0625e-11	7.225e-11
Fe(OH)3(aq)	2.0043e-12	1.9592e-12	2.0938e-10	2.142e-10
Fe(OH)2[+]	1.5977e-12	1.5617e-12	1.4034e-10	1.4357e-10
CuCl2(aq)	8.0477e-13	7.8666e-13	1.0577e-10	1.082e-10
KOH(aq)	5.741e-13	5.6119e-13	3.1486e-11	3.2211e-11
AlSO4[+]	6.2456e-14	6.1051e-14	7.512e-12	7.6849e-12
NaAlO2(aq)	5.0577e-14	4.9439e-14	4.0525e-12	4.1458e-12
Cu(CO3)2[2-]	1.6388e-14	1.6019e-14	2.9405e-12	3.0082e-12
ZnCl3[-]	8.6482e-15	8.4536e-15	1.4519e-12	1.4853e-12
KHSO4(aq)	3.5795e-15	3.499e-15	4.7645e-13	4.8742e-13
FeOH[2+]	1.9863e-15	1.9416e-15	1.4146e-13	1.4471e-13
Fe(OH)4[-]	1.491e-15	1.4575e-15	1.8055e-13	1.847e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.012276	0.012	0.012	0.012276
Diaspore	1.1766e-05	1.1501e-05	0.00068995	0.00070583
Hematite	2.7019e-06	2.6411e-06	0.00042177	0.00043148

Sorption sites:

-----	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	3.6828e-05	3.6e-05
>AHA(2)-COO[-]	1.8394e-05	1.798e-05

J.6 Eau de surface

>AHA-O[-]	8.0245e-06	7.844e-06
>AHA-OH	1.7965e-06	1.756e-06
>AHA(2)-COOH	2.0638e-08	2.0174e-08
>AHA(1)-COOH	5.2021e-10	5.0851e-10

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.017575
CO2(g)	0.0003
O2(g)	7.1155e-14

Total concentrations:

	---molal---	---mol/l---	----g/l----	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.265e-05	1.237e-05	1.246e-05	1.275e-05
O2(aq)	1.351e-06	1.321e-06	4.226e-05	4.323e-05
Fe[2+]	5.404e-06	5.282e-06	0.000295	0.0003018
Mn[2+]	1.862e-07	1.82e-07	1e-05	1.023e-05
Ca[2+]	0.0002464	0.0002408	0.009652	0.009874
K[+]	6.175e-05	6.036e-05	0.00236	0.002414
Mg[2+]	2.631e-05	2.571e-05	0.000625	0.0006394
Na[+]	0.001116	0.001091	0.02509	0.02567
Zn[2+]	3.517e-06	3.438e-06	0.0002248	0.00023
Cu[2+]	3.514e-07	3.435e-07	2.183e-05	2.233e-05
HCO3[-]	2.727e-05	2.666e-05	0.001626	0.001664
Cl[-]	0.001569	0.001533	0.05436	0.05561
SO4[2-]	4.26e-05	4.164e-05	0.004	0.004092
Al[3+]	1.177e-05	1.15e-05	0.0003103	0.0003175

Total site-densities:

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	3.683e-05	3.6e-05	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	1.841e-05	1.8e-05	0.0015	0.0015
>AHA-OH	9.821e-06	9.6e-06	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
totals:	6.506e-05	6.36e-05	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

	---m2/mol---	----m2/g----	----m2/l----	---liter---
Diaspore	0.5328	0.008882	6.128e-06	2.09e-07
>AHA	500	500	6	1.023e-05
Hematite	0.9082	0.005687	2.399e-06	8.18e-08
totals:	501.4	500	6	1.052e-05

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.265e-05	0	0	0	0	0
O2(aq)	9.014e-13	1.351e-06	0	0	0	0
Fe[2+]	3.605e-12	5.404e-06	0	0	0	0
Mn[2+]	1.862e-07	0	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0002464	0	0	0	0	0
K[+]	6.175e-05	0	0	0	0	0
Mg[2+]	2.631e-05	0	0	0	0	0

Annexe J – Rapports CHES

Na[+]	0.001116	0	0	0	0	0
Zn[2+]	3.517e-06	0	0	0	0	0
Cu[2+]	3.514e-07	0	0	0	0	0
HCO3[-]	2.727e-05	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.001569	0	0	0	0	0
SO4[2-]	4.26e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	8.928e-10	1.177e-05	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

```
-----  
mineral Ice -0.1139  
mineral Boehmite -0.4148  
mineral Pyrolusite -0.454  
mineral Goethite -0.4706  
mineral Gibbsite -0.5658  
mineral Manganite -1.584  
mineral Tenorite -1.605  
colloid >HFO -1.836  
mineral MnO2(gamma) -2.292  
mineral Delafossite -2.383  
=====
```

J.7 Eau interstitielle (printemps)

```
=====
```

CHES General Report

```
=====
```

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : InterPrintemps.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, no electrostatics

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

173 species were considered for the equilibrium calculations
170 solids were considered for the equilibrium calculations

```
=====
```

calculating initial equilibrium..
...the system converged in 62 iterations
precipitating Hematite, saturation index = 13.2421
...the system converged in 22 iterations
precipitating Diaspore, saturation index = 0.414772

J.7 Eau interstitielle (printemps)

...the system converged in 5 iterations
 ...success!

Final equilibrium of the main solution:

=====

```

pH                : 6.53
ionic strength    : 0.00326399
temperature       : 18.6          Celsius
redox potential (Eh) : 0.63761      volts
electron activity (pe) : 11.011
electrical imbalance : 6.9092e-10 eq/l
carbonate alkalinity : 1.7766e-05 eq/l
solvent activity   : 1
solvent mass      : 1000          g
total dissolved solids : 0.00016205 kg/kg
solution mass     : 1000.2        g
solution density   : 977.66       g/l
solution volume   : 1.023         liter
equilibration time : 0            sec
  
```

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Cl[-]	0.0026378	0.0025784	0.091412	0.093516
Na[+]	0.0017907	0.0017504	0.040241	0.041167
Ca[2+]	0.00037455	0.00036613	0.014674	0.015011
K[+]	0.00010188	9.9591e-05	0.0038938	0.0039835
Mg[2+]	6.5577e-05	6.4102e-05	0.001558	0.0015938
SO4[2-]	4.0636e-05	3.9721e-05	0.0038158	0.0039036
HCO3[-]	1.8169e-05	1.776e-05	0.0010837	0.0011086
Zn[2+]	1.2847e-05	1.2558e-05	0.00082114	0.00084005
CO2(aq)	1.2276e-05	1.2e-05	0.00052812	0.00054027
CaSO4(aq)	1.1478e-06	1.1219e-06	0.00015274	0.00015626
Mn[2+]	9.7817e-07	9.5616e-07	5.2529e-05	5.3739e-05
NaCl(aq)	6.6945e-07	6.5439e-07	3.8244e-05	3.9125e-05
NaSO4[-]	3.7503e-07	3.6659e-07	4.3644e-05	4.4648e-05
MgSO4(aq)	3.5298e-07	3.4503e-07	4.1531e-05	4.2487e-05
H[+]	3.1402e-07	3.0696e-07	3.0938e-07	3.165e-07
CaCl[+]	1.5376e-07	1.503e-07	1.1352e-05	1.1613e-05
MgCl[+]	1.0045e-07	9.8185e-08	5.8673e-06	6.0024e-06
CaHCO3[+]	5.8928e-08	5.7602e-08	5.8233e-06	5.9573e-06
ZnSO4(aq)	5.6269e-08	5.5003e-08	8.8804e-06	9.0848e-06
NaHCO3(aq)	4.6163e-08	4.5125e-08	3.7908e-06	3.878e-06
ZnCl[+]	2.8695e-08	2.805e-08	2.8286e-06	2.8937e-06
ZnOH[+]	2.4049e-08	2.3508e-08	1.937e-06	1.9816e-06
KSO4[-]	2.4029e-08	2.3488e-08	3.1747e-06	3.2478e-06
OH[-]	2.2094e-08	2.1597e-08	3.6731e-07	3.7576e-07
MgHCO3[+]	1.0007e-08	9.7815e-09	8.3458e-07	8.5379e-07
KCl(aq)	6.7148e-09	6.5638e-09	4.8933e-07	5.006e-07
MnSO4(aq)	5.0614e-09	4.9476e-09	7.4709e-07	7.6429e-07
ZnHCO3[+]	4.3706e-09	4.2723e-09	5.4005e-07	5.5248e-07
MnCl[+]	3.4564e-09	3.3786e-09	3.054e-07	3.1243e-07
CO3[2-]	3.0293e-09	2.9611e-09	1.7769e-07	1.8178e-07
Zn(OH)Cl(aq)	2.4183e-09	2.3639e-09	2.7859e-07	2.85e-07
CaCO3(aq)	1.283e-09	1.2541e-09	1.2552e-07	1.2841e-07
HSO4[-]	7.9875e-10	7.8077e-10	7.5791e-08	7.7535e-08
Zn(OH)2(aq)	5.4043e-10	5.2827e-10	5.2512e-08	5.3721e-08

Annexe J – Rapports CHES

CaCl2(aq)	4.3541e-10	4.2562e-10	4.7236e-08	4.8324e-08
HALO2(aq)	3.9544e-10	3.8655e-10	2.3188e-08	2.3722e-08
ALO2[-]	3.6449e-10	3.5628e-10	2.1014e-08	2.1498e-08
ZnCO3(aq)	2.1602e-10	2.1116e-10	2.6479e-08	2.7089e-08
HCl(aq)	1.5849e-10	1.5492e-10	5.6486e-09	5.7787e-09
CaOH[+]	1.4881e-10	1.4546e-10	8.3036e-09	8.4947e-09
Al(OH)2[+]	1.2897e-10	1.2607e-10	7.6897e-09	7.8667e-09
MgCO3(aq)	1.0698e-10	1.0457e-10	8.8168e-09	9.0197e-09
MnHCO3[+]	1.0556e-10	1.0318e-10	1.1964e-08	1.224e-08
ZnCl2(aq)	8.4513e-11	8.2612e-11	1.126e-08	1.1519e-08
MnOH[+]	7.0717e-11	6.9126e-11	4.9733e-09	5.0878e-09
MnCO3(aq)	6.8567e-11	6.7025e-11	7.7043e-09	7.8816e-09
ALOH[2+]	3.0559e-11	2.9871e-11	1.314e-09	1.3442e-09
NaCO3[-]	1.6424e-11	1.6054e-11	1.3325e-09	1.3632e-09
NaOH(aq)	5.6961e-12	5.568e-12	2.227e-10	2.2783e-10
Fe(OH)3(aq)	2.0043e-12	1.9592e-12	2.0938e-10	2.142e-10
Al[3+]	1.7249e-12	1.6861e-12	4.5494e-11	4.6541e-11
Fe(OH)2[+]	1.3457e-12	1.3154e-12	1.182e-10	1.2092e-10
KOH(aq)	1.125e-12	1.0997e-12	6.1697e-11	6.3117e-11
ZnCl3[-]	1.4062e-13	1.3745e-13	2.3608e-11	2.4151e-11
NaALO2(aq)	9.6359e-14	9.4191e-14	7.7209e-12	7.8986e-12
ALSO4[+]	3.405e-14	3.3284e-14	4.0954e-12	4.1897e-12
Zn(OH)3[-]	6.0395e-15	5.9036e-15	6.8725e-13	7.0307e-13
MnCl3[-]	5.7537e-15	5.6242e-15	9.0717e-13	9.2805e-13
KHSO4(aq)	4.5401e-15	4.438e-15	6.0432e-13	6.1823e-13
ZnCl4[2-]	3.4428e-15	3.3653e-15	6.973e-13	7.1335e-13
Fe(OH)4[-]	1.8152e-15	1.7744e-15	2.1981e-13	2.2487e-13
FeOH[2+]	1.4449e-15	1.4123e-15	1.029e-13	1.0526e-13

Minerals and colloids:

	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.012276	0.012	0.012	0.012276
Diaspore	0.00011767	0.00011502	0.0069	0.0070588
Hematite	7.0067e-06	6.8491e-06	0.0010937	0.0011189

Sorption sites:

	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	3.6828e-05	3.6e-05
>AHA(2)-COO[-]	1.8397e-05	1.7983e-05
>AHA-O[-]	8.2793e-06	8.093e-06
>AHA-OH	1.5417e-06	1.507e-06
>AHA(2)-COOH	1.7169e-08	1.6783e-08
>AHA(1)-COOH	4.3269e-10	4.2296e-10

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.017575
CO2(g)	0.0003
O2(g)	1.4526e-15

Total concentrations:

	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.259e-05	1.231e-05	1.241e-05	1.269e-05
O2(aq)	3.503e-06	3.425e-06	0.0001096	0.0001121
Fe[2+]	1.401e-05	1.37e-05	0.000765	0.0007826
Mn[2+]	9.869e-07	9.647e-07	5.3e-05	5.422e-05

J.7 Eau interstitielle (printemps)

Ca[2+]	0.0003759	0.0003675	0.01473	0.01507
K[+]	0.0001019	9.962e-05	0.003895	0.003985
Mg[2+]	6.604e-05	6.455e-05	0.001569	0.001605
Na[+]	0.001792	0.001751	0.04027	0.04119
Zn[2+]	1.296e-05	1.267e-05	0.0008286	0.0008477
HCO3[-]	3.057e-05	2.988e-05	0.001823	0.001865
Cl[-]	0.002639	0.002579	0.09145	0.09355
SO4[2-]	4.26e-05	4.164e-05	0.004	0.004092
Al[3+]	0.0001177	0.000115	0.003103	0.003175

Total site-densities:

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	3.683e-05	3.6e-05	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	1.841e-05	1.8e-05	0.0015	0.0015
>AHA-OH	9.821e-06	9.6e-06	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
totals:	6.506e-05	6.36e-05	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

	---m2/mol---	---m2/g---	---m2/l---	---liter---
Diaspore	0.5328	0.008882	6.128e-05	2.09e-06
>AHA	500	500	6	1.023e-05
Hematite	0.9082	0.005687	6.22e-06	2.121e-07
totals:	501.4	500	6	1.253e-05

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.259e-05	0	0	0	0	0
O2(aq)	8.383e-13	3.503e-06	0	0	0	0
Fe[2+]	3.353e-12	1.401e-05	0	0	0	0
Mn[2+]	9.869e-07	0	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0003759	0	0	0	0	0
K[+]	0.0001019	0	0	0	0	0
Mg[2+]	6.604e-05	0	0	0	0	0
Na[+]	0.001792	0	0	0	0	0
Zn[2+]	1.296e-05	0	0	0	0	0
HCO3[-]	3.057e-05	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.002639	0	0	0	0	0
SO4[2-]	4.26e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	9.213e-10	0.0001177	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

mineral Ice	-0.1139
mineral Boehmite	-0.4148
mineral Pyrolusite	-0.4369
mineral Goethite	-0.4706
mineral Gibbsite	-0.5658
mineral Manganite	-1.144
colloid >HFO	-1.836
mineral MnO2(gamma)	-2.275
mineral Bixbyite	-2.387

=====

J.8 Eau interstitielle (été)

=====

CHESS General Report

=====

Current version : 3.0, release 1, patchlevel 10
compiled Tue Nov 20 2001
The name of this file : InterEte.out
Name of the input file read : #script#
Name of the data base file read: /eau/pe/durin/chess/tdb/chess.tdb

Activity model: truncated-davies
Interface model: surface-complexation, no electrostatics

Kinetic reactions are enabled for
- precip. & dissol. of >HFO, rate = 1e-09 mol/m2/s

262 species were considered for the equilibrium calculations
391 solids were considered for the equilibrium calculations

=====

calculating initial equilibrium...
...the system converged in 70 iterations
precipitating ZnCr2O4, saturation index = 17.2849
...the system converged in 24 iterations
precipitating Nontronite-Ca, saturation index = 14.0634
...the system converged in 20 iterations
precipitating Delafossite, saturation index = 0.697915
...the system converged in 11 iterations
precipitating Diaspore, saturation index = 0.414772
...the system converged in 6 iterations
precipitating Hematite, saturation index = 0.359988
...the system converged in 7 iterations
...success!

Final equilibrium of the main solution:

=====

pH	:	6.66	
ionic strength	:	0.00158268	
temperature	:	18.6	Celsius
redox potential (Eh)	:	0.56427	volts
electron activity (pe)	:	9.7449	
electrical imbalance	:	7.066e-07	eq/l
carbonate alkalinity	:	2.3543e-05	eq/l
solvent activity	:	1	
solvent mass	:	1000	g

J.8 Eau interstitielle (été)

total dissolved solids : 7.9388e-05 kg/kg
 solution mass : 1000.1 g
 solution density : 977.58 g/l
 solution volume : 1.023 liter
 equilibration time : 0 sec

Aqueous species:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
Cl[-]	0.0011445	0.0011187	0.039661	0.040574
Na[+]	0.00068156	0.00066622	0.015316	0.015669
Ca[2+]	0.00021343	0.00020863	0.0083613	0.0085537
K[+]	0.00011902	0.00011634	0.0045487	0.0046534
SO4[2-]	4.137e-05	4.0439e-05	0.0038847	0.0039742
SiO2(aq)	3.9881e-05	3.8984e-05	0.0023423	0.0023962
Mg[2+]	3.7149e-05	3.6313e-05	0.0008826	0.00090291
HCO3[-]	2.4075e-05	2.3533e-05	0.0014359	0.001469
CO2(aq)	1.2276e-05	1.2e-05	0.00052812	0.00054027
Zn[2+]	5.4918e-06	5.3682e-06	0.00035103	0.00035911
CaSO4(aq)	7.682e-07	7.5092e-07	0.00010223	0.00010458
Cu[2+]	7.5943e-07	7.4234e-07	4.7173e-05	4.8259e-05
Mn[2+]	5.5414e-07	5.4167e-07	2.9758e-05	3.0443e-05
MgSO4(aq)	2.3487e-07	2.2959e-07	2.7635e-05	2.8271e-05
H[+]	2.2866e-07	2.2352e-07	2.2528e-07	2.3047e-07
CuOH[+]	1.5681e-07	1.5329e-07	1.2348e-05	1.2632e-05
NaSO4[-]	1.561e-07	1.5258e-07	1.8166e-05	1.8584e-05
NaCl(aq)	1.1458e-07	1.12e-07	6.5456e-06	6.6963e-06
Ni[2+]	6.3688e-08	6.2255e-08	3.6538e-06	3.7379e-06
CaHCO3[+]	4.7791e-08	4.6716e-08	4.7227e-06	4.8314e-06
Pb[2+]	4.5162e-08	4.4146e-08	9.147e-06	9.3575e-06
CaCl[+]	4.0831e-08	3.9912e-08	3.0146e-06	3.084e-06
KSO4[-]	3.0696e-08	3.0005e-08	4.0556e-06	4.1489e-06
OH[-]	2.9276e-08	2.8617e-08	4.867e-07	4.9791e-07
CuCO3(aq)	2.8349e-08	2.7712e-08	3.4239e-06	3.5027e-06
ZnSO4(aq)	2.8254e-08	2.7618e-08	4.459e-06	4.5616e-06
MgCl[+]	2.6518e-08	2.5922e-08	1.549e-06	1.5847e-06
NaHCO3(aq)	2.413e-08	2.3587e-08	1.9815e-06	2.0271e-06
HSiO3[-]	1.699e-08	1.6607e-08	1.2803e-06	1.3097e-06
ZnOH[+]	1.4632e-08	1.4303e-08	1.1785e-06	1.2056e-06
MgHCO3[+]	8.0682e-09	7.8867e-09	6.7291e-07	6.884e-07
ZnCl[+]	5.7167e-09	5.5881e-09	5.6352e-07	5.7649e-07
CO3[2-]	5.1319e-09	5.0165e-09	3.0103e-07	3.0796e-07
CuSO4(aq)	5.0533e-09	4.9396e-09	7.8841e-07	8.0655e-07
PbOH[+]	3.6481e-09	3.566e-09	7.9953e-07	8.1794e-07
KCl(aq)	3.5273e-09	3.4479e-09	2.5704e-07	2.6296e-07
MnSO4(aq)	3.368e-09	3.2922e-09	4.9713e-07	5.0857e-07
ZnHCO3[+]	2.6592e-09	2.5994e-09	3.2858e-07	3.3615e-07
Cd[2+]	2.1982e-09	2.1487e-09	2.4154e-07	2.471e-07
CuCl[+]	1.992e-09	1.9472e-09	1.9277e-07	1.9721e-07
CaCO3(aq)	1.4289e-09	1.3968e-09	1.398e-07	1.4301e-07
PbCl[+]	1.146e-09	1.1202e-09	2.7182e-07	2.7808e-07
CdCl[+]	1.0709e-09	1.0468e-09	1.5479e-07	1.5835e-07
MnCl[+]	9.1253e-10	8.92e-10	8.0629e-08	8.2484e-08
PbCO3(aq)	7.1044e-10	6.9446e-10	1.8556e-07	1.8984e-07
Zn(OH)Cl(aq)	6.6163e-10	6.4674e-10	7.6219e-08	7.7973e-08
HSO4[-]	6.3603e-10	6.2172e-10	6.0351e-08	6.174e-08
NaHSiO3(aq)	5.3797e-10	5.2586e-10	5.2629e-08	5.384e-08
AlO2[-]	4.8297e-10	4.721e-10	2.7845e-08	2.8486e-08

Annexe J – Rapports CHES

Zn(OH)2(aq)	4.5156e-10	4.414e-10	4.3877e-08	4.4887e-08
HALO2(aq)	3.9544e-10	3.8655e-10	2.3188e-08	2.3722e-08
NiSO4(aq)	2.4205e-10	2.366e-10	3.6615e-08	3.7458e-08
ZnCO3(aq)	1.805e-10	1.7644e-10	2.2125e-08	2.2634e-08
CaOH[+]	1.2068e-10	1.1797e-10	6.7343e-09	6.8893e-09
MgCO3(aq)	1.1845e-10	1.1579e-10	9.7625e-09	9.9872e-09
Al(OH)2[+]	9.3914e-11	9.18e-11	5.5995e-09	5.7284e-09
MnHCO3[+]	8.5109e-11	8.3195e-11	9.6468e-09	9.8689e-09
MnCO3(aq)	7.5924e-11	7.4216e-11	8.5309e-09	8.7272e-09
MnOH[+]	5.7019e-11	5.5736e-11	4.01e-09	4.1023e-09
CaCl2(aq)	5.1993e-11	5.0823e-11	5.6405e-09	5.7704e-09
HCl(aq)	5.1896e-11	5.0728e-11	1.8496e-09	1.8921e-09
ALOH[2+]	1.5634e-11	1.5283e-11	6.7227e-10	6.8774e-10
NaCO3[-]	1.1376e-11	1.112e-11	9.2291e-10	9.4415e-10
ZnCl2(aq)	7.571e-12	7.4007e-12	1.0087e-09	1.0319e-09
Pb(OH)2(aq)	6.4235e-12	6.2789e-12	1.5146e-09	1.5494e-09
NiCl[+]	5.882e-12	5.7496e-12	5.4129e-10	5.5374e-10
CdCl2(aq)	4.6141e-12	4.5103e-12	8.2681e-10	8.4584e-10
PbCl2(aq)	4.2899e-12	4.1933e-12	1.1662e-09	1.193e-09
NaOH(aq)	2.9774e-12	2.9104e-12	1.1641e-10	1.1909e-10
CrO4[2-]	2.5851e-12	2.5269e-12	2.9311e-10	2.9986e-10
Fe(OH)3(aq)	2.0043e-12	1.9592e-12	2.0938e-10	2.142e-10
KOH(aq)	1.8047e-12	1.7641e-12	9.8977e-11	1.0126e-10
HCrO4[-]	1.5243e-12	1.49e-12	1.7433e-10	1.7834e-10
CdHCO3[+]	1.4022e-12	1.3707e-12	2.3771e-10	2.4318e-10
CuCl2(aq)	1.099e-12	1.0743e-12	1.4444e-10	1.4776e-10
Fe(OH)2[+]	9.7987e-13	9.5783e-13	8.6072e-11	8.8053e-11
CdOH[+]	7.4022e-13	7.2356e-13	9.3642e-11	9.5797e-11
Al[3+]	5.9827e-13	5.8481e-13	1.5779e-11	1.6142e-11
Cd(OH)Cl(aq)	3.403e-13	3.3264e-13	5.4843e-11	5.6105e-11
Cu(CO3)2[2-]	2.8152e-13	2.7518e-13	5.0513e-11	5.1676e-11
CdSO4(aq)	6.4104e-14	6.2662e-14	1.3063e-11	1.3364e-11
Cu[+]	5.1461e-14	5.0303e-14	3.1966e-12	3.2701e-12
NaAlO2(aq)	5.0367e-14	4.9234e-14	4.0357e-12	4.1286e-12
ALSO4[+]	1.49e-14	1.4565e-14	1.7921e-12	1.8334e-12
Ni(OH)2(aq)	1.1404e-14	1.1147e-14	1.0334e-12	1.0572e-12
H2SiO4[2-]	1.0903e-14	1.0658e-14	1.0029e-12	1.026e-12
CdCO3(aq)	9.0953e-15	8.8906e-15	1.5329e-12	1.5682e-12
Zn(OH)3[-]	6.6867e-15	6.5363e-15	7.609e-13	7.7841e-13
CuCO3(OH)2[2-]	6.0096e-15	5.8744e-15	9.2562e-13	9.4693e-13
ZnCl3[-]	5.4656e-15	5.3426e-15	9.1758e-13	9.387e-13
KHSO4(aq)	4.377e-15	4.2785e-15	5.826e-13	5.9601e-13
CuCl2[-]	4.0877e-15	3.9957e-15	5.3723e-13	5.496e-13
Pb2OH[3+]	3.9232e-15	3.8349e-15	1.6544e-12	1.6925e-12
Pb(CO3)2[2-]	2.7662e-15	2.704e-15	8.8479e-13	9.0515e-13
Fe(OH)4[-]	2.4053e-15	2.3512e-15	2.9126e-13	2.9796e-13
PbCl3[-]	2.388e-15	2.3343e-15	7.3194e-13	7.4879e-13
CdCl3[-]	1.1367e-15	1.1112e-15	2.4309e-13	2.4868e-13

Minerals and colloids:

-----	---molal---	---mol/l---	---g/l---	---grams---
>AHA	0.012276	0.012	0.012	0.012276
Diaspore	1.3931e-05	1.3617e-05	0.00081688	0.00083568
Nontronite-Ca	4.8095e-06	4.7013e-06	0.0019947	0.0020406
Hematite	2.1973e-06	2.1478e-06	0.00034299	0.00035089
ZnCr2O4	3.1507e-08	3.0798e-08	7.1877e-06	7.3532e-06
Delafossite	1.2272e-11	1.1996e-11	1.8161e-09	1.8579e-09

J.8 Eau interstitielle (été)

Sorption sites:

	---molal---	---mol/l---
>AHA(1)-COO[-]	3.6828e-05	3.6e-05
>AHA(2)-COO[-]	1.8402e-05	1.7988e-05
>AHA-O[-]	8.6297e-06	8.4356e-06
>AHA-OH	1.1912e-06	1.1644e-06
>AHA(2)-COOH	1.2731e-08	1.2444e-08
>AHA(1)-COOH	3.2076e-10	3.1354e-10
>AHA(1)-COONi[+]	1.377e-13	1.346e-13

Fugacity of relevant gases:

H2O(g)	0.017575
CO2(g)	0.0003

Total concentrations:

	---molal---	---mol/l---	----g/l----	---grams---
H2O	55.51	54.26	977.5	1000
H[+]	1.257e-05	1.229e-05	1.238e-05	1.267e-05
O2(aq)	3.503e-06	3.425e-06	0.0001096	0.0001121
Fe[2+]	1.401e-05	1.37e-05	0.000765	0.0007826
Mn[2+]	5.586e-07	5.461e-07	3e-05	3.069e-05
Ca[2+]	0.0002151	0.0002102	0.008426	0.00862
K[+]	0.0001191	0.0001164	0.00455	0.004655
Mg[2+]	3.742e-05	3.658e-05	0.000889	0.0009095
Na[+]	0.0006819	0.0006665	0.01532	0.01568
SiO2(aq)	5.755e-05	5.625e-05	0.00338	0.003458
Zn[2+]	5.576e-06	5.45e-06	0.0003564	0.0003646
Cd[2+]	3.276e-09	3.203e-09	3.6e-07	3.683e-07
CrO4[2-]	6.302e-08	6.16e-08	7.145e-06	7.31e-06
Cu[2+]	9.517e-07	9.302e-07	5.911e-05	6.047e-05
Ni[2+]	6.394e-08	6.25e-08	3.668e-06	3.752e-06
Pb[2+]	5.068e-08	4.954e-08	1.026e-05	1.05e-05
HCO3[-]	3.647e-05	3.565e-05	0.002175	0.002225
Cl[-]	0.001145	0.001119	0.03967	0.04058
SO4[2-]	4.26e-05	4.164e-05	0.004	0.004092
Al[3+]	1.552e-05	1.517e-05	0.0004093	0.0004187

Total site-densities:

	---molal---	---mol/l---	--mol/mol---	---mol/kg---
>AHA(1)-COOH	3.683e-05	3.6e-05	0.003	0.003
>AHA(2)-COOH	1.841e-05	1.8e-05	0.0015	0.0015
>AHA-OH	9.821e-06	9.6e-06	0.0008	0.0008
>HFO(s)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
>HFO(w)-OH	1e-25	9.775e-26	Infinity	Infinity
totals:	6.506e-05	6.36e-05	Infinity	Infinity

Surfaces and volumes:

	---m2/mol---	----m2/g----	----m2/l----	---liter---
Hematite	0.9082	0.005687	1.951e-06	6.652e-08
Delafossite	0.8256	0.005453	9.904e-12	3.377e-13
ZnCr2O4	1.321	0.00566	4.068e-08	1.387e-09
>AHA	500	500	6	1.023e-05
Nontronite-Ca	3.933	0.00927	1.849e-05	6.305e-07
Diaspore	0.5328	0.008882	7.255e-06	2.474e-07

Annexe J – Rapports CHES

 totals: 507.5 500 6 1.118e-05

Cumulative concentrations (molal):

	aqueous	mineral	colloidal	organic	fixed	gaseous
H[+]	1.251e-05	6.301e-08	0	0	0	0
O2(aq)	7.468e-13	3.503e-06	0	0	0	0
Fe[2+]	2.987e-12	1.401e-05	0	0	0	0
Mn[2+]	5.586e-07	0	0	0	0	0
Ca[2+]	0.0002143	7.936e-07	0	0	0	0
K[+]	0.0001191	0	0	0	0	0
Mg[2+]	3.742e-05	0	0	0	0	0
Na[+]	0.0006819	0	0	0	0	0
SiO2(aq)	3.99e-05	1.765e-05	0	0	0	0
Zn[2+]	5.544e-06	3.151e-08	0	0	0	0
Cd[2+]	3.276e-09	0	0	0	0	0
CrO4[2-]	4.109e-12	6.301e-08	0	0	0	0
Cu[2+]	9.516e-07	1.227e-11	0	0	0	0
Ni[2+]	6.394e-08	0	0	0	1.377e-13	0
Pb[2+]	5.068e-08	0	0	0	0	0
HCO3[-]	3.647e-05	0	0	0	0	0
Cl[-]	0.001145	0	0	0	0	0
SO4[2-]	4.26e-05	0	0	0	0	0
Al[3+]	9.886e-10	1.552e-05	0	0	0	0

Saturation indices (down to -3) of solids:

mineral Nontronite-Mg	-0.09917
mineral Ice	-0.1139
colloid >Quartz	-0.2672
mineral Quartz	-0.2672
mineral Nontronite-K	-0.356
mineral Boehmite	-0.4148
mineral Tridymite	-0.4446
mineral Nontronite-Na	-0.4637
mineral Goethite	-0.4706
mineral Chalcedony	-0.5444
mineral Gibbsite	-0.5658
mineral Nontronite-H	-0.5922
mineral Tenorite	-0.7803
mineral Cristobalite(alpha)	-0.8321
mineral Kaolinite	-1.011
mineral Coesite	-1.094
mineral Cristobalite(beta)	-1.293
mineral SiO2(am)	-1.603
colloid >HFO	-1.836
mineral Cerussite	-2.135
mineral Muscovite	-2.229
mineral Manganite	-2.236
mineral Pyrolusite	-2.666
mineral Maximum_Microcline	-2.694
mineral K-Feldspar	-2.695
mineral Zn2SiO4	-2.757

=====

Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques

Applications en assainissement routier

Résumé

L'impact des infrastructures de transport sur l'environnement est une des préoccupations du ministère en charge de l'environnement. Le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces urbanisées engendre un effluent complexe plus ou moins pollué. L'objet de ce travail était de préciser le rôle de la fraction colloïdale sur la mobilité des éléments traces en assainissement routier.

Pour cela nous avons procédé à deux échelles, d'une part d'une manière globale en instrumentant un bassin d'infiltration des eaux pluviales, afin de collecter et de qualifier l'effluent au cours de la chaîne d'infiltration depuis la route jusqu'aux eaux interstitielles ; d'autre part en simulant à l'échelle de la colonne de laboratoire, les sollicitations subies par le sédiment au cours de l'année, c'est à dire des variations de force ionique et des variations de charge hydraulique.

L'isolement de la fraction colloïdale a été assuré par un protocole d'ultrafiltration et la caracté-

sation a été réalisée en couplant les analyses physico-chimiques (ICP-AES, SAA, MEB, MEBE, MET, XPS) et un code de calcul géochimique.

Les résultats obtenus sur le terrain mettent en évidence l'existence et la grande variabilité de la fraction colloïdale. Seul le cuivre y est toujours présent entre 4 et 59 % de sa concentration totale. Une méthodologie visant à réduire l'incertitude a été mise au point.

La chute de la force ionique entraîne une mobilisation colloïdale d'aluminium, de cuivre, de plomb et de matière organique, alors que les cycles d'arrêt-reprise du débit mobilisent le cuivre, le fer, le zinc, le nickel et des composés organiques.

La caractérisation colloïdale des éluats montre que les éléments traces sont associés à des oxydes d'aluminium et de fer accompagnés de substances organiques issues de la dégradation biologique mais qui sont à identifier.

Mots-clé : Assainissement, Bassin, Colloïdes, Eaux de ruissellement, Hydrogéochimie, Infiltration, MEB, MET, Métaux lourds, Milieu poreux, Modèles, SedFFF, Sédiment, Spectroscopie, Transport couplé, Ultrafiltration, XPS-ESCA.

Colloidal transfer and transport of metallic pollutants Applications in road runoff management

Abstract

Impact of transport infrastructures, and more generally of urban spaces, on the environment is one of the ministry in load of the environment concerns. The runoff waters of urban impervious surfaces are composed of complex various pollutants. The topic of this work was to specify the colloidal fraction role on the mobility of trace elements in road runoff management.

The study was performed at the scale of an infiltration basin equipped to collect and qualify the waters from the road to interstitial volume in the sediment. This global assessment was completed by laboratory column experiments to mimic the variation of ionic strength and hydraulic head.

The colloidal fraction collection was collected by ultrafiltration and the characterization was carried out by coupling the physico-chemical analyses (ICP-

AES, SAA, MEB, MEBE, STEM, XPS) and a geochemical computer code.

The results obtained in situ highlight the existence and the great variability of the colloidal fraction. Only copper was always present in the colloidal fraction from 4 to 59 % of total concentration. A methodology to reduce uncertainty was developed.

A strong ionic strength decrease induced a colloidal organic matter release and lead, copper, aluminium mobilization, whereas stop and flow experiment mobilized copper iron, zinc, nickel and organic compounds.

The characterization of the colloidal fraction showed that trace elements were associated with aluminium and iron oxides and with organic substances resulting from biological degradation but which are to be identified.

Keywords: Basin, Colloid, Coupled Transport, Heavy Metals, Hydrogeochemistry, Infiltration, Modelling, Porous Medium, Runoff Water, SedFFF, Sediment, SEM, Spectroscopy, STEM, Ultrafiltration, Road storm drainage, XPS-ESCA.