

Cours de chimie des milieux naturels 1^{ère} année

**Cécile DELOLME,
Laurent LASSABATERE**

LA COMPOSITION CHIMIQUE DES RESERVOIRS	4
LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA CROUTE TERRESTRE ET DES SOLS	4
LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX	5
<i>Rappel des unités de mesure des concentrations des éléments chimiques :</i>	5
DISSOLUTION DES GAZ ATMOSPHERIQUES DANS LES EAUX	5
L'EAU : ACTEUR PRINCIPAL DU TRANSPORT DES ELEMENTS CHIMIQUES	8
LES CYCLES C,N,P EN RELATION AVEC LE VIVANT	9
PHOTOSYNTHESE ET RESPIRATION	10
CYCLE DU CARBONE	11
CYCLE DE L'AZOTE (NATUREL ET ANTHROPIQUE)	12
<i>L'ouverture du cycle de l'azote</i>	12
CYCLE GLOBAL DU PHOSPHORE	13
EXERCICES.....	14
LA CHIMIE DU VIVANT	16
FONCTIONNEMENT DES ECOSYSTEMES NATURELS (AQUATIQUES) 16	
AUTOTROPHIE/HETEROTROPHIE (TRANSFORMATION DE LA MATIERE)	16
PHOTOSYNTHESE	17
<i>Notion de facteur limitant</i>	18
<i>Quelques méthodes de mesure des activités biologiques</i>	18
RESPIRATION	19
RAPPORT AUTOTROPHIE/HETEROTROPHIE.....	21
EXEMPLES DE LIEN ENTRE ACTIVITE BIOLOGIQUE ET QUALITE CHIMIQUE DES MILIEUX NATURELS :	
EFFETS DES PERTURBATIONS ANTHROPIQUES	22
LA CHIMIE DES EAUX.....	26
LES IONS MAJEURS DANS LES EAUX NATURELLES	26
CONDUCTIVITE.....	29
DURETE.....	29
PROPRIETES ACIDE-BASE DES IONS DANS LES EAUX NATURELLES	30
ACIDES ET BASES FAIBLES ORGANIQUES PREPONDERANTES DANS L'ENVIRONNEMENT:	30
L'ION HYDROGENOCARBONATE	32
L'HYDROLYSE DES METAUX	33
COMPLEXATION EN SOLUTION	33
CHIMIE DES CARBONATES.....	36
LE CYCLE DES ROCHES CARBONATEES	36
PRINCIPE DE FORMATION D'UN KARST	37
SOLUBILITE DE LA CALCITE	38
L'INDICE DE SATURATION.....	39
CONSTRUCTION D'UNE COURBE DE SOLUBILITE EN FONCTION DU pH	39
INTERACTIONS ENTRE PARTICULES	42
LES PARTICULES DANS L'ENVIRONNEMENT.....	42

<i>Classification granulométrique des constituants des solides : sols, sédiments, déchets solides</i>	42
<i>Sédimentation des particules</i>	43
PRINCIPE DE LA FLOCCULATION ET COAGULATION.....	44
CHIMIE DES INTERFACES	46
DEFINITIONS	46
LA RETENTION DES SOLUTES A LA SURFACE DES SOLIDES	46
LES CHARGES DES SURFACES SOLIDES.....	48
LES CONSTITUANTS DES SOLS ET LEUR REACTIVITE	49
<i>Réactivité Importante</i>	49
ADSORPTION DES ANIONS ET CATIONS	49
LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	50
DEFINITION DU COEFFICIENT DE PARTAGE	51
TRANSFERT DES POLLUANTS DANS LES SOLS.....	55
LES MILIEUX POREUX	55
CONSTRUCTION DE L'EQUATION DE CONVECTION DISPERSION SOUS SA FORME SIMPLE.....	56
TRANSFERT D'UN POLLUANT REACTIF.....	57
MODELISATION DU TRANSFERT DE L'EAU PAR UTILISATION D'UN TRACEUR CHIMIQUEMENT INERTE	59

La composition chimique des réservoirs

Les éléments chimiques présents sur la terre se répartissent entre différents compartiments et circulent entre ceux-ci par des phénomènes abiotiques (physiques ou chimiques) et des phénomènes biotiques (liés à l'activité biologique). La Figure 1 donne un aperçu des différents compartiments du globe qui vont échanger les éléments chimiques entre eux par différents types de mécanismes qui sont d'origines diverses : érosion, transport, précipitation, photosynthèse, respiration.

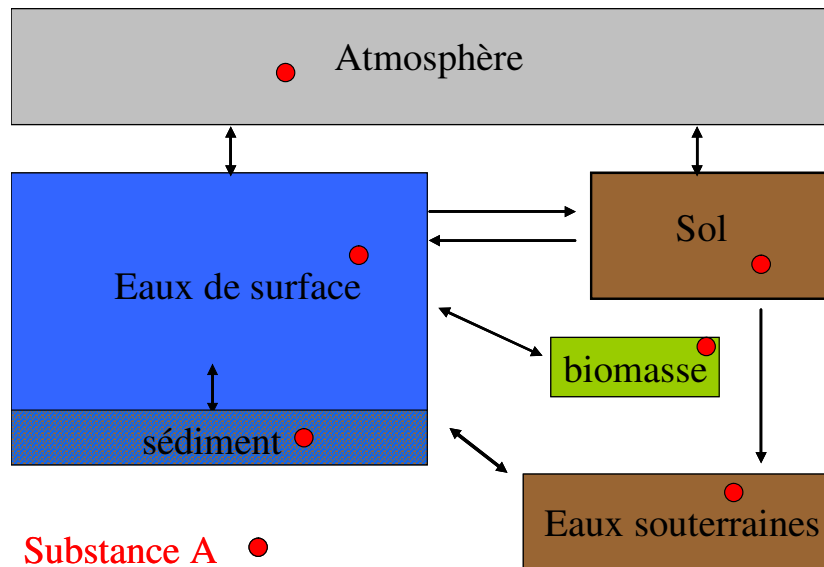


Figure 1 : Cycle global des éléments

La composition chimique de la croûte terrestre et des sols

La matière quelle qu'elle soit ne disparaît pas sur la planète mais est stockée ou transformée et change de réservoir. Après une évolution progressive de leur composition au cours du temps, les différents réservoirs ont atteint leur composition caractéristique chimique propre. On peut considérer que l'on est arrivé à un état stationnaire qui semble stable à notre échelle de temps (Figure 2).

L'atmosphère : elle est constituée principalement d'azote, d'oxygène, et d'argon. Les transports de matières en phase gazeuse sont assurés par les mouvements permanents des masses d'air qui peuvent permettre des transferts d'une région du globe à une autre.

L'hydrosphère : le volume relatif des eaux douces est faible par rapport au volume des océans (moins de 3%). L'écoulement des eaux et les courants marins (rivières, fleuves, océans) assurent les transferts de matière.

La lithosphère : 99% de la masse est due à 8 éléments seulement, les transferts de matière au niveau de la croûte terrestre sont assurés soit en surface par l'intermédiaire de l'eau (érosion) soit en profondeur (volcanisme,...).

La biosphère : elle est constituée principalement des quatre éléments chimiques C, H, O, N. L'humidité est en moyenne de 75%. Elle a un rôle important sur l'évolution de la composition des autres réservoirs.

Une comparaison entre quelques uns des réservoirs les plus importants de notre environnement montre que l'atmosphère, les eaux douces de surface et la biomasse vivante sont plus petits en masse que les réservoirs sédimentaires ou la mer. En conséquence, ils sont très exposés et peuvent être influencés par l'exploitation des grands réservoirs comme les sédiments pour le carbone. La combustion de carbone fossile des sédiments conduit à une augmentation de CO₂ dans l'atmosphère. De même, le déboisement ou la combustion du bois augmente la concentration de CO₂ dans l'atmosphère et augmente la productivité de la biomasse. La composition de

l'atmosphère est très sensible aux influences humaines car d'un point de vue quantitatif ce réservoir est très petit.

La composition chimique des eaux

Le **Tableau 1** présente les concentrations des principaux anions et cations (les majeurs) dans les eaux douces (lacs, rivières, eaux souterraines). La somme des majeurs des eaux douces (salinité) peut être comparée à celle de l'eau de mer. La concentration en sel dissous des eaux douces est proche de 0.5 g/l, celle de l'eau de mer est d'environ 35g/l. Les eaux saumâtres présentent une salinité variable. Dans les eaux douces, les substances dissoutes les plus abondantes sont les carbonates, les sulfates, les chlorures (anions) et le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium (cations). La proportion entre ces différents composés est fonction des phénomènes d'altération des roches du bassin versant.

Rappel des unités de mesure des concentrations des éléments chimiques :

En chimie de l'environnement on exprime les concentrations des éléments chimiques dans les différents compartiments de l'environnement en concentration massique ou molaire. Lorsque l'on désire comprendre des mécanismes ou relier des ions entre eux, les concentrations molaires sont plus adaptées. Lorsque l'on fait des études d'impact sur l'environnement et la santé, ce sont les concentrations massiques qui sont utilisées.

1 mole = $6.023 \cdot 10^{23}$ (=nombre d'Avogadro NA) molécules ou atomes d'un composant donné

Concentration massique = concentration molaire * masse molaire

- mmol/L: millimole par litre; $\text{mmol/L} \cdot \text{MM} = \text{mg/L}$; MM la masse molaire en g/mol.

- mmolc/L: millimol charge par litre ou milliequivalent/L = meq/L

- $\text{mmolc/L} = z \cdot \text{mmol/L}$, z étant la charge de l'ion

Exemple: 9 mmolc/l de $\text{Al}^{3+} = 3 \times 3 \text{ mmol/l de } \text{Al}^{3+}$

Concentrations massiques usuellement utilisées :

ppm: partie par million :

dans les sols rapport de masse ; ex. mg/kg ou microg/g;

en phase aqueuse, du fait que 1 L ~ 1 kg, ppm peut être utilisé pour dénommer mg/L.

dans l'air ppm exprime un rapport de volume (ou un nombre de molécules).

- ppb: partie par billion; $\mu\text{g/kg}$ (microg/kg) (sols) qui devient $\mu\text{g/L}$ (microg/L) (eau).

- ppt: partie par trillion; ng/kg (nanog/kg) ou (sols) qui devient ng/L (nanog/L) (eau)..

Dissolution des gaz atmosphériques dans les eaux

Les gaz et autres substances volatiles sont échangés à l'interface eau/atmosphère. La loi de Henry permet de déterminer la solubilité des gaz (Tableau 2). Par exemple, quand l'air est au contact de l'eau, une certaine quantité d'oxygène gazeux peut se dissoudre. Cette dissolution se réalise en fonction de la solubilité intrinsèque de l'oxygène mais aussi des conditions dans l'atmosphère (pression atmosphérique, humidité) et dans l'eau (température, salinité).

La loi de Henry permet de calculer la quantité d'oxygène dissous lorsque l'équilibre est atteint :

$$[\text{O}_2]_{\text{aq}} = K_H p\text{O}_2$$

avec $p\text{O}_2$ la pression partielle en oxygène (atm)

K_H , la constante de Henry (M/atm) ou mol/L/atm

La pression partielle est donnée par

$pO_2 = XO_2 (P_T - w)$ où P_T est la pression totale dans l'atmosphère, w est la pression de vapeur d'eau, et XO_2 est le rapport volumique dans le gaz sec (dans le cas de O_2 , $XO_2 = 0.21$).

ATMOSPHERE	HYDROSPHERE			BIOSPHERE	CROUTE	
	EAU DE MER		EAUX DOUCES		Continentale	Océanique
N 72.3	H 10.6	ppm Cl ⁻ 18980	ppm HCO ₃ ⁻ 58.4	H 52.5	O 42.2	O 43.7
O 25.4	O 86.5	Na ⁺ 10556	SO ₄ ²⁻ 11.4	O 39	Si 28	Si 22
A 1.3	Cl 1.89	SO ₄ ²⁻ 2649	Cl ⁻ 7.8	C 6.5	Al 14.3	Fe 8.5
C 0.013	Na 1.056	Mg ²⁺ 1272	NO ₃ ⁻ 1	N 0.5	Fe 4.7	Mg 7.6
Ne 0.0012	Mg 0.1272	Ca ²⁺ 400	Ca ²⁺ 15	Ca 0.375	Ca 3.9	Al 7.5
He 0.00006	S 0.04	K ⁺ 380	Mg ²⁺ 41	K 0.225	K 2.3	Ca 7.1
Kr 0.0003	Ca 0.04	HCO ₃ ⁻ 140	Na ⁺ 6.3	Si 0.120	Na 2.2	Na 4.6
Xe 0.00004	K 0.03	Br ⁻ 65	Fe 0.67	Mg 0.10	Mg 1.9	Ti 1.4
	C 0.003	H ₂ BO ₃ 26	SiO ₂ 13.1	S 0.07	Ti 0.4	Mn 0.15
	Be 0.065	Si ²⁺ 8		Al 0.055	C 0.3	K 0.33
		Total 34476 ppm	Total 120 ppm	P 0.0525	H 0.2	
				Cl 0.05	Mn 0.07	
				Fe 0.0375		
				Mn 0.028		
				Na 0.019		

Figure 2 : Concentration comparative des éléments dans les différents compartiments D'après J.M. Caron et al.

Elles correspondent à des valeurs moyennes et sont exprimées en pourcentages pondéraux (d'après Brown et Musset, Krauskopf, Reeves)
Pour les eaux, sont indiquées les valeurs en parties par million (ppm) des principaux ions dissous.

La solubilité des gaz diminue avec un accroissement de la température. Ainsi, potentiellement il y a moins d'oxygène dans des eaux chaudes, tandis que les besoins des organismes en oxygène augmentent avec la température (Tableau 3).

La solubilité de l'oxygène diminue avec une diminution de la pression atmosphérique. D'après la loi de Henry, à l'équilibre à une pression et une température données, la concentration de l'oxygène dans l'eau est proportionnelle à sa pression partielle dans la phase gazeuse. La pression atmosphérique diminuant avec l'altitude (Figure 3) et variant avec les conditions météorologiques, il en est de même de la pression partielle de l'oxygène et donc de sa solubilité dans l'eau.

Tableau 1 : Exemples de composition d'eau de surface et d'eaux souterraines

Type d'eau		Eaux de surface		Eaux souterraines (1)		Eaux souterraines (2)		Eaux de surface (3)		
		Lieu de prélèvement (date)	Lieu de prélèvement		Moyenne annuelle (1980)	Moyenne (1980)	Moyenne (1980)	Moyenne (1980)	Moyenne (1980)	Moyenne (1980)
			Point de prélèvement	Point de prélèvement						
		Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	Alsace (1980)	
Température	°C	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	
pH		7,8	8,7	8,4	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	
Dureté totale	mg l ⁻¹	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	124(18)(2)	
Dureté des carbonates	mg l ⁻¹		110(15)(2)	110(15)(2)	110(15)(2)	110(15)(2)	110(15)(2)	110(15)(2)	110(15)(2)	
Calcium	mg l ⁻¹	55	11	11	11	11	11	11	11	
Magnésium	mg l ⁻¹	6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
Sodium	mg l ⁻¹	6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
Potassium	mg l ⁻¹	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Fer	mg l ⁻¹	0,00(1)(1)								
Manganèse	mg l ⁻¹									
Sulfates	mg l ⁻¹	20	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Chlorure	mg l ⁻¹	0	14	14	14	14	14	14	14	
Nitrate	mg l ⁻¹	< 0,01	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
Nitrite	mg l ⁻¹	0,00(0,00)(1)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	
Ammoniac	mg l ⁻¹	< 0,00								
Carbone organique dissous	mg l ⁻¹	0,00(0,00)(1)	0,02-0,04(1)	0,02-0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Oxygène	mg l ⁻¹	0,14(0,02)(1)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
Phosphate total	mg l ⁻¹	0,00(0,00)(1)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
Couleur	mg l ⁻¹		10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
Acidité totale	mg l ⁻¹	0								
CaMn ²⁺	mg l ⁻¹	0,00(1)								
CaMg ²⁺	mg l ⁻¹		0	0	0	0	0	0	0	

(1) Degré de dureté français.

(2) COD : Carbone organique dissous ; DCO : Demande chimique en oxygène.

(3) d'après le Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Groupement de Lyon (1) mesures effectuées après 1980).

(2) d'après le Service Régional de l'Aménagement des Eaux d'Alsace (Colmar).

(3) d'après l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (Metz).

Tableau 2 : Valeur des constante de Henry pour différents gaz

Constante de Henry (25°C)

Gaz	K_H (M atm ⁻¹) * 10 ⁻³
CO ₂	33.8
N ₂	0.642
O ₂	1.27

Tableau 3 : Effet de la température sur la solubilité des gaz : concentration des éléments dans l'eau

Gaz	pression partielle	0°C	10°C	20°C	30°C	unité
O ₂	0.21 atm	14.58	11.27	9.08	7.53	mg/L
N ₂	0.78 atm	22.46	17.63	14.51	12.40	mg/L
CO ₂	0.0003 atm	1.00	0.70	0.51	0.38	mg/L

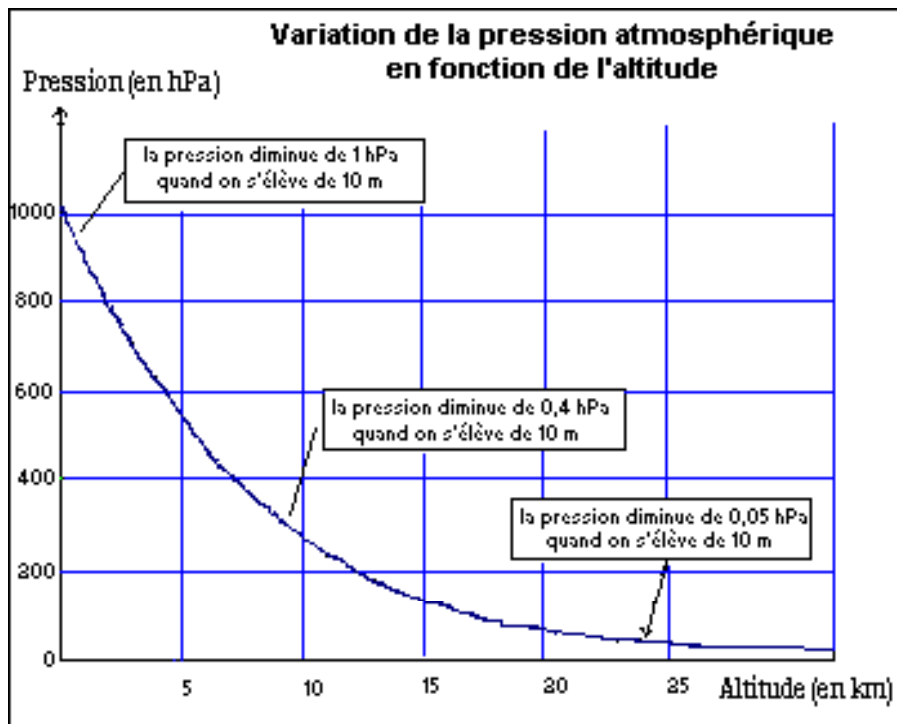


Figure 3 : Variation de la pression avec l'altitude

L'eau : acteur principal du transport des éléments chimiques

Les réservoirs continentaux d'eau sont négligeables face au réservoir océanique. L'atmosphère ne contient que très peu d'eau, même s'il s'agit du passage obligé de toutes molécules d'eau de précipitation, car le temps de résidence est faible. Sur le continent, les eaux souterraines constituent de loin le réservoir principal (Figure 4).

Du point de vue de la circulation, les milieux marins correspondent à des bassins d'évaporation où se concentrent les sels très solubles (Na^+ , Cl^-). Les eaux atmosphériques, très peu chargées en éléments chimiques, dissolvent les minéraux sur les surfaces des continents lors du contact (précipitations et transfert vers l'océan). Sont principalement dissous les minéraux. Ces éléments dissous vont constituer le fond chimique des eaux douces. La calcite a une 'durée de vie' moyenne à l'échelle des temps des processus tectoniques (il faut environ 1000 ans pour dissoudre 100 g de calcaire par érosion chimique) ce qui veut dire que la dissolution est bien visible sur ces types de roches en cas d'affleurements. Les minéraux constituant les roches cristallines ont par contre des vitesses de dissolution très lentes, la part d'érosion mécanique est alors prédominante.

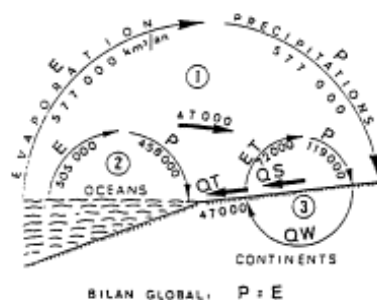


Figure 1 - Cycle de l'eau et quantités d'eau en mouvement en km³/an. Le cycle global (1) se subdivise en cycles de deuxième ordre, océanique (2) et continental (3). Des échanges de 47 000 km³/an équilibrent le bilan de ces deux cycles secondaires.

Tableau 1 - Capacités des grands réservoirs d'eau à la surface de la Terre. D'après les travaux soviétiques (UNESCO, 1978).

Grands réservoirs	Volumes d'eau stockés			
	Totaux		Eau douce	
	km ³	%	km ³	%
Océans	1 340 000 000	96,4		
GLACES Calottes glaciaires, glaciers et neiges éternelles	24 000 000	1,72	24 000 000	60
EAUX SOUTERRAINES				
Aquifères :				
tranche 0-200 m	1 000 000			
tranche 0-2 000 m	24 000 000	1,72	16 000 000	40
tranche 0-5 000 m	60 000 000			
Humidité du sol	16 500	0,001	16 500	0,04
EAUX DE SURFACE DES CONTINENTS				
Lacs, grands réservoirs	176 400	0,013	90 000	0,22
Lits des cours d'eau	2 120	0,00015	2 120	0,005
ATMOSPHÈRE	13 000	0,001	13 000	0,03
EAU BIOLOGIQUE	1 120	0,0001	1 120	0,003
GLOBE Hydrosphère	1 390 000 000		40 000 000*	

* soit 2,9 pour cent de l'eau du globe.

Figure 4 : Cycle de l'eau

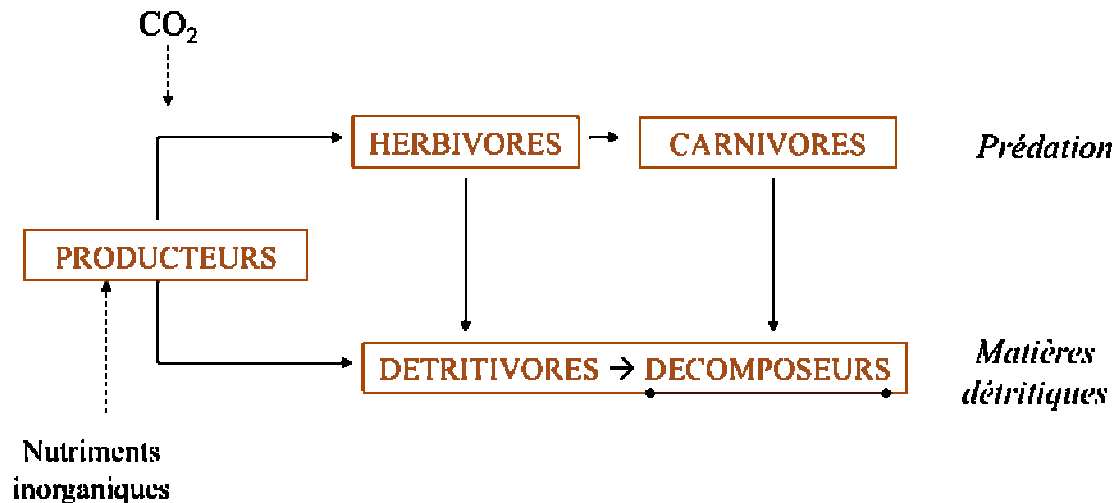
Les cycles C,N,P en relation avec le vivant

Nous illustrons certains des nombreux échanges entre les réservoirs du globe via la présentation des cycles biogéochimiques du carbone (C), de l'azote (N) et du phosphore (P). Ici les cycles sont présentés de manière séparée mais ils sont en réalité en étroite interaction les uns avec les autres pour permettre la synthèse de molécules organiques (constituées essentiellement de C, H, O, N). Ces cycles ne peuvent être compris sans la prise en compte du fonctionnement des écosystèmes. On voit ici le lien étroit entre l'écologie et la qualité chimique de notre environnement (Figure 5). Les éléments minéraux circulent au sein des écosystèmes et entre les écosystèmes (échelle de la biosphère) via les chaînes trophiques, sous forme minérale et / ou incorporés à des molécules organiques. Les flux de matières décrivent ainsi des cycles entre :

- les organismes producteurs capables de produire la MO (Matière Organique) dont ils ont besoin pour leur énergie et leur biomasse à partir de carbone minéral,

- les consommateurs (herbivores et carnivores) qui ne peuvent vivre qu'au dépens de la MO fabriquée par les producteurs,
- les décomposeurs qui assurent la transformation de MO morte en matière minérale,
- leur environnement.

L'oxygène, le carbone, l'azote et l'hydrogène entre pour près de 95% dans la composition atomique des êtres vivants. Le phosphore (non cité précédemment) est quantitativement moins représenté mais il est essentiel dans l'élaboration du matériel vivant. Il est souvent considéré, avec l'azote, comme un facteur limitant de la production primaire.



Des échanges "milieux-organismes" et "organismes-organismes"

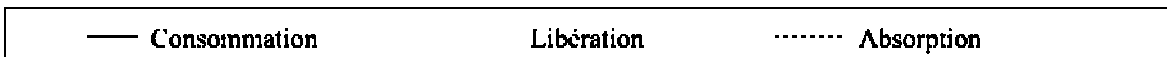


Figure 5 : Les relations trophiques dans les écosystèmes

Photosynthèse et respiration

La Figure 6 illustre le caractère antagoniste de la photosynthèse et de la respiration.

La photosynthèse produit de la matière organique avec du CO_2 et des nutriments minéraux en utilisant de l'énergie lumineuse. Les acteurs sont les producteurs primaires (algues, plantes). La photosynthèse produit de l'oxygène. Certaines bactéries peuvent produire de la matière organique à partir de matière minérale en puisant leur énergie dans la transformation de certains produits minéraux ou organique et donc sans lumière (fond des océans).

La respiration permet la dégradation des substances organiques pour produire de l'énergie nécessaire aux cellules vivantes. Elle produit du CO_2 et remet en circulation les éléments nutritifs (dégradation bactérienne).

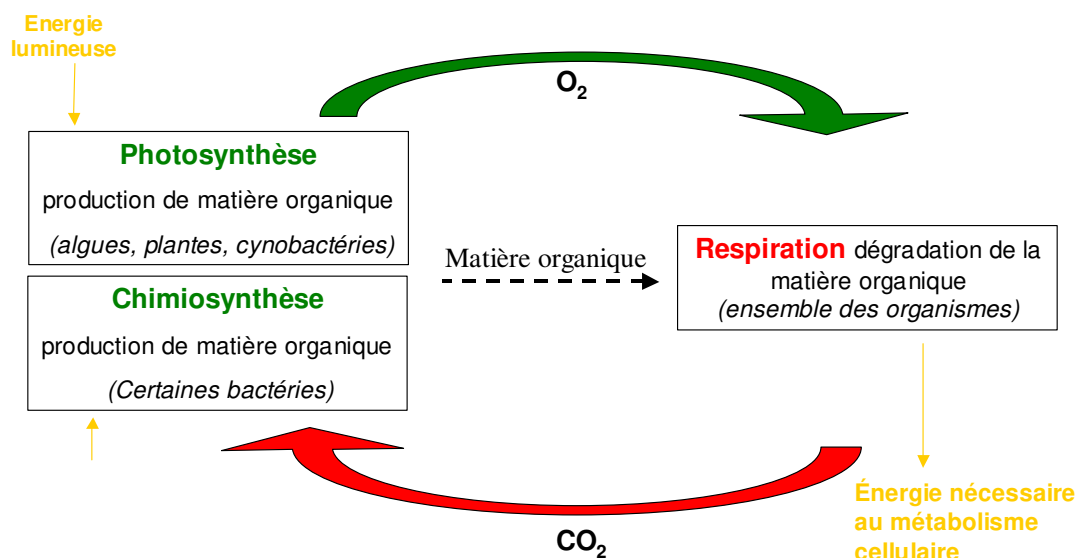


Figure 6 : Schéma de principe de la photosynthèse et de la respiration aérobie

Cycle du carbone

Classiquement, on distingue, le carbone inorganique dissous dans l'eau (correspondant à la somme de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), le carbone inorganique particulaire, principalement sous forme de calcite (CaCO_3) solide, le carbone organique contenu dans les organismes vivants, le carbone organique dissous dans l'eau (acide humiques et fulviques, molécules organiques issues de l'excrétion des organismes ou produits intermédiaires de la dégradation des molécules organiques complexes telles que des lipides, glucides...), le carbone organique particulaire constitué de molécules organiques adsorbées sur des particules ou des débris d'organismes (acides humiques, fulviques dans les sols ou les sédiments, organismes morts,).

Pour chaque atome de C dans l'atmosphère il y a 50 atomes de C dans l'hydrosphère essentiellement sous forme CO_3^{2-} et 30000 atomes de C dans les sédiments profond et essentiellement marins sous forme de carbonate et de carbone organique. La quantité de carbone dans la biosphère est du même ordre de grandeur que dans l'atmosphère (Tableau 4).

Tableau 4 : Répartition du carbone dans les différents compartiments de la Terre.

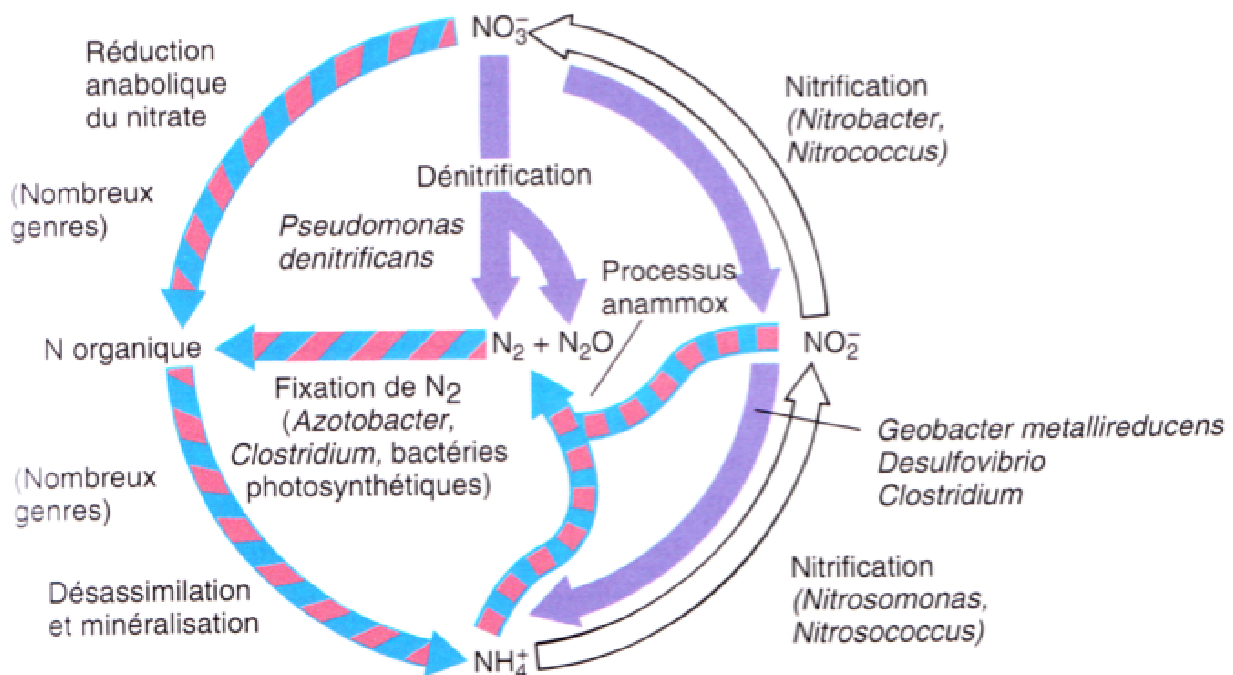
	C total présent sur le globe terrestre 10^{18} moles C	En référence au CO_2 de l'atmosphère = A_0
<i>Sédiments</i>		
Carbonate	1530	24700
Carbone organique	572	9200
<i>Écosystèmes terrestres</i>		
Carbone organique	0.065	1.05
<i>Océan</i>		
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	0.018	0.3
HCO_3^-	2.6	42
CO_3^{2-}	0.33	5.3
Organismes morts	0.23	3.7
Organismes vivants	0.0007	0.01
<i>Atmosphère</i>		
$\text{CO}_2(A_0)^1$	0.062	1.0

1. Correspond à la valeur de $p_{\text{CO}_2} = 355 \mu\text{atm}$ (ppm) (en 1992).

Cycle de l'azote (naturel et anthropique)

L'azote est relativement peu abondant par rapport à d'autres éléments biogènes (C, O et H), mais une importante fraction est atmosphérique et représente le plus important volume dans l'air (78 %). L'azote subit des transformations biogéochimiques (nitrification, dénitrification, ammonification, cette partie sera plus développée dans le cours chimie du vivant). Les organismes utilisent l'azote combiné sous forme minérales (NO_3^- , NH_4^+) ou l'azote moléculaire (N_2) pour la synthèse de molécules organiques (cas des cyanobactéries ou des légumineuses) (Figure 7).

Par exemple dans les sols, N est capté au niveau des racines des plantes pour être intégré à la matière végétales sous forme de protéines. La plante est consommée par un herbivore qui produit des protéines animales. L'Herbivore est lui-même consommé par les carnivores...via excrétiens et nécromasse le N-organique retourne au sol pour être transformé en N-minéral puis absorbé par les plantes.



Source : Prescott *et al.* 2007]

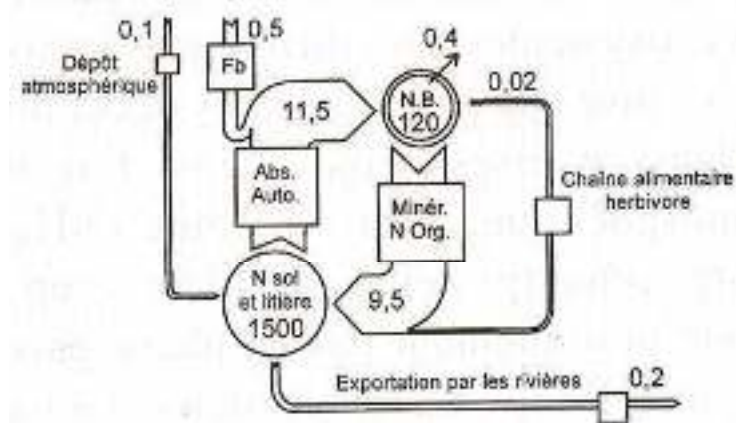
Figure 7 : schéma de principe du cycle de l'azote

L'ouverture du cycle de l'azote

La cycle de l'azote est un cycle naturellement fermé et en équilibre. Les apports de N et les pertes se compensent dans un système naturel. Il y a alors une bonne réserve de N dans les sols et les litières (Matière organique accumulée à la surface des sols), et surtout une faible exportation de N dans les rivières. L'exemple de la forêt pristine illustre le caractère équilibré du cycle de l'azote sans l'intervention de l'homme (Figure 8).

Globalement, avec l'accroissement de la population et l'avènement de l'agriculture et des activités industrielles, les sols s'appauvrissent en N car une importante partie est exportée vers les villes et ne revient aux champs (évacué par les réseaux d'assainissement). D'où l'utilisation massive d'engrais produit chimiquement pour compenser, etc... les sols mis à nu dans ce type d'agriculture favorisent les pertes par lessivage vers les nappes phréatiques et le réseau hydrographique de surface. L'épandage des déjections animales amplifie encore ce phénomène (Figure 8).

Forêt pristin (non perturbée)



Agriculture moderne (BV Seine)

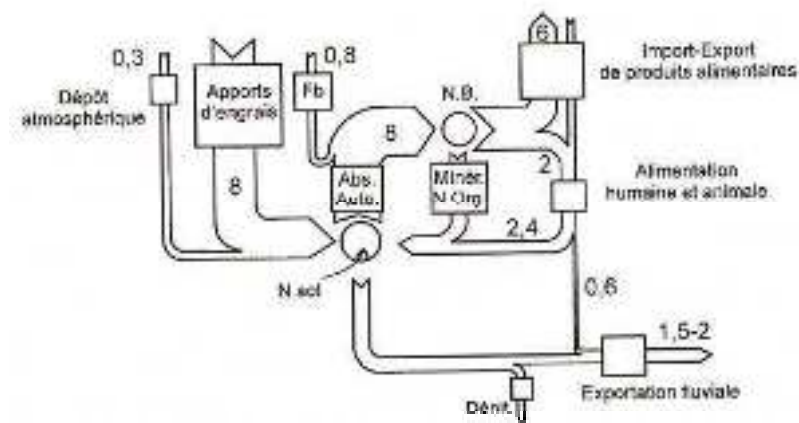


Figure 8 : Bilan des flux d'azote sous différentes contraintes anthropiques

Cycle global du phosphore

Le phosphore est un élément rare dans l'environnement naturel (< 0.1% en masse de la composition élémentaire de la lithosphère, mais de grande importance écologique). Composant essentiel du vivant (nucléotides, ADN, phospholipides des membranes cellulaires, enzymes) il joue un rôle clé dans le transfert d'énergie au sein de la cellule (Adénosine Tri Phosphate). Sa rareté dans l'écosystème sans influence humaine en fait un élément très convoité entraînant une forte compétition entre les organismes pour son utilisation. Le stock de phosphore minéral disponible pour les êtres vivants est entièrement contenu dans la lithosphère

Le cycle global naturel du phosphore apparaît donc par nature « ouvert » à l'échelle de la biosphère, ce qui le différencie nettement du cycle naturel de l'azote par exemple, qui parcourt une véritable boucle entre l'atmosphère et la biosphère sur laquelle l'homme n'a que peu d'emprise. En revanche, l'homme contribue énormément à amplifier le déséquilibre du cycle naturel du phosphore par l'introduction des engrais phosphatés et aussi les phosphates contenus dans les eaux usées urbaines.

La forme dissoute et minérale PO_4 est la seule forme assimilable par les végétaux et donc les concentrations en PO_4 dans l'eau sont le facteur limitant du développement de la biomasse algale (Figure 9). La fraction particulaire du P (P associé à des matières solides), par le jeu des réactions de sorption/désorption (rétention sur des phases solides ou des matières en suspension dans l'eau), peut contrôler les concentrations dissoutes dans l'eau.

Les formes du phosphore

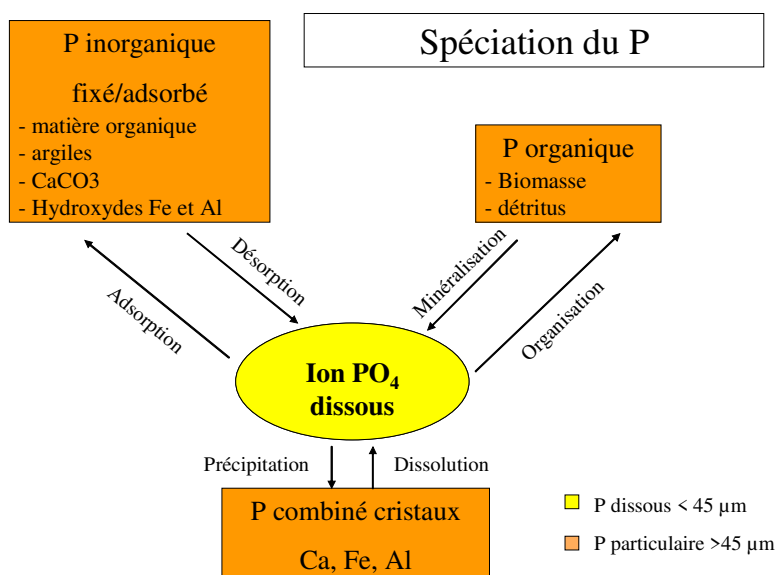
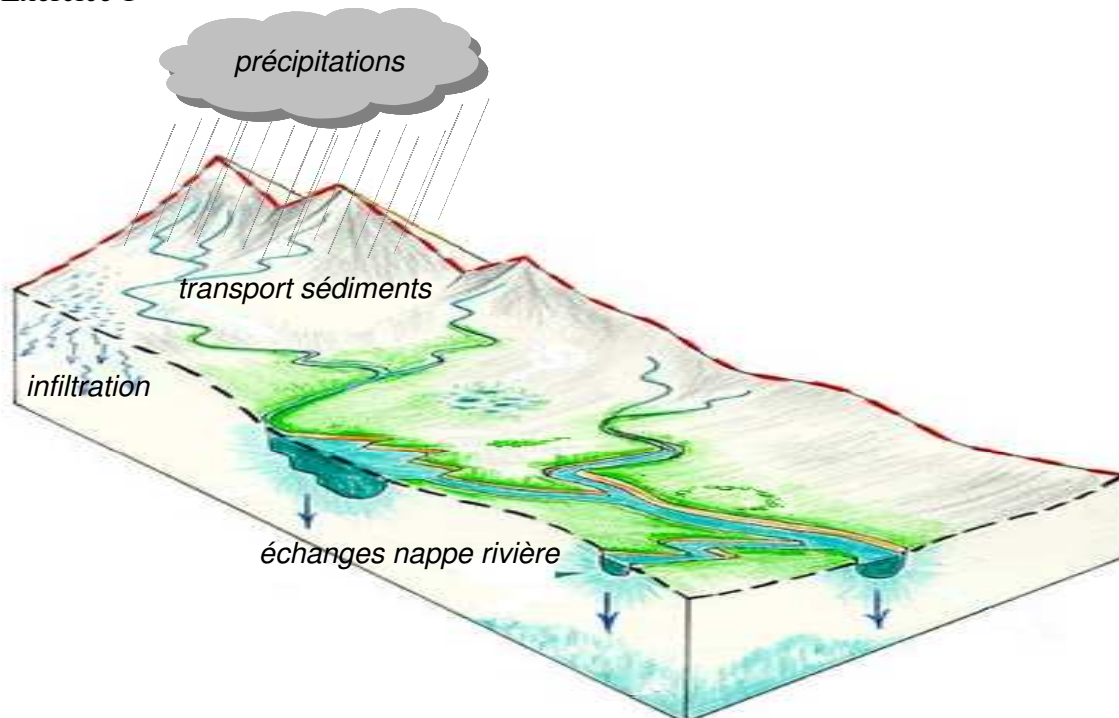


Figure 9 : Les formes du P et le cycle dans les écosystèmes aquatiques

Exercices

Exercice 1



Un rivière de débit de $6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et de composition de celle de Thur (non polluée) drainant un bassin versant de 10 km^2 :

Quelle est la masse d'éléments exportée par cette rivière par an? Elaborez d'abord une formule générale basée sur des concentrations de ions en mg/L, puis calculez le flux de masse en $[g\ s^{-1}]$ en utilisant le tableau de la composition physico-chimique. Essayez de discerner de vous-même les ions majeurs, i.e. ions significatifs par rapport au bilan de masse.

Sachant que la densité des roches principales constituant les massifs autant cristallins que calcaires ont des masses volumiques proche de $2.7\ g\ cm^{-3}$ calculez le temps nécessaire à l'érosion chimique d'un mètre de roche dure. On considère négligeable le volume d'eau contenu dans la nappe accompagnant la rivière.

Exercice 2

Sur la base de la composition de l'atmosphère terrestre suivantes :

0.03% de CO_2 , 21% de O_2 et 78% de N_2

Calculer les quantités globales en moles de ces molécules?

La surface de la terre est soumise à une pression de 1 atm (105 Pa). La composition de la masse de l'atmosphère en mol/cm² résulte du poids moléculaire de l'air (4 volumes de N_2 pour 1 volume de O_2) égal à 29 g/mol.

Surface terrestre : $5,1 \cdot 10^{14}\ m^2$

Exercice 3

L'atmosphère contient 0.2% de vapeur d'eau (en masse). S'il pleut en moyenne 100 cm par an, quel est le temps de séjour de l'eau dans l'atmosphère?

Exercice 4

Calculer la solubilité de l'oxygène de l'air dans le lac du Luitel (tourbière alpine située à 1250 m, à voir en allant skier à Chamrousse). On prendra une température de l'eau de 10°C. Sur le terrain on y mesure une concentration de l'ordre de 4 mg/L. Calculer le % de saturation.

Données :

Voir tableau du cours

masse molaire de O = 16 g/mol

1 atm = 1000 hPa

La chimie du Vivant

Fonctionnement des écosystèmes naturels (aquatiques)

Les organismes producteurs sont capables de produire la Matière Organique dont ils ont besoin pour leur énergie et leur biomasse à partir de matière minérale, les consommateurs (herbivores et carnivores) ne vivent qu'au dépens de la MO fabriquée par les producteurs, les décomposeurs assurent la transformation de MO morte en matière minérale.

Une chaîne alimentaire est une suite d'organismes dans laquelle les uns mangent les autres avant d'être mangés par ceux qui les suivent. Il existe deux types de chaînes alimentaires. Celle qui commence par les végétaux vivants consommés par les herbivores et celle qui commence par de la MO morte (animale ou végétale) consommés par les détritivores. Les détritivores regroupent des animaux (ex. lombrics du sol, oligochètes des sédiments) et des micro-organismes (bactéries, champignons).

L'entrée de la MO dans les chaînes trophiques est assurée par les organismes autotrophes, également appelés producteurs primaires, dont dépendront les organismes hétérotrophes. Les hétérotrophes, également appelés consommateurs, se nourrissent d'autres organismes pour survivre (vivants ou morts, plantes ou animaux).

Autotrophie/hétérotrophie (transformation de la matière)

La biosynthèse peut se faire selon 2 voies : l'hétérotrophie et l'autotrophie (Figure 10)

- **Hétérotrophes** vis à vis du carbone. Ces organismes ne sont pas capables d'assimiler le carbone sous forme inorganique et utilisent l'énergie provenant des réactions d'oxydation de la matière organique pour le maintien de leur métabolisme. Ils peuvent être soit aérobies (i.e besoin de O_2 comme oxydant) soit anaérobies (oxydants = NO_3^- ; SO_4^{2-} , Mn_4^+ , Fe_3^+). Les bactéries hétérotrophes jouent un rôle essentiel dans le recyclage de la matière organique morte et des éléments biogènes qui la constituent.
- **Autotrophes** : ces organismes sont capables de subvenir à leur besoins métaboliques à partir de sources de matière nutritive exclusivement inorganique. Ils assimilent le carbone sous forme inorganique (CO_2). Selon leur ressource énergétique, on distingue les organismes phototrophes (organismes chlorophylliens) ou chimiotrophes. Les premières utilisent la lumière, les autres l'énergie issue de l'oxydation de matériel inorganique (par exemple les bactéries nitrifiantes) ou organique.

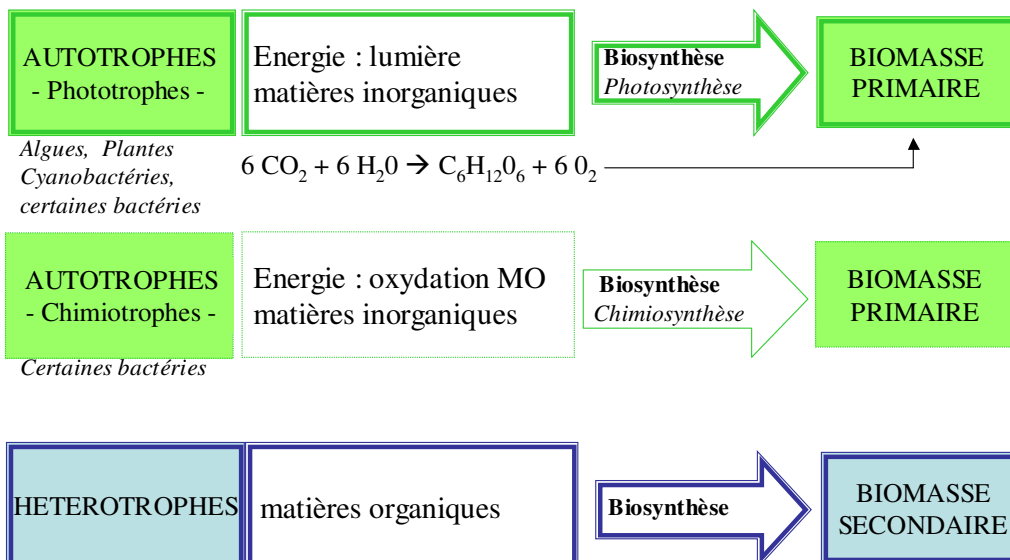


Figure 10 : Biosynthèse autotrophique ou hétérotrophique

Photosynthèse

La photosynthèse se déroule en deux temps (une phase claire et une phase obscure). Les réactions de la phase claire nécessitent de la lumière, celles de la phase obscure doivent se dérouler à l'obscurité, ce qui n'implique pas qu'elles n'ont lieu que pendant la nuit. Pendant la phase claire, les thylakoïdes qui se trouvent dans les **chloroplastes** contiennent les pigments photosynthétiques (Figure 11). Ces pigments vont adsorber l'énergie des photons et permettre de mettre en route la photosynthèse.

Un pigment est une molécule n'absorbant que certaines longueurs d'ondes de la lumière. Les autres rayonnements sont réfléchis. Ce sont eux qui donnent la couleur au pigment.

La photosynthèse utilise certains pigments qui absorbent la lumière rouge et bleue et convertissent l'énergie des photons en énergie chimique utilisable par la plante. La lumière verte étant la plus réfléchie, ces pigments prennent la couleur verte. Le principal pigment pour la photosynthèse est la **chlorophylle**. Cette molécule existe sous plusieurs formes a et b chez les végétaux supérieurs et a, b, c, d chez les algues. Ce pigment vert est secondé par d'autres pigments, dits accessoires (Figure 12) :

- les caroténoïdes (orange) dont les xanthophylles (jaune)
- les phycobillines, phycocyanine et phycoérythrine chez les algues rouges.

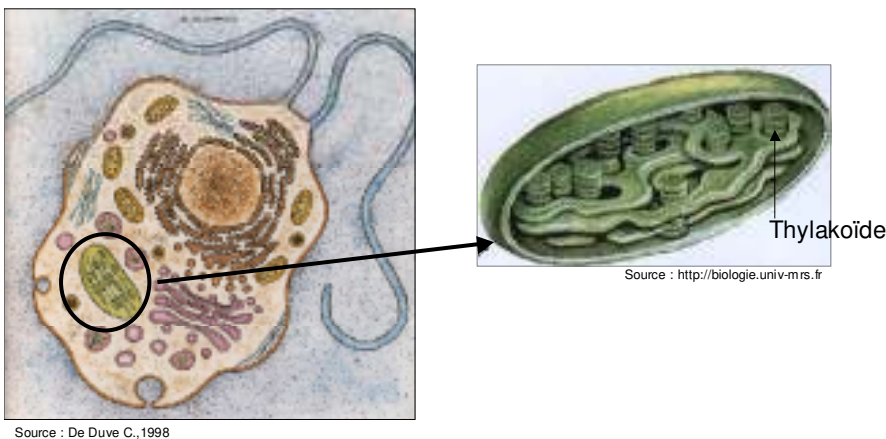


Figure 11 : Les chloroplastes spécialisés pour la photosynthèse

L'intensité de la photosynthèse n'est forte que si la longueur d'onde de la lumière reçue coïncide avec celles d'adsorption du pigment. Ceci permet d'expliquer la distribution des végétaux aquatiques sur la marge littorale. En effet l'eau joue un rôle d'un filtre vis-à-vis des longueurs d'ondes. Elle absorbe les longueurs d'ondes des plus grandes aux plus petites, donc du rouge vers le violet.

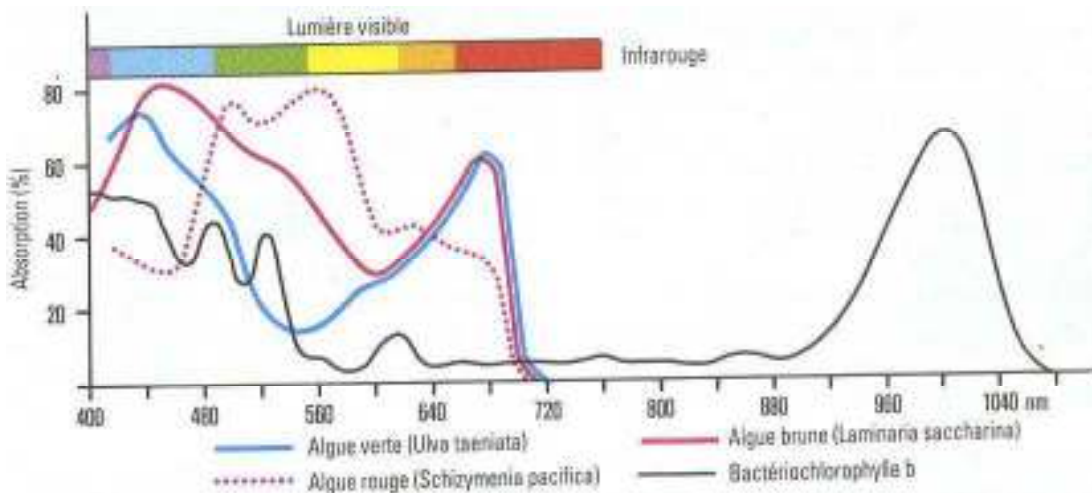


Figure 12 : Absorption de la lumière par les pigments des algues et des bactéries

Notion de facteur limitant

L'azote et le phosphore sont des facteurs limitant pour la production primaire.

Pour construire la biomasse nouvelle, il faut du carbone et une vingtaine de minéraux supplémentaires. A titre d'exemple, la composition moyenne en C, H, O, N, P, du phytoplancton marin a été estimée à C 106 : H 263 : O 110 : P 1 : N 16 (Redfield, 1963). Ces ratios sont exprimés en rapport molaires ou massiques. De ces proportions on peut déduire que pour produire 1 g d'algues, la rapport N/P massique doit être égal à 7 (masse molaire de P = 31 g/mole et N = 14 g/mole) (Figure 13).

Quand le rapport **N/P > 7 (ou 16 en rapport molaire)**, le P vient à manquer par rapport à N. Le P devient alors limitant pour la production primaire. C'est le cas dans la plupart des eaux continentales (rivières, lacs).

Quand le rapport **N/P < 7**, c'est l'azote qui devient limitant. Cette carence peut favoriser les cyanobactéries qui sont capables de fixer l'azote moléculaire atmosphérique (N₂).

La silice peut aussi être limitant pour la croissance des diatomées (algues unicellulaires) qui l'utilisent pour constituer leur coque siliceuse.

106C : 263H : 110O : 16N : 1P (rapport de Redfiel)

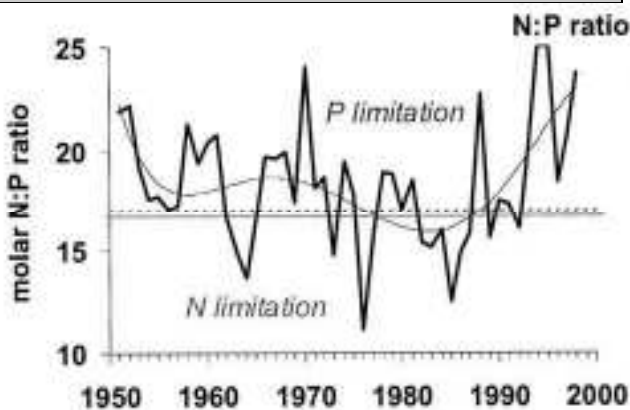


Figure 13 : Evolution à long terme du rapport N:P en baie de Seine (calculée par modélisation rétrospective, Billen et al, 2001)

Quelques méthodes de mesure des activités biologiques

La Figure 14 illustre la **méthode de quantification de la biomasse algale** par quantification de la chlorophylle. Après filtration d'un échantillon d'eau, la chlorophylle retenue sur le filtre avec les

algues est extrait avec de l'acétone et dosé en spectrophotométrie ou spectrofluorimétrie. On estime ensuite la biomasse par une masse de chlorophylle dans l'échantillon.

Cbiomasse phyto / Chla = 35-40

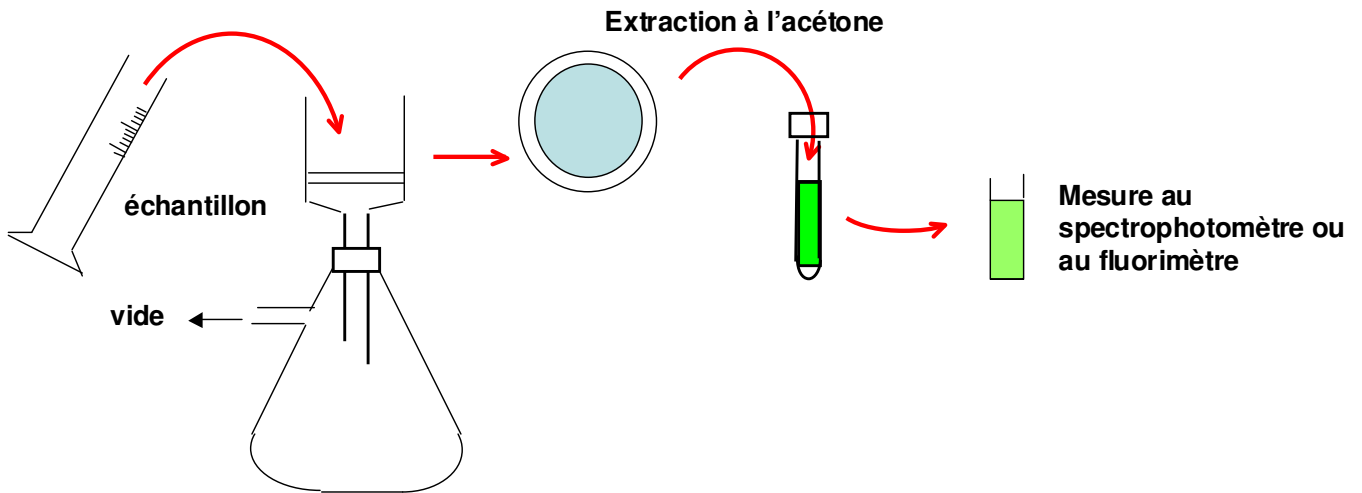


Figure 14 : Quantification de la biomasse algale

La Figure 15 illustre la **méthode de mesure de l'activité photosynthétique** par mesure de production d'oxygène dans un échantillon soumis à la lumière et dans un échantillon à l'obscurité. Par différence entre les deux mesures on en déduit la production nette d'O₂.

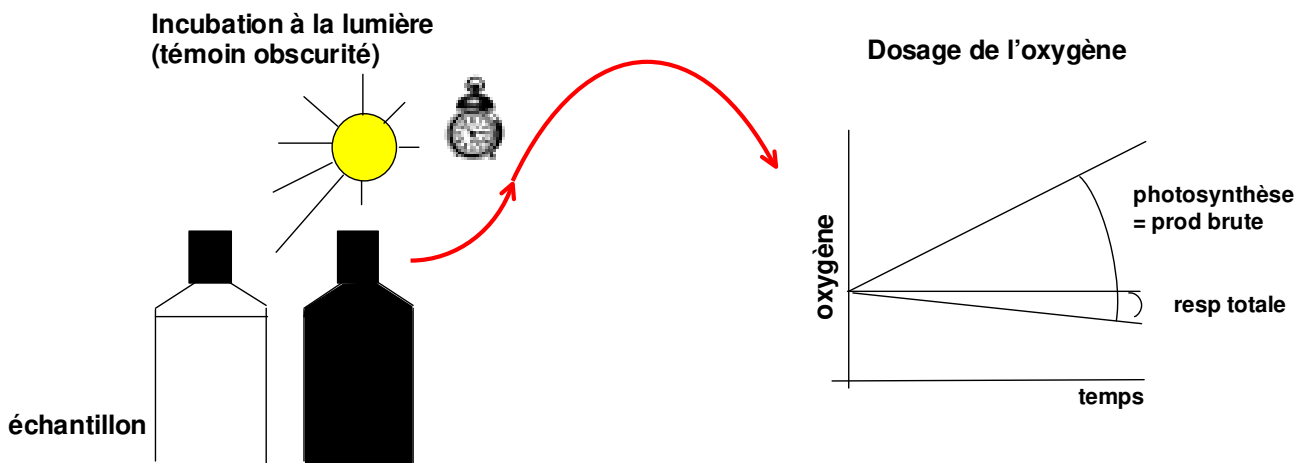


Figure 15 : Principe de mesure de l'activité photosynthétique

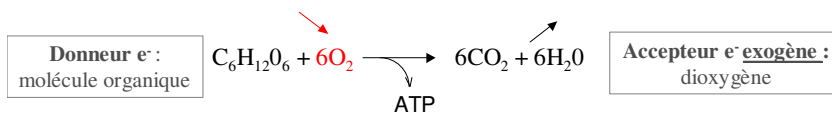
Respiration

La respiration aérobie correspond à un processus de maintenance cellulaire utilisant comme substrat des sucres ((**CH₂O**)_n, exemple glucose C₆H₁₂O₆) et d'autres molécules qui produisent de l'ATP (adénosine triphosphate) au sein d'une chaîne de transport d'électron. L'accepteur final d'électron est le O₂ (respiration aérobie). Elle est commune à l'ensemble des organismes qu'ils soient végétaux ou animaux.

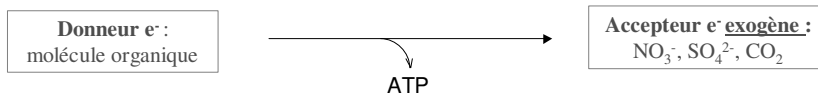
Le rôle des **bactéries hétérotrophes est de dégrader la matière organique dissoute** dans l'eau. Elles peuvent être **aérobie** (i.e qu'elles utilisent l'oxygène comme oxydant, respiration aérobie) ou **anaérobie** (et dans ce cas les oxydants utilisés sont successivement le nitrate, le sulfate, le manganèse, le fer (III), et la fermentation méthanique qui utilise CO₂ comme oxydant, respiration anaérobie). En fonction de la capacité d'un système naturel à s'oxygéner, les bactéries

qui s'y développeront seront différentes et toujours capables de dégrader de la matière organique malgré l'absence d'O₂.
(Figure 16)

RESPIRATION AEROBIE : PROCESSUS INVERSE DE LA PHOTOSYNTHESE



RESPIRATION ANAEROBIE :



FERMENTATION (anaérobie généralement)

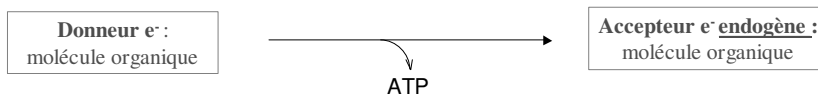


Figure 16 : Principe de la respiration

L'estimation de l'abondance bactérienne passe par un comptage d'un volume représentatif d'un échantillon (résultat en nombre de cellule/L). On peut ensuite, en fonction de la forme et de la taille des bactéries (ovale, rond, bâtonnet), en déterminer un biovolume correspondant que l'on peut convertir en unité carbone (facteur de conversion biovolume-carbone) soit une biomasse (Figure 17).

1. COMPTAGE INDIRECT SUR GELOSE

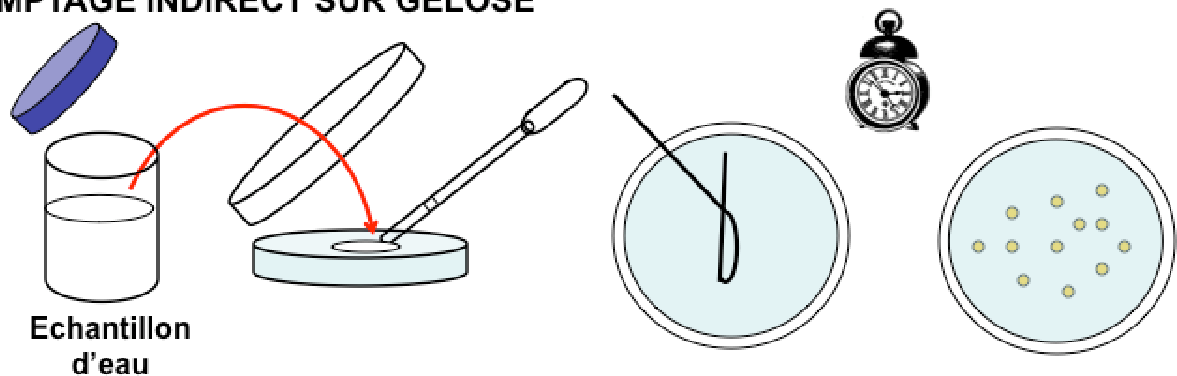


Figure 17 : Principe de dénombrement des bactéries sur Gelose nutritive

La DBO (demande biochimique en oxygène) est un des paramètres essentiels exprimant la pollution organique d'une eau (eau de surface, eau usée industrielle ou ménagère). On exprime la fraction biodégradable du carbone organique en mesurant et indiquant la quantité d'oxygène utilisée pour la digestion aérobie de cette matière biodégradable. Les bactéries hétérotrophes présentes se chargent de la digestion de la matière organique.

Un possible et simple protocole de mesure serait donc remplir un flacon avec de la solution d'analyse chargée en MO (matière organique) et d'attendre que toute la MO soit consommée (environ 20 jours). Pour plusieurs raisons la mesure après 5 jours est préférée (Figure 18):

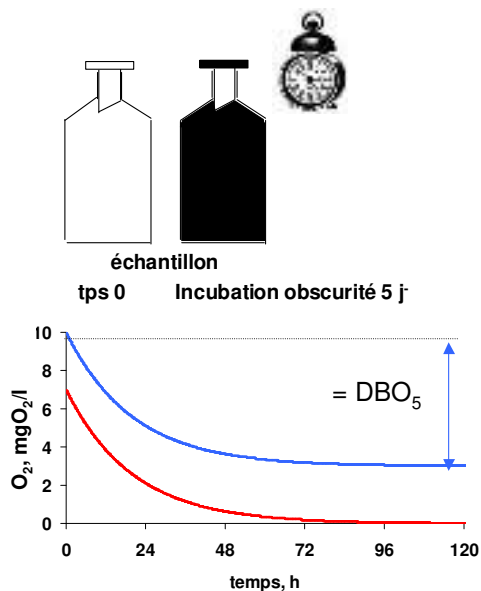


Figure 18 : Principe de la mesure de la DBO5 (Demande Biologique en Oxygène)

Rapport Autotrophie/Hétérotrophie

Le rapport P/R permet de caractériser le degré d'hétérotrophie d'un écosystème (P pour production et R pour respiration).

P/R > 1 met en évidence une autotrophie du système tandis que P/R < 1 traduit une hétérotrophie dominante.

P/R < 1 lorsque apparaissent des conditions favorisant l'hétérotrophie.

Les figures suivantes permettent d'illustrer le fonctionnement de systèmes hétérotrophes ou autotrophes.

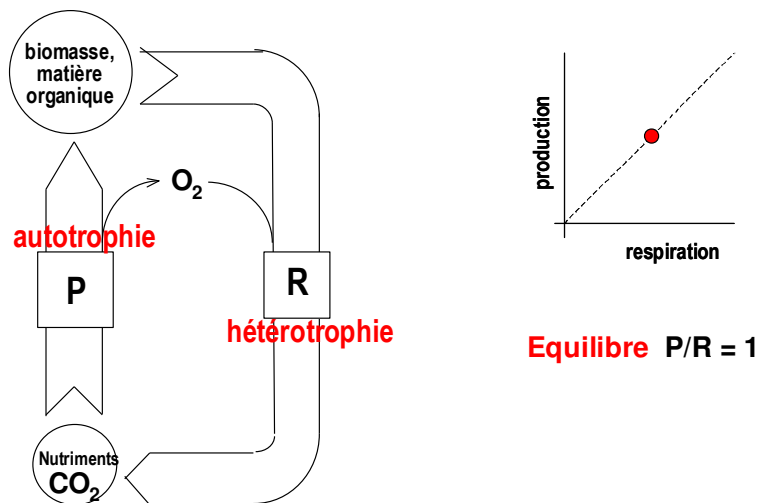


Figure 19 : Rapport autotrophie/hétérotrophie dans un système à l'équilibre

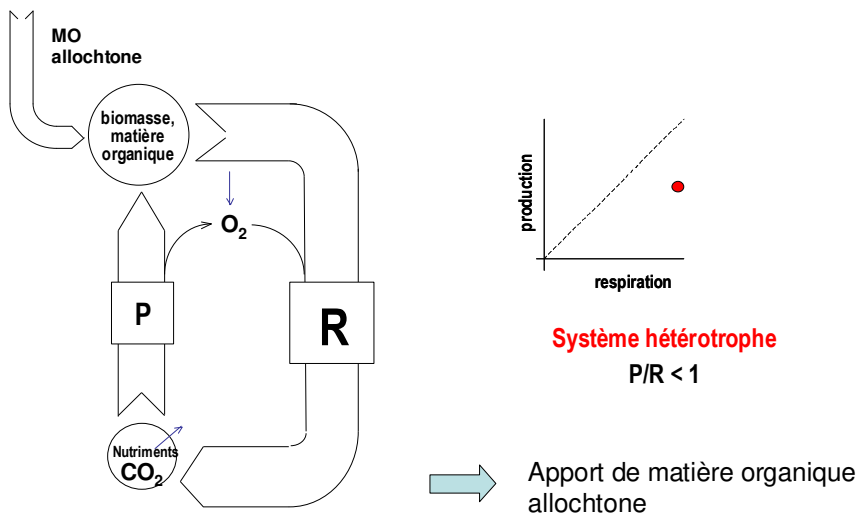


Figure 20 : Rapport P/R dans un système enrichi en matière organique

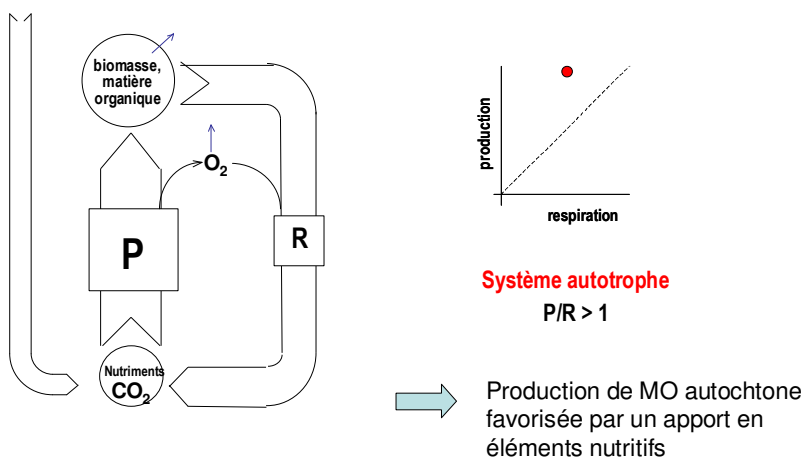
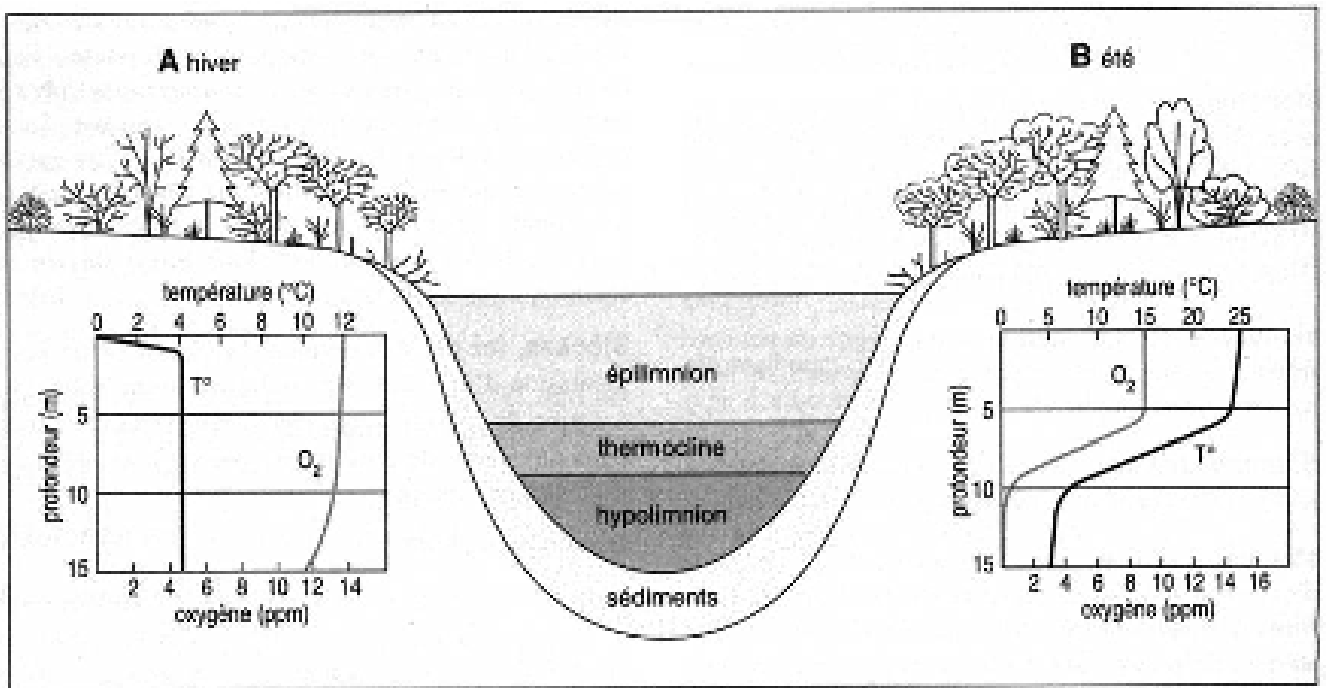


Figure 21 : Rapport P/R dans un système enrichi en éléments nutritifs minéraux

Exemples de lien entre activité biologique et qualité chimique des milieux naturels : effets des perturbations anthropiques

L'oxygénation du milieu est un indicateur de l'activité photosynthétique et/ou de respiration. Dans un lac, au niveau de l'épilimnion (zone euphotique de pénétration de la lumière), l'activité photosynthétique est importante produisant de l'O₂. Dans l'hypolimnion (zone aphotique, sans lumière), l'activité photosynthétique disparaît. Les phénomènes de dégradation hétérotrophe par les bactéries consomment alors l'O₂ du système (Figure 22). Si un apport massif de nutriment inorganique est apporté dans le lac, il y aura surproduction algale en surface entraînant une très forte biodégradation dans le fond du lac et donc une très forte désoxygénation. On parle de phénomène d'eutrophisation (Figure 23).



Stratification thermique des écosystèmes limniques. Schéma montrant les principales caractéristiques physicochimiques propres à un lac stratifié. (A) Stratification hivernale. (B) Stratification estivale. [D'après Deevey in : Krebs, Ecology, Harper Collins ed., 1994, p. 471]

Figure 22 : La stratification biologique et chimique dans un lac

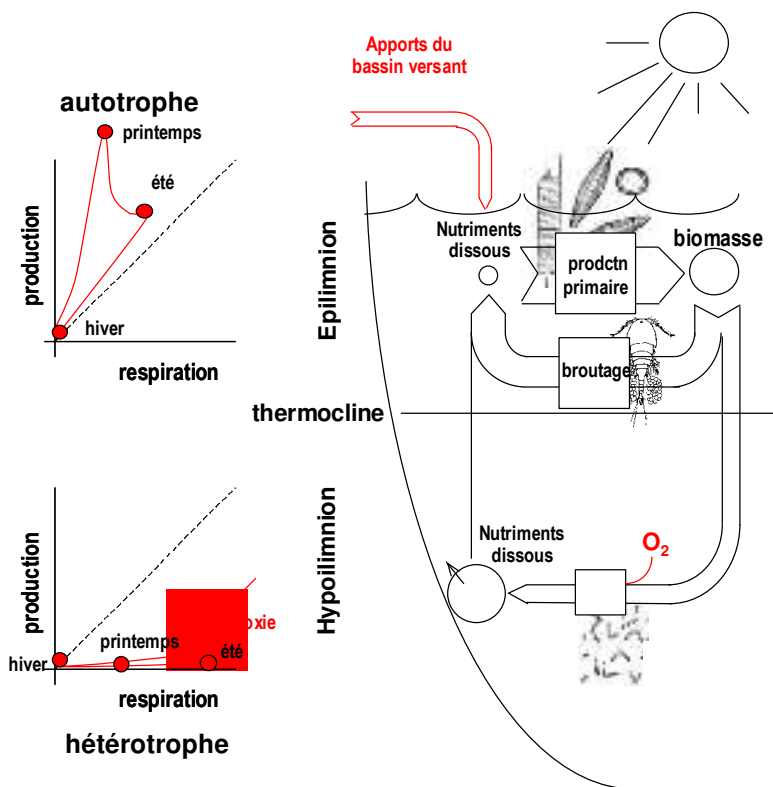


Figure 23 : Evolution du rapport P/R dans le cas des lacs eutrophisés.

La Figure 24 résume de façon synthétique l'évolution des principaux facteurs physico-chimiques et biologiques le long d'un cours d'eau après un rejet d'eaux usées organiques. Les organismes vivants dans la rivière vont prendre en charge cet apport de matière organique et assurer l'élimination de cet apport. On parle du pouvoir auto-épurateur d'une rivière.

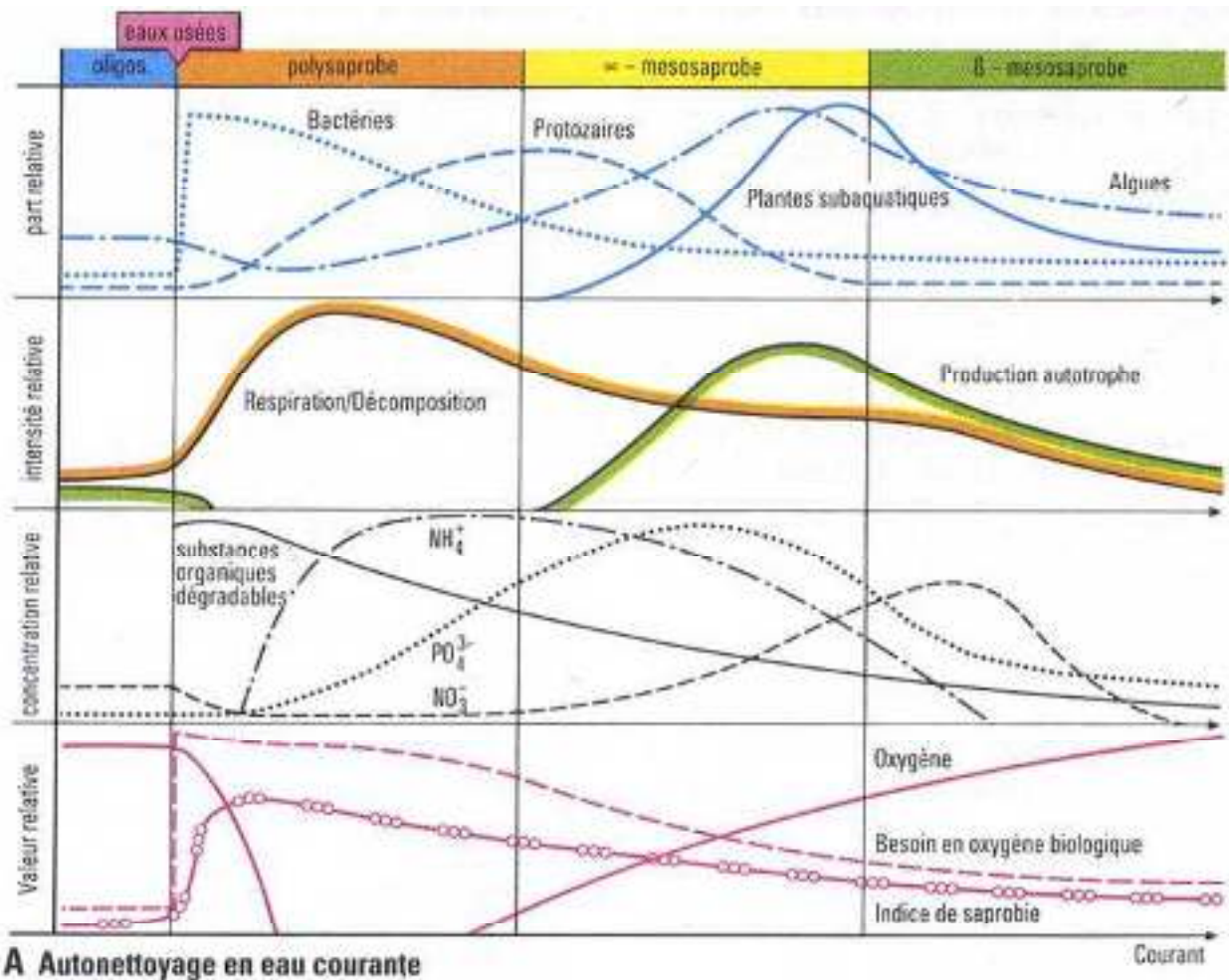


Figure 24 : Le phénomène d'autoépuration dans une rivière

Exercice 1

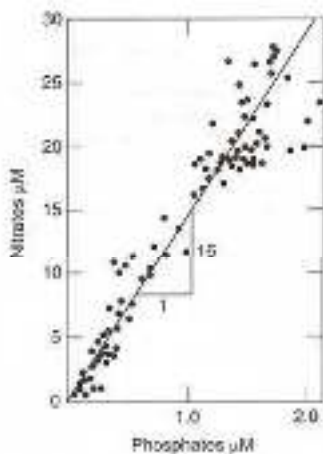


Figure 1.4 – Corrélation stochiométrique entre la concentration des nitrates et des phosphates (µM) dans l'Atlantique. N : P = 16.

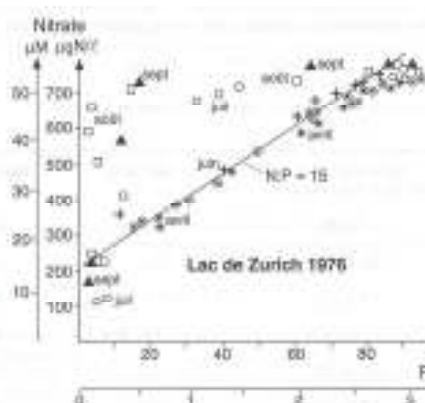


Figure 1.5 – Concentration du nitrate en fonction du phosphate dans le lac de Zürich. La pente de la droite est ΔN : ΔP = 15. La déviation constatée en juillet – sept. est en rapport avec l'observation d'un minimum d'oxygène vers 20 m de profondeur.

Pourquoi la droite de corrélation entre la concentration de NO_3^- et du phosphore dans l'Atlantique passe t'elle par le point zéro alors qu'elle coupe la partie positive de l'axe des ordonnées dans le cas du lac de Zürich?

Exercice 2

La production primaire dans un lac est estimée à $500\text{gC}/\text{m}^2/\text{an}$. En négligeant tout processus d'apport, de perte ou de relargage, quel doit être les stocks d'azote et de phosphore présents dans le milieu pour soutenir une telle production? En déduire les concentrations.

Surface du lac = $10\,000\text{ m}^2$

Profondeur moyenne = 15 m

Masse molaire (g/mol)

C = 12

N = 14

P = 31

Exercice 3

Dans une petite rivière périurbaine (bassin versant agricole et résidentiel) on fait une mesure d' O_2 dissous à trois saisons différentes :

On trouve les mesures suivantes

	T° Eau en °C	O ₂ en mg/l
Hiver	4	14.1
Printemps	12	14.5
Eté	20	6.2
T° Eau en °C	Cste de Henry K _H en mg/L/atm	
4	60	
12	49	
20	43	

Interpréter les mesures effectuées et expliquer les évolutions des concentrations mesurées en fonction des saisons.

Est-il pertinent de mesurer la concentration en O_2 dans une rivière une seule fois par saison pour avoir une bonne idée de sa qualité ? Que faudrait-il faire ?

La Chimie des Eaux

Les ions majeurs dans les eaux naturelles

Les ions majeurs présents dans les eaux sont toujours en relation avec la composition des roches traversées par l'eau, mais à concentration absolue et relative variable (Figure 25). A travers l'exemple des eaux minérales naturelles, la somme de ces ions donne la minéralisation totale et correspond au résidu sec indiqué sur l'étiquette (somme de la masse de sels précipités après évaporation de l'eau). Certaines eaux présentent une minéralisation beaucoup plus forte (voir les concentrations et le résidu sec de St Yorre)..

Dans une eau, la somme des concentrations molaires des charges (mol ou mmol/L) élémentaires positives et négatives dissoutes doivent obligatoirement être équivalentes – c'est une façon facile de vérifier l'exactitude d'une analyse d'eau. Le diagramme d'équivalence permet de visualiser la comparaison des charges élémentaire positive et négatives (Figure 26).



Figure 25 : Composition chimique de quelques eaux minérales

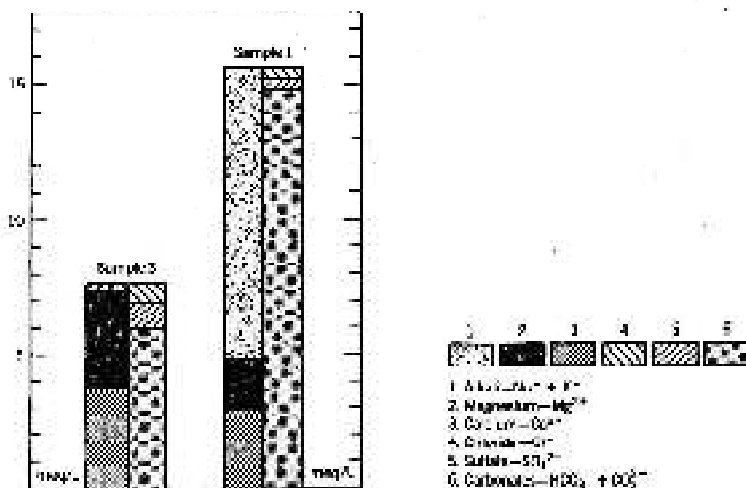


Figure 26 : Equilibre du nombre de charges positives et négatives dans une eau

Le diagramme présentant la réactivité des cations et anions en fonction du rayon cationique R et de leur charge C est appelé Diagramme de Goldschmidt (Figure 27). Plus le rapport R/C est petit, plus l'ion en question aura tendance à s'entourer de façon permanente de molécules d'eau.

- ❖ Ainsi à R/C très petit (cations 'petits et fortement chargés') S(+5), Si(+4), N(+5), C(+4), P(+5) (la valeur entre parenthèse indique le degré d'oxydation des éléments), la liaison avec les molécules d'eau est très forte. La liaison est tellement forte qu'il faut considérer 'le tout' (i.e. cation+oxygènes SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , etc.) comme un ensemble réactif. Ce sont les oxyanions. La densité de charge de cet ensemble est très faible, un contre-ion (de charge positive) aura donc une faible tendance à s'y associer. Pour les rapports R/C extrêmes (NO_3^- et SO_4^{2-}) l'anion est peu réactif et négativement chargé (tous les protons ont été expulsés) quel que soit le pH. Ce sont les anions majeurs non réactif des eaux continentales. Dès que l'on s'approche de valeurs R/C un peu plus importantes (carbonates HCO_3^- , phosphates HPO_4^{2-}) apparaît la tendance à la formation de 'polymères,' i.e. la possibilité de former des réseaux cristallins et donc de précipiter sous forme d'un solide.
- ❖ Les cations à R/C classé 'précipitants' reste sous leur forme cationique dans l'eau (FeIII, AlIII, Mn(IV)) mais ont une forte tendance à s'entourer de molécules d'eau.
- ❖ Les cations à R / C un peu plus grands, dit soluble, (Ca(II), Pb(II) Mg(II) etc.) ont moins 'besoin' de s'entourer de molécules d'eau. Ils sont donc solubles dans l'eau pure mais peuvent réagir avec d'autres anions (carbonates, sulfures etc.) et former à terme des solides précipités.
- ❖ Les cations à R/C extrêmement grand (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) sont très peu réactifs et on peut les considérer comme inerte en milieu aqueux, i.e qu'ils ont très peu d'interaction de nature chimique avec les autres éléments dissous ou solides.

En résumé, les majeurs, Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- doivent être considérés comme peu réactifs dans l'eau. HCO_3^- et HPO_4^{2-} réagissent avec les cations et sont donc peu solubles; Ca et Mg sont soluble dans l'eau pure, mais ont tendance à former des précipités insolubles avec les ions carbonates, sulfures et phosphates.

Le tableau périodique est rappelé Figure 28 et permet de resituer les éléments chimiques majeurs présents dans l'environnement.

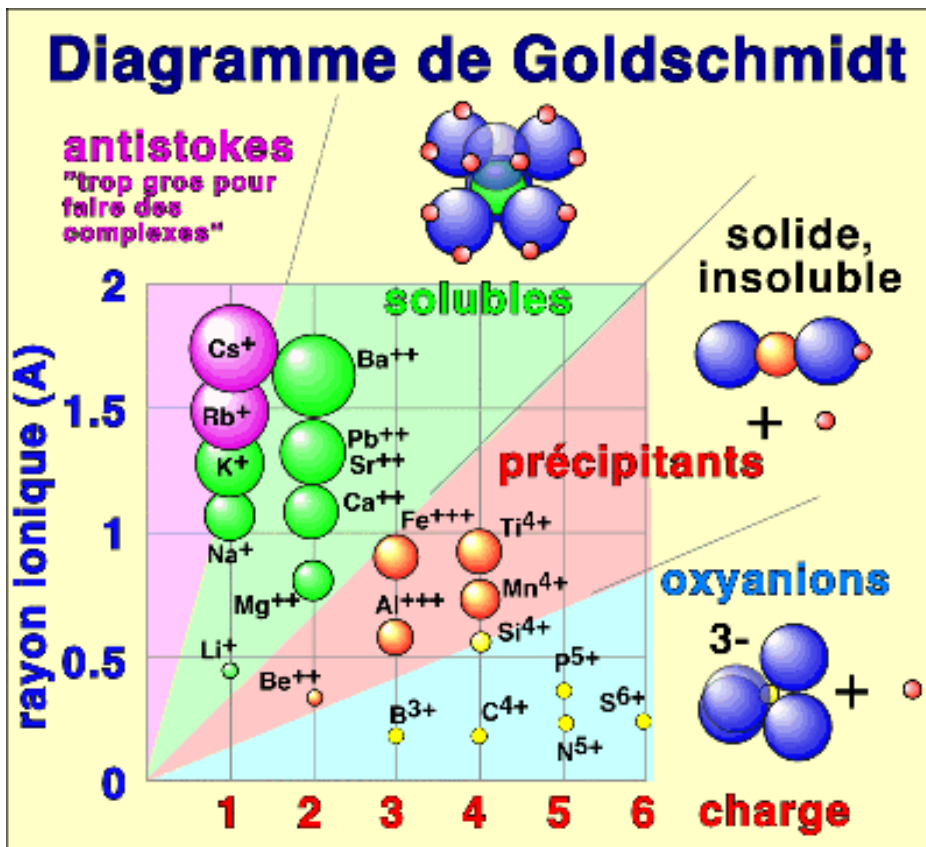


Figure 27 : Diagramme de Goldschmidt : propriétés des ions

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1,0079																	He 4,0026
2 Li 6,941	Be 9,0122											B 10,811	C 12,011	N 14,007	O 15,999	F 18,998	Ne 20,180
3 Na 22,990	Mg 24,305											Al 26,982	Si 28,086	P 30,974	S 32,065	Cl 35,453	Ar 39,948
4 K 39,098	Ca 40,078	Sc 44,956	Ti 47,88	V 50,942	Cr 51,996	Mn 54,938	Fe 55,845	Co 58,933	Ni 58,693	Cu 63,546	Zn 65,39	Ga 69,723	Ge 72,64	As 74,922	Se 78,96	Br 79,904	Kr 83,80
5 Rb 85,468	Sr 87,62	Y 88,906	Zr 91,224	Nb 92,906	Mo 95,94	(93)	Ru 101,07	Rh 102,91	Pd 106,42	Ag 107,87	Cd 112,41	In 114,82	Sn 118,71	Sb 121,76	Te 127,60	I 126,90	Xe 131,29
6 Cs 132,91	Ba 137,33	La-Lu	Hf 178,49	Ta 180,95	W 183,84	Re 186,21	Os 190,23	Ir 192,22	Pt 195,08	Au 196,97	Hg 200,59	Tl 204,38	Pb 207,2	Bi 208,98	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7 Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lr	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (277)	Mt (268)	Rg (281)	Cn (283)	Uu (285)	Uub (286)	Uut (288)	Uuq (289)	Uuq (290)	Uuq (291)	Uuo (292)
		Copyright © 1998-2005 by Eri Gosselin															
		Lanthanides															
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
		La	Ce	Pr	Nd	(145)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		138,91	140,12	140,91	144,24	(145)	150,36	151,96	157,25	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97	
		Actinides															
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	(207)	(204)	(205)	(207)	(208)	(209)	(210)	(211)	(212)	(213)	(214)	
		(227)	232,04	231,04	238,03	(207)	(204)	(205)	(207)	(208)	(209)	(210)	(211)	(212)	(213)	(214)	
		SOLIDE LIQUIDE GAZ															
		100 °C 101325 Pa															

Figure 28 : Tableau périodique des éléments chimiques

Conductivité

Le conductimètre mesure la conductance C (ou la résistance $R=1/C$) de l'eau contenue entre deux plaques métalliques de surface identiques. La conductivité (ou résistivité) exprime la conductance 'normalisée' par rapport à une cellule de dimension unique: deux plaques conductrices chacune de 1 cm^2 séparée de 1 cm.

Cette propriété est liée à la concentration et la charge des ions d'une eau, et dans une moindre mesure au type d'ions. Plus un ion est petit et plus il est chargé, plus il sera mobile et contribuera à la conductivité de la solution au-delà du simple effet de charge.

Unités: Résistivité : $[\Omega \text{ m}]$; utilisée : $[\Omega \text{ cm}]$, Conductivité $[\text{S/m}]$; utilisée : $[\mu\text{S/cm}]$

Dans la Figure 29, on arrive à distinguer les eaux thermominérales des eaux destinées à la consommation par simple mesure de la conductivité. Cet outil de maniement simple et peu coûteux permet d'obtenir rapidement et sur site des informations sur l'origine des eaux de sources, d'établir des zones de mélanges d'eaux de rivières ou souterraines

Dureté

La dureté exprime la somme des charges des cations multivalents contenus dans une eau, ce qui équivaut à la somme des majeurs Ca^{++} et Mg^{++} . Les ions Ca et Mg sont susceptibles de précipiter pour former des solides avec les carbonates pour former CaCO_3 ou MgCO_3 .

Les conséquences de la dureté sont multiples: Incrustation de chaudières, colmatage de conduites, entartrage de l'électroménager, réduction de la durée de vie de fibres et tissus.

Il existe différentes unités de mesure de la dureté. :

- 1- Unité 'chimique': somme des concentrations de Ca, Mg exprimée en mmolc/L
- 2- Unité 'géologique': Les mmolc/L de Ca+Mg sont pensés précipiter sous forme de CaCO_3 et exprimé en mg/L (notée quantité équivalente CaCO_3 précipitée)
- 3- Degré français de dureté f , ou 'titre hydrotimétrique TH': 1/10 de equiv CaCO_3 en mg/L

Exemples d'analyses d'eaux (essentiellement région Rhône-Alpe)

	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[$\mu\text{S/cm}$]	$^{\circ}\text{C}$	f	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Nom	pH	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	SiO ₂	NO ₃ ⁻	σ	T	Dureté	Residu > mg	Residu > σ	I > mg	I > σ			
Eaux potables selon critères physico-chimiques																				
Grenoble (Drac)	7.2	57	12	4.5	0.85	192	45	8.5	5	3.7	350	11	19	329	228	0.0050	0.0058			
Evian	7.2	78	24	5	1	357	10	4.5	5	3.8	440	12	29	488	286	0.0063	0.0073			
Poutran	8.3	36.5	5	0.43	<0.3	135	2.5	3	7	<0.5	207	6	11	189	135	0.0023	0.0034			
Font Morelle	7.5	15	3	1.2	<0.3	49	6	2.5	8.6	<0.5	130	7	5	85	85	0.0012	0.0021			
San Antonio	7.8	35.7	5.9	4.5	0.8	141	2.6	1.7	16.2	4.8	217	13.6	11	213	141	0.0025	0.0036			
Eaux salines et thermales																				
Salvetat	6	295	15	7	3	1030	13	3.6	80	0			80	1447		0.0165				
Arcens	6	27	36.8	412	7.2	1286	9.2	41	52	1			22	1872		0.0142				
Contrexeville	7.1	469	84	20	1.6	389	1050	10.5	4	3.4	1880	12	152	2032	1222	0.0528	0.0310			
Aix les bains	7.1	110	21	23	3.6	260	160	17	25		625	42	36	620	406	0.0113	0.0103			
Salins-Moutier	6.5	795	147	4150	69	840	1940	7370	41		20000	35	259	15352	13000	0.2871	0.3300			
Uriage	6.6	470	130	3220	78	427	2600	4100	28	<0.5	7700	27	171	11053	5005	0.2171	0.1271			
Alleverd	6.7	167	58	260	4.4	277	580	234	11		1800	15	66	1591	1170	0.0342	0.0297			

Dureté calculée selon: $[\text{Ca}^{++}]\text{mg/l} / 40.1 * 2 + [\text{Mg}^{++}]\text{mg/l} / 24.3 * 2) * 5$

Residu > mg : Residu sec calculé: somme en mg/l de tous les ions majeurs

Residu > σ : Residu sec estimé selon la conductivité: $0.65 * \sigma$ [$\mu\text{S/cm}$]

I > mg: Force ionique calculée: $I = 0.5 * \sum_i (c_i * z_i^2)$ (c=conc. du ion i en mol/l; z = sa charge; somme sur tous les ions)

I > σ : Force ionique estimée a partir de la conductivité: $I = 1.65E-5 * \sigma$ [$\mu\text{S/cm}$]

Figure 29 : Analyse d'eaux dans la région Rhône-Alpes

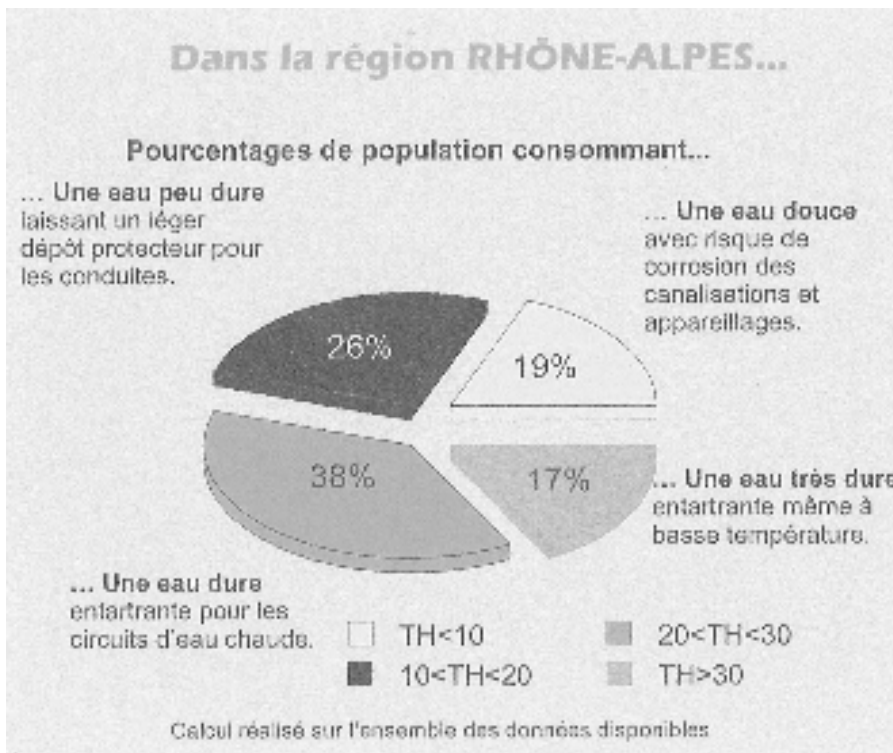


Figure 30 : Dureté des eaux en Rhône-Alpes

Propriétés acide-base des ions dans les eaux naturelles

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \quad \text{'moins log de l'activité des ions H}^+\text{'}$$

Les acides forts et bases fortes n'échangent pas de protons dans la fourchette de pH des eaux naturelles (Figure 32). Les valeurs de pK sont très faibles pour les acides forts (acide nitrique, chlorhydrique, sulfurique...), les ions associés à ces acides restent donc sous forme dissociée dans la fourchette de pH environnementaux.

Acides et Bases faibles organiques prépondérantes dans l'environnement:

$\text{R-COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{R-COO}^-$ pK ~ 2 à 5, groupes fonctionnels Carboxyles

Exemples: acide acétique CH_3COOH , oxalate HOOC-COOH , Protéines...

$-\text{OPO}_2\text{OH} \leftrightarrow -\text{OPO}_3^- + \text{H}^+$ pK ~ 5 à 7.5 groupes phosphates :

Exemples: Acide phosphorique ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$), phosphomonoester, ...

$-\text{NH}_3^+ \leftrightarrow -\text{NH}_2 + \text{H}^+$ pK ~ 8 à 10 Amines

$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ pK = 9.3 ion ammonium

Exemples: ammoniaque, Acides aminés, protéines

Les acides humiques et fulviques s'accumulent dans les sols et résultent de la décomposition de la biomasse vivante essentiellement végétale (feuille, branches...). Il s'agit de macromolécules de grandes tailles. On connaît encore mal ces polymères naturels et plusieurs modèles essaient de les représenter (Figure 33). Dans ces acides humiques et fulviques, on retrouve des groupes fonctionnels carboxyles (acides COOH , pK 3 à 4) et phénoliques (OH, pK 9 à 10) qui échangent des protons

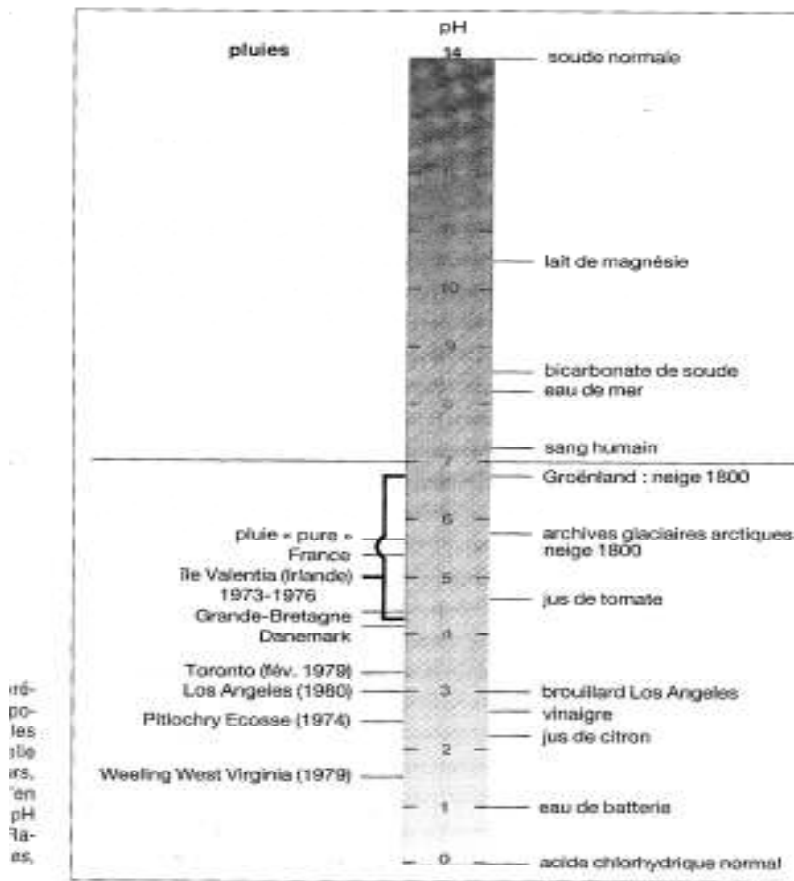


Figure 31 : pH d'eau de pluies

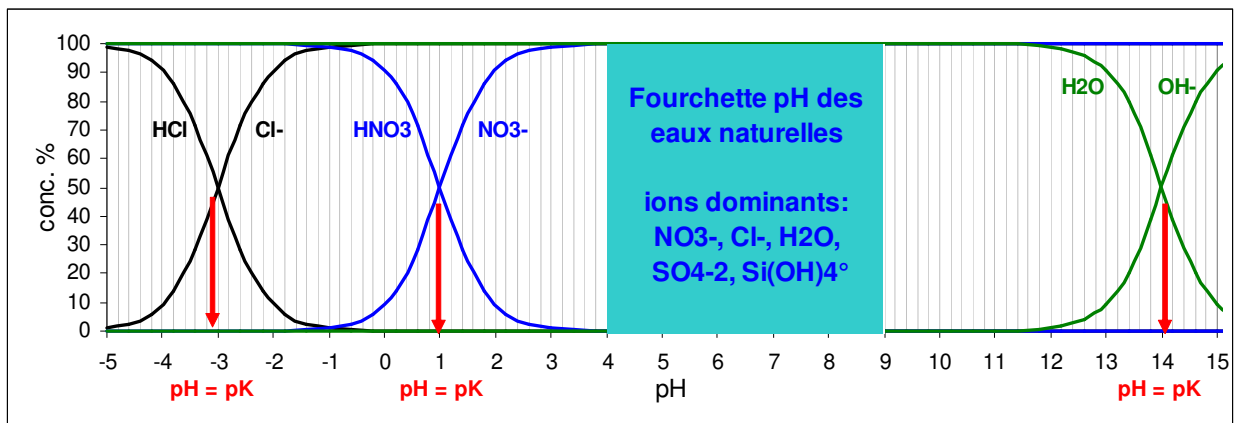


Figure 32 : Répartition des acides forts et bases fortes dans les eaux naturelles

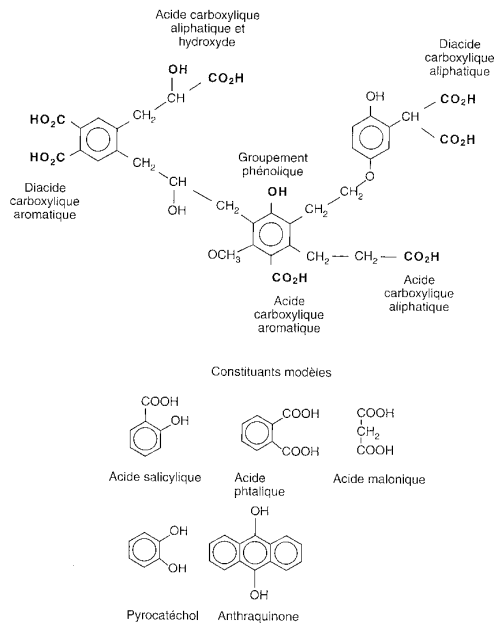
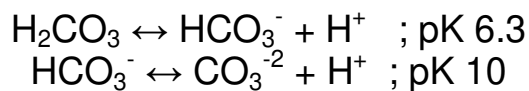


Figure 6.6 – Structures possibles pour les acides humiques et fulviques et pour les composés pouvant servir de modèles par leurs propriétés complexantes analogues. (D'après Morel, Langford *et al.* [16, 35])

Figure 33 : Structure des acides humiques et fulviques

L'ion hydrogénocarbonate

L'ion HCO_3^- (ion hydrogénocarbonate, également nommé bicarbonate) est le seul ion majeur qui a la propriété d'un acide faible. C'est donc le seul composé majeur qui réagit à l'état dissout avec les protons dans la fourchette des pH 'environnementaux' (Figure 34).



L'alcalinité exprime la capacité neutralisante d'une eau relative à l'ajout d'acides forts. Cette capacité correspond (sauf exception) à la concentration des ions HCO_3^- présents.

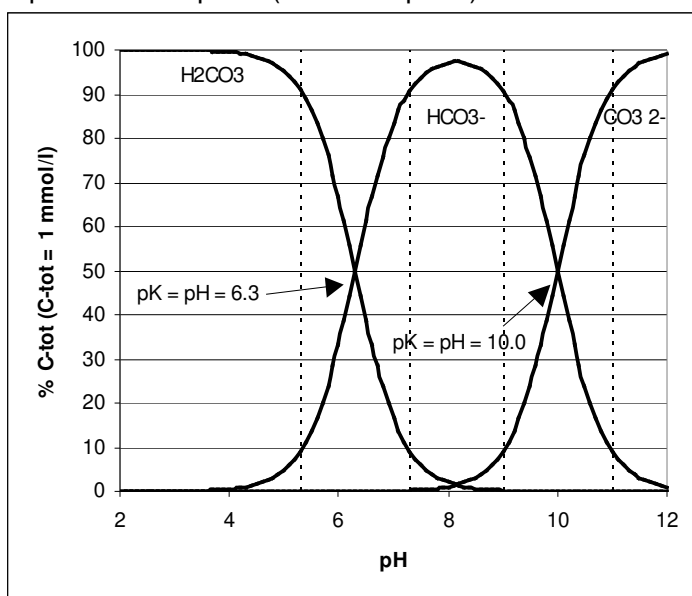


Figure 34 : Diagramme de répartition des carbonates

L'hydrolyse des Métaux

Pour les métaux, les espèces dites « libres » (Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) sont les espèces entourées uniquement de molécules d'eau. La forme libre est généralement la plus toxique (formes plus compatibles avec transporteurs membranaires), et soluble en milieu acide (Figure 35).

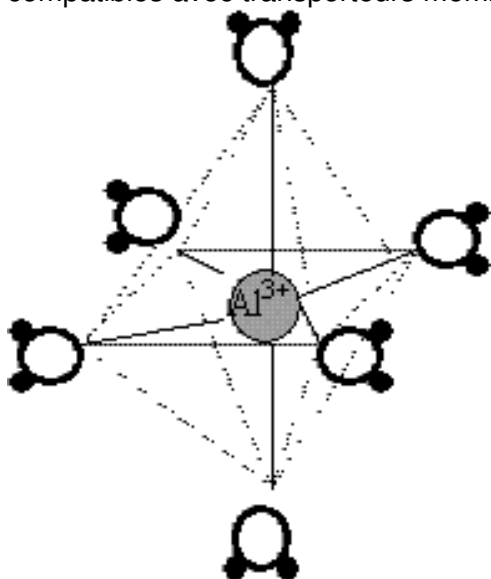


Figure 35 : Hydratation des ions libres en solution

Complexation en solution

La complexation d'espèces en solution est la formation de liens entre un cation métallique et un anion ('ligand') à caractère covalent. Le complexe stable formé reste soluble. Les ligands organiques (les acides organiques ou certaines molécules produites par l'homme) vont ainsi complexer les métaux. La Figure 36 illustre les mécanismes de complexation du Zn par une molécule d'EDTA, molécule produite par différentes activités industrielles et domestiques. Le zinc reste alors en solution mais il n'est plus libre, il peut perdre alors une partie de son caractère toxique.

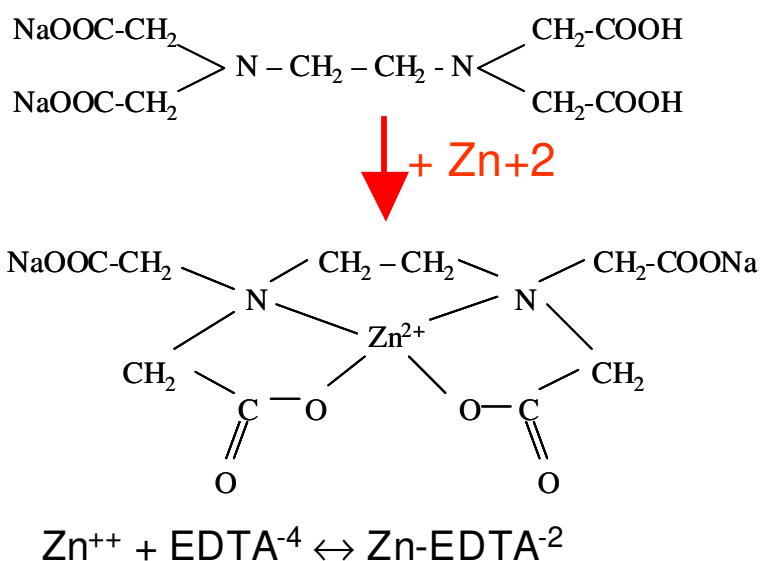


Figure 36 : Complexation du Zinc avec l'EDTA en solution

Exercice 1 :

Normes et eaux potables:

Les eaux destinées à la consommation humaine et les eaux minérales ne répondent pas aux mêmes législations. En effet on boit, cuisine, se lave etc. tous les jours avec l'eau du robinet, et on ne boit qu'occasionnellement de l'eau minérale. Parmi les eaux minérales présentées (Badoit, St. Yorre, Evian, Perrier, Contrex) lesquelles pourraient être distribuées au robinet ? Pour quelles raisons il ne vaut mieux pas consommer tous les jours les eaux minérales prohibées ? Cf. document sur les normes de potabilité (ou site web www.cieau.com).

Solubilité et minéralisation: Etudier les cations et anions dominants sur les étiquettes des bouteilles d'eau minérales en fonction de la minéralisation totale. Tendance ? Explication ?

Charge et Masse molaire des majeurs:

CATIONS

Calcium	Ca ⁺⁺	40.1 mg / mmol
Magnesium	Mg ⁺⁺	24.3
Sodium	Na ⁺	23.0
Potassium	K ⁺	39.0

ANIONS

Bicarbonate	HCO ₃ ⁻	61 (appellation correcte: Hydrogénocarbonate)
Sulfate	SO ₄ ²⁻	96
Nitrate	NO ₃ ⁻	62
Fluor	F ⁻	18
Chlorures	Cl ⁻	35.5

ESPECE NEUTRE

Acide silicique	SiO ₂ [°]	60.1 (forme aqueuse Si(OH) ₄ [°] 96.1)
-----------------	-------------------------------	--

Exercice 2 :

- 1) Pour l'eau minérale de Badoit, calculer le résidu sec théorique et le comparer aux données de la bouteille.
- 2) Vérifier que cette eau est équilibrée en charge.
- 3) Exercice facultatif: Pourquoi le résidu sec calculé ne correspond pas à celui affiché ? Peut-être que l'analyse est erronée ? Discutez, et trouvez la solution du problème...

Résidu sec (ou matière solide) en mg/l obtenu par évaporation / dessiccation de l'échantillon à 105 ou 180 °C

Exercice 3 :

Calcul de la dureté de l'eau d'Evian et de Badoit (en °f).

Est-ce que Evian et Badoit sont des eaux douces, dures, très dures ?

Exercice 4 :

Calcul du pH d'une eau de pluie.

La composition d'une eau de pluie est estimée par dissolution des composants ci-après

2.10^{-5} M HNO₃

3.10^{-5} M H₂SO₄

10^{-5} M HCl

2.10^{-5} M NH₃

Quel est le pH à l'équilibre ?

En première approximation on ne considère pas les espèces carbonatées)

Exercice 5 :

Diagramme de l'ion hypochlorite

HClO ↔ H⁺ + ClO⁻ ; pK 7.6 (HClO l'acide hypochloreux, ClO⁻ l'ion hypochlorite)

Tracer le diagramme de spéciation permettant de déterminer en fonction du pH les concentrations respectivement de HClO et ClO⁻. Il y a une concentration totale de 10 mmol/L de ions hypochloreux en solution.

- Etablir le bilan de masse de ions hypochloreux
 - > le substituer dans la réaction d'échange du proton.
 - > faire une table pH 4, 5 ... 10, et calculer les espèces HClO et ClO⁻
 - > tracer le diagramme
-

Exercice 6 :

Toxicité de l'ammoniac

Dans les recherches de toxicité sur les poissons on a déterminé que la présence de 0.1 mg de NH₃ par litre (sous forme N) durant une heure conduit à l'empoisonnement des poissons.

Quelle est la valeur de pH maximum tolérable pour une eau contenant 2 mg/L d'ions ammonium (sous forme N) jusqu'à laquelle il n'est pas observé d'empoisonnement?

$\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$, pK=9.2

Exercice 7 :

Proposez deux moyens simples et efficaces pour déloger tous les dépôts éventuels de métaux lourds (précipité et/ou adsorbé) sur de la verrerie de laboratoire.

On fait des expériences en laboratoire pour déterminer la toxicité de cuivre. On réalise que l'ajout des ligands forts d'EDTA diminue fortement la toxicité. Un chercheur propose alors d'ajouter également des ions Ca⁺⁺ en concentration similaire à l'EDTA et prétend que l'augmentation du rapport $[\text{Ca}^{++}]_{\text{tot}} / [\text{Cu}]_{\text{tot}}$ diminuera la toxicité du cuivre. Votre commentaire à ce sujet ? (Réflexion et réponse uniquement qualitative!!).

Chimie des Carbonates

Le cycle des roches carbonatées

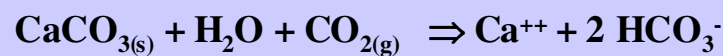
Les carbonates, qu'ils soient précipités sous forme de calcaire ou dissous dans l'eau, jouent un rôle fondamental dans le fonctionnement géochimique des roches, sédiments, sols et eaux continentales et océaniques. Il est donc important de comprendre les mécanismes principaux qui expliquent la précipitation ou la dissolution des carbonates et leur relation avec le pouvoir tampon des eaux superficielles.

La précipitation du calcaire se fait dans les fonds marins sous forme de récifs coralliens par exemple. Ces précipitations n'ont lieu qu'en eaux chaudes. En effet la Calcite (CaCO_3 solide) et la Dolomite (MgCO_3 solide) sont moins solubles dans les eaux chaudes. La précipitation est par ailleurs catalysée par les organismes. Ces dépôts marins s'accumulent à l'échelle de temps géologiques sur des épaisseurs plurikilométriques formant les 'plate-formes carbonatées' plus tard soulevées lors de la formation des massifs montagneux, par exemple lors de la formation des alpes il y a 50 millions d'années. Ces massifs montagneux s'érodent par la suite, Ca (et Mg) sont remis en solution dans les eaux superficielles. La Figure 37 rappelle les principales réactions de précipitation/dissolution de la calcite.

Précipitation (dans eaux marines chaudes)



Érosion chimique (dissolution):



Transport Ca^{++} , HCO_3^- dans rivières & eaux souterraines vers les milieux marins

Figure 37 : Cycle des carbonates

On comprend que le cycle des carbonates implique tous les réservoirs de la terre, l'atmosphère, les eaux souterraines et superficielles (dissolution des roches carbonatées) et les milieux marins (bassin de concentration par évaporation de l'eau et précipitation). La pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) est donc à l'échelle planétaire et sur le long terme fixée par ces équilibres globaux. Les actuelles variations liées à la combustion des ressources fossiles n'affectent qu'une infime partie du réservoir global du carbone. Mais les équilibres de formation et dissolution de roches carbonatées sont très lents par rapport au développement fulgurant de l'ère industrielle, et il se peut très bien que des variations de température planétaire engendre des processus non réversible...

Dans la porosité des sols, la $p\text{CO}_2$ (pression partielle du CO_2) est plus importante que dans l'atmosphère, à cause de la respiration des micro-organismes (Figure 38). Les nutriments organiques percolant vers le bas sont dégradés en consommant de l'oxygène et en produisant du CO_2 par la biomasse microbienne durant leur descente. Comme il n'y a pas de photosynthèse, il en résulte une production excédentaire de CO_2 , donc la $p\text{CO}_2$ des sols est plus élevée que celle de l'atmosphère. L'échange de cet excédent de gaz avec l'atmosphère par diffusion moléculaire fait que le gradient s'amenuise vers la surface. En profondeur la production de CO_2 chute, car les nutriments ont été consommés durant leur trajet vers la profondeur.

Valeurs de $p\text{CO}_2$ à retenir :

Atmosphère : $10^{-3.5}$ atm., sols 10^{-3} à 10^{-1} atm. Les valeurs extrêmes sont enregistrées dans les sols tropicaux.

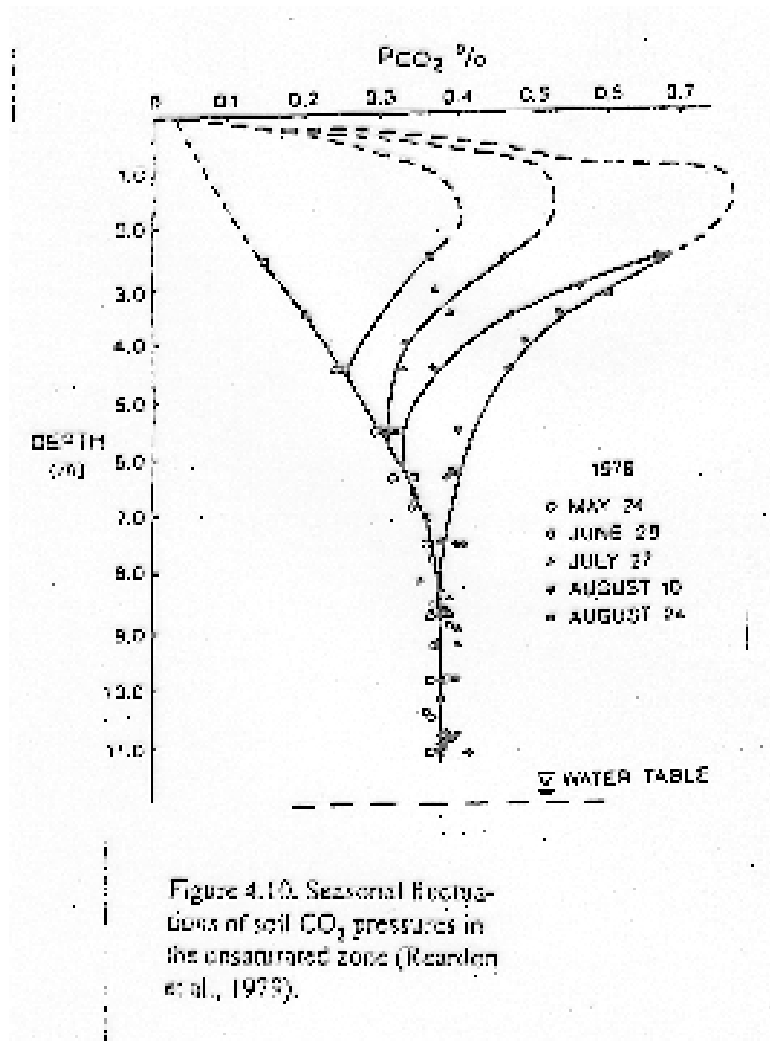
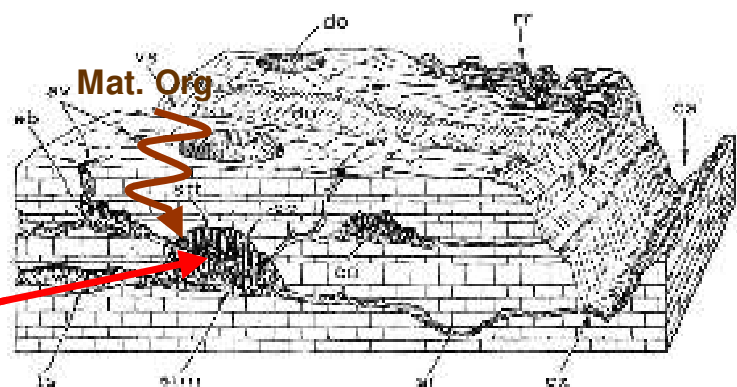
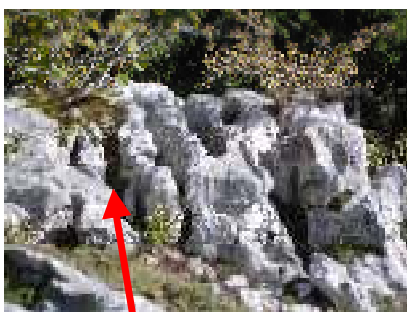


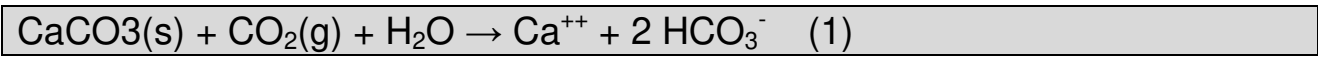
Figure 38 : Evolution de la pression partielle de CO_2 dans les sols

Principe de formation d'un karst



modèle karstique
 do : dissolving oxygen - stt : stagnant water table - c : cave - m : matrix - s : soil - a : aquifer - c2 : cave system - v : vertical flow

En surface de ces massifs calcaires, il y a équilibre entre photosynthèse et respiration, il n'y a donc pas de production excédentaire de CO₂. En profondeur, il y a exclusivement une activité de respiration donc une production excédentaire de CO₂ (g).
Le CO₂ va conduire à la dissolution de calcaire solide par la réaction ci dessous.



La dissolution a donc lieu préférentiellement dans le sous-sol des massifs calcaires.

Ces sont des milieux sensibles car l'eau s'écoule rapidement dans les failles du karst. Ces massifs n'assurent pas une bonne filtration des eaux et présentent donc un risque fort de pollution chimique et bactérienne.

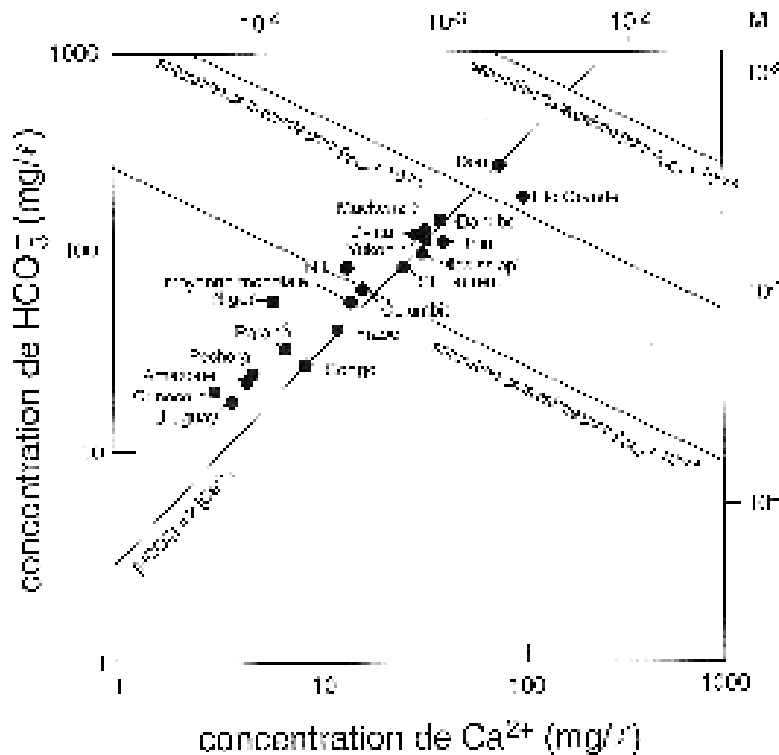
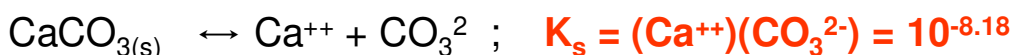


Figure 39 : Rapport entre Ca⁺⁺ et HCO₃⁻ dans les eaux naturelles

L'équation de dissolution de la Calcite (1) nous indique qu'une eau en équilibre avec le CO₂ de l'air et qui est en contact avec de la calcite, doit contenir, en unités molaires, 2 fois plus d'ion carbonates (i.e. HCO₃⁻) que de ions calcium : 2 [Ca⁺⁺] = 1 [HCO₃⁻]. Cette condition est vérifiée dans les rivières du monde (Figure 39). La respiration est plus ou moins importante dans les rivières en fonction de la température, de la dilution, de la présence de nutriments, la pCO₂ est donc différente. Mais la relation 2 [Ca⁺⁺] = 1 [HCO₃⁻] est toujours plus ou moins satisfaite. Ce qui montre que **les ions Ca⁺⁺ et CO₃²⁻ des rivières sont issus majoritairement du processus de dissolution de roche calcaïques.**

Solubilité de la Calcite



Le produit de solubilité n'est pas une constante de réaction (s dans K_s permet la différenciation).

Si le produit des activités mesurées (Ca⁺⁺)x(CO₃²⁻) dans une eau de rivière ou une eau souterraine est :

- supérieur à K_s on est en état de sur-saturation: il y aura précipitation, (incrustation),
- est égal à K_s on est à la limite de saturation: il n'y a ni dissolution, ni précipitation (équilibre),
- est inférieur à K_s on est à l'état de sous-saturation: en cas de présence de grains de Calcite, il y aura dissolution jusqu'à ce que le produit $(Ca^{++})(CO_3^{2-})$ dans la solution soit égale à K_s . La solution est dite 'agressive' du fait qu'elle dissout de la Calcite.

L'indice de saturation

On appelle 'ion activity product' $IAP = (Ca^{++})(CO_3^{2-})$ le produit d'activité constaté dans la solution.

Expression de l'état de saturation par l'Indice de saturation:

$$SI = \log (IAP / K_s)$$

Si $SI < 0$ état de sous-saturation

Si $SI = 0$ état limite de saturation

Si $SI > 0$ état de sur-saturation

Construction d'une courbe de solubilité en fonction du pH

Cette courbe permet de déterminer pour chaque valeur de pH la concentration dissoute du cation considéré lorsque l'on est à l'équilibre, c'est à dire lorsque le produit des activités des ions atteint le produit de solubilité. La Figure 40 illustre la forme de ces courbes pour les carbonates de métaux. La courbe obtenue permet de définir une zone de sur saturation pour le solide considéré et une zone de sous-saturation. Il est alors assez commode de comparer les concentrations dissoutes de certains métaux mesurés dans l'environnement à ces courbes et voir si elles sont proches de l'équilibre, c'est à dire si le solide considéré est à l'origine de ce cation dans l'eau par les mécanismes de dissolution (Figure 41).

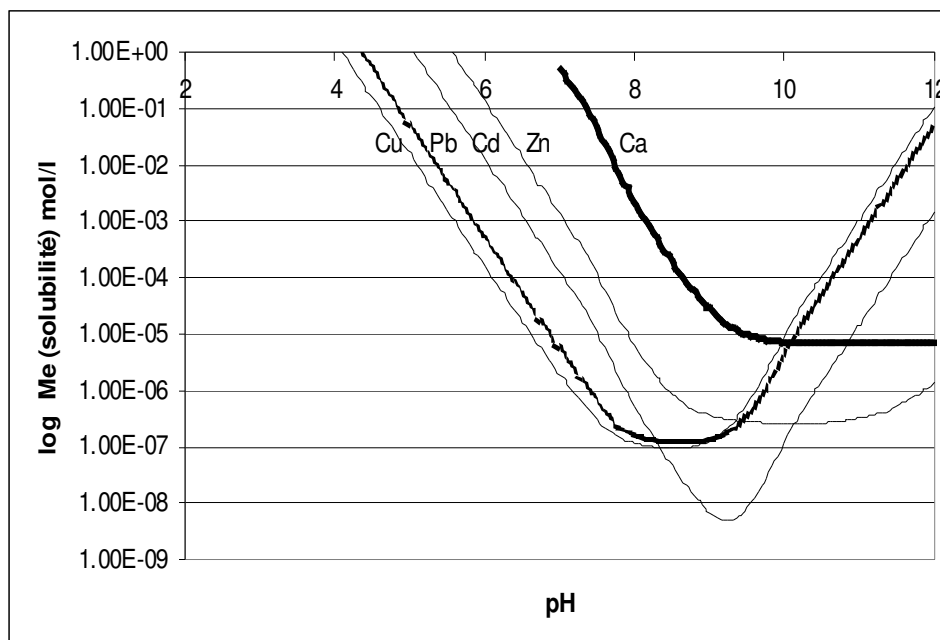


Figure 40 : solubilité des carbonates de métaux : Me représente Cu, ou Pb, Cd, Zn ou Ca

Cerussite:	$\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	$\log K_s$	-13.13
Espèces hydrolysées: $\text{PbCO}_3(\text{aq}), \text{PbOH}^+, \text{Pb}_2\text{OH}^{+3}, \text{Pb}_3(\text{OH})_4^{+2}, \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}), \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}, \text{Pb}_4(\text{OH})_4^{+4}, \text{Pb}_6(\text{OH})_8^{+4}, \text{Pb}(\text{OH})_3^-$			
CuCO₃(s):	$\text{CuCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	$\log K_s$	-9.63
Espèces hydrolysées: $\text{CuCO}_3(\text{aq}), \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{+2}, \text{CuHCO}_3^+, \text{CuOH}^+, \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}, \text{Cu}(\text{OH})_3^-, \text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}$			
Smithsonite:	$\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	$\log K_s$	-10
Espèces hydrolysées: $\text{ZnHCO}_3^+, \text{ZnOH}^+, \text{ZnCO}_3(\text{aq}), \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq}), \text{Zn}(\text{OH})_3^-, \text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$			
Otavite:	$\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	$\log K_s$	-13.74
Espèces hydrolysées: $\text{CdHCO}_3^+, \text{CdOH}^+, \text{CdCO}_3(\text{aq}), \text{Cd}_2\text{OH}^{+3}, \text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{-2}, \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq}), \text{Cd}(\text{OH})_3^-, \text{Cd}(\text{OH})_4^{-2}, \text{Cd}_4(\text{OH})_4^{+4}$			

Figure 41 : constantes de solubilité de certains carbonates de métaux

Exercice 1 :

Tracer le diagramme d'équilibre concentration des espèces carbonatées en fonction du pH, entre pH 2 et 12 - pour un plan d'eau ouvert à l'atmosphère ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ fixée).

Quelques 'aides à la décision':

- * Parmi les espèces $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{-2}$ trouver celle qui est indépendante du pH
- * Tracer la droite de cette espèce dans le diagramme
- * Puis calculer les concentrations des autres espèces et placer les courbes de concentration dans le diagramme.
- * Tracer également les espèces H^+ et OH^- pour la suite.

On utilisera les constantes suivantes:

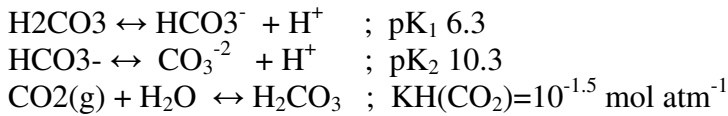
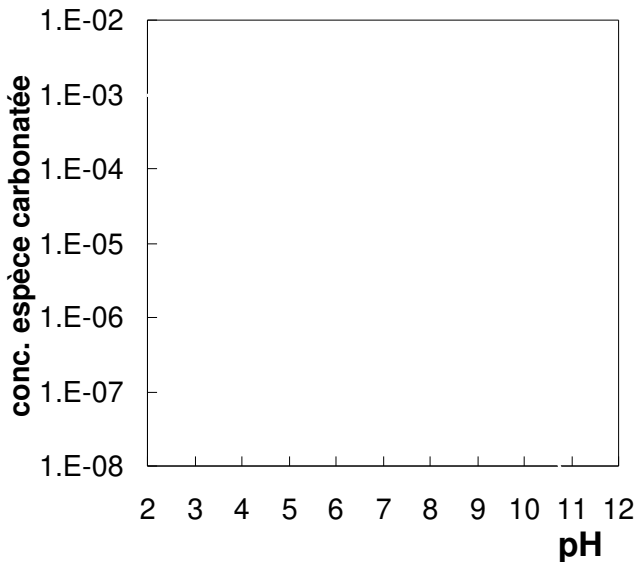


Diagramme Carbonates (ouvert)



Exercice 2

Calculer l'indice de saturation de l'eau de Badoit.
Placer la courbe de solubilité de la Calcite dans le diagramme log-log des carbonates en milieu ouvert.

Exercice 3

Déterminer à l'aide du diagramme log-log construit le pH d'équilibre et $[Ca^{++}]$ d'un mélange Calcite- CO_2 - H_2O ($pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm.).

Quel est le pH d'un lac baignant dans un milieu calcaire 'propre' ?

Interactions entre particules

Les particules dans l'environnement

Le transport des éléments chimiques dans l'environnement est souvent assuré par le transport et le mouvement des particules solides de différentes tailles (air, eau de surface, eau souterraine, ...). La Figure 42 permet de donner des ordres de grandeur des tailles des colloïdes et particules en suspension qui sont mobiles dans l'environnement avec l'eau.

Pour les dosages d'éléments chimiques dans l'eau, on filtre « classiquement » les échantillons à 0.45 μm ou 0.22 μm , et on suppose que les éléments non retenus pas le filtre sont dissous. La figure montre qu'à ce seuil de filtration on peut encore avoir des éléments colloïdaux qui ont donc des propriétés chimiques bien différentes d'éléments dissous.

Pour les mesures physico-chimiques sur des échantillons de sol ou de sédiment, on procède très souvent à un tamisage à 2 mm pour enlever les éléments les plus grossiers et homogénéiser l'échantillon. On suppose aussi que les contaminants sont plutôt concentrés dans cette fraction granulométrique.

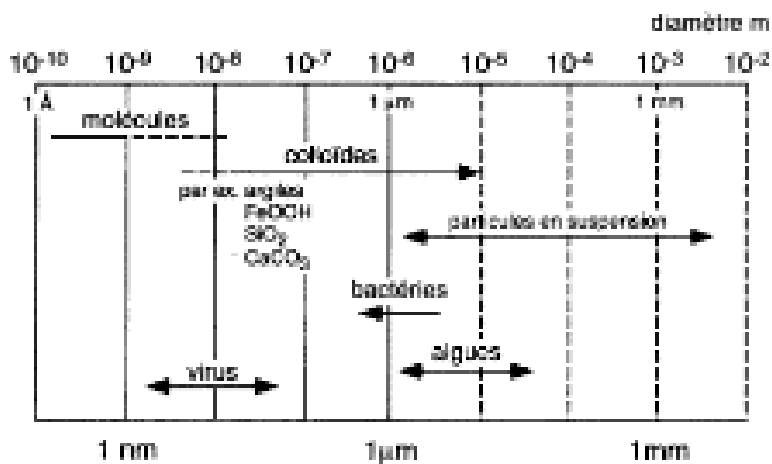


Figure 42 : Répartition de la taille des particules

Classification granulométrique des constituants des solides : sols, sédiments, déchets solides ...

On classe les particules suivant leur taille :

d = diamètre des grains

Cailloux $d > 2$ cm

Graviers 2 mm $< d < 2$ cm

Gros sables 0.2 mm $< d < 2$ mm

Sables fins 0.02 mm $< d < 0.2$ mm

Limons 2 μm $< d < 20$ μm

Argiles $d < 2$ μm

Cette classification ne dépend que de la taille des particules solides. Elle ne donne aucune information sur la nature chimique de ces dernières.

La Figure 43 illustre comment les séries de tamis de différentes tailles sont superposés afin d'obtenir une courbe granulométrique d'un échantillon de sol. Chaque fraction d'échantillon retenue dans les différents tamis est pesée afin de tracer la courbe granulométrique de l'échantillon. Quelques exemples de courbes granulométriques massiques sont donnés dans la Figure 43.

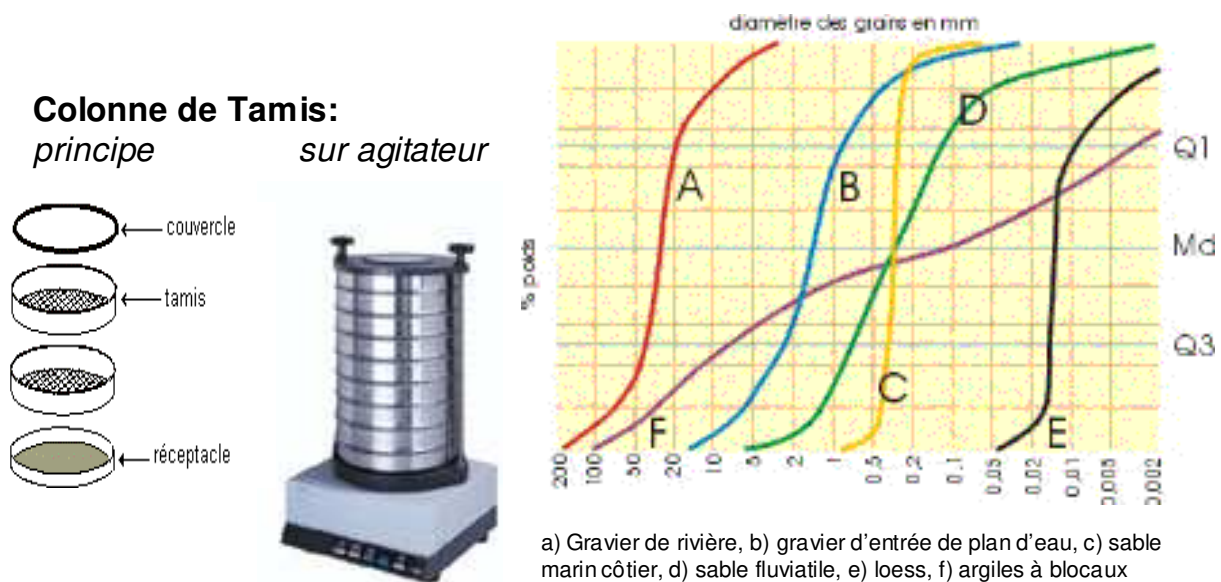


Figure 43 : Mesure de la granulométrie des particules d'un sol

Pour les particules dont la taille est inférieure à 1 mm, on peut utiliser un granulomètre laser pour évaluer la taille des particules. Cette technique est basée sur la capacité d'une particule à diffracter la lumière. La mesure de la diffraction de lumière laser est reliée à la taille de la particule par des lois de diffraction. On connaît ainsi la répartition de la taille des particules en % volumique et non massique. Un exemple de résultat de mesure sur des sédiments issus de réseau d'assainissement pluvial urbain est donné dans la Figure 44.

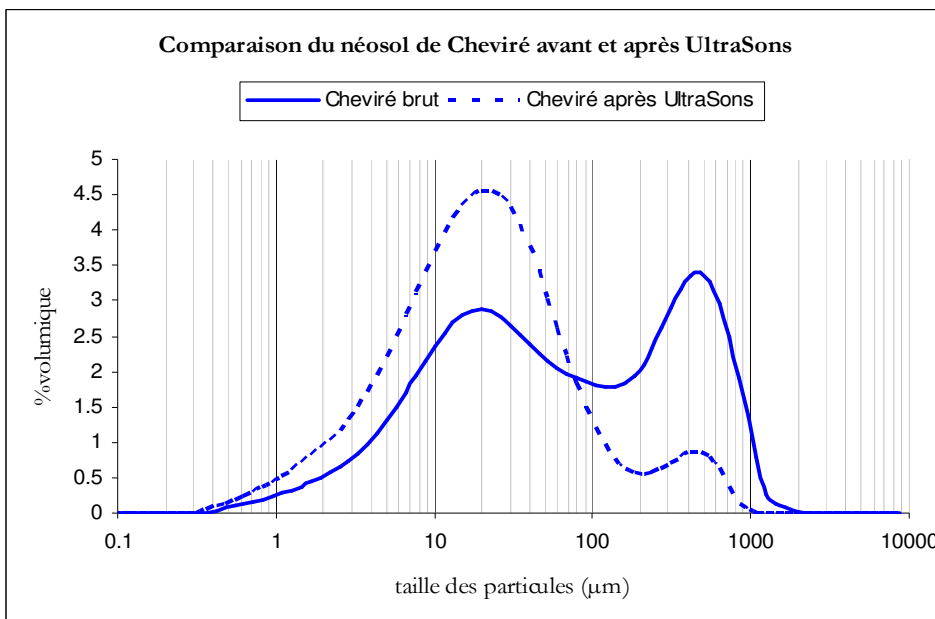


Figure 44 : caractérisation de la granulométrie fine par granulométrie LASER . sédiment urbain prélevé sur un bassin d'infiltration d'eau pluviale du pont de Cheviré à Nantes.

Sédimentation des particules

Pour séparer facilement les particules fines des particules grossières dans un sol, un déchet ou des sédiments, on utilise les techniques de sédimentation. La vitesse de chute d'une particule est définie par la loi de Stokes qui fait intervenir la taille de la particule et sa densité. On utilise souvent une masse volumique égale à 2.7 kg/m^3 pour les sols et les sédiments (cette valeur correspond à la densité des particules minérales). Si l'échantillon contient beaucoup de matière organique, sa densité est alors légèrement plus faible.

Vitesse de chute : Loi de Stokes

$$v_p = g (\rho_p - \rho_w) d^2 / (18\eta)$$

v_p vitesse de chute (ou de montée) de la particule en cm / s.

g : accélération de la pesanteur: 981 cm/s².

ρ_p = masse volumique de la particule. 'Standard' = 2.7 g / cm³.

ρ_w = masse volumique de l'eau : ~ 1 g / cm³

d = diamètre de la particule [cm]

η : viscosité dynamique de l'eau: 0.01 g cm⁻¹ s⁻¹ (à 20 °C).

Principe de la Flocculation et Coagulation

Dans l'environnement ou dans le cas de traitement d'eau usées ou industrielles, les particules de petite taille non soumises à la gravité sont nombreuses. On les appelle les colloïdes. Du fait de leur grande surface par rapport à leur volume, la connaissance de l'état chimique de leur surface est très importante et a permis le développement de nombreux procédés de traitement d'eau.

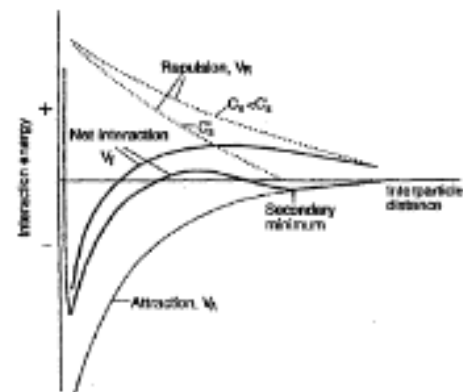
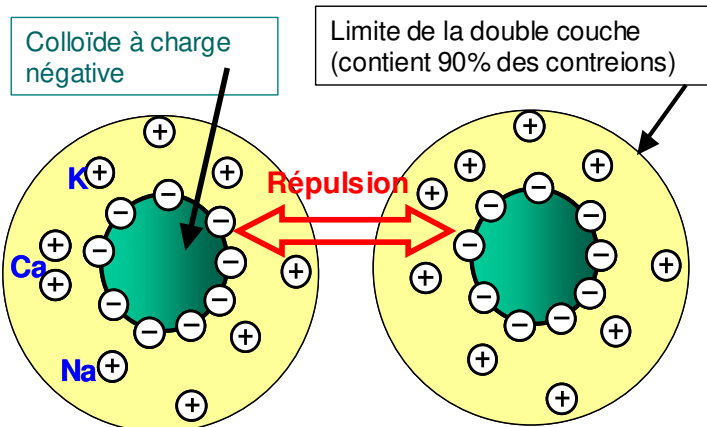
Que ce soit des colloïdes organiques (fragments de matières organique en décomposition) ou minéraux (argile, oxyde de fers...), la très grande majorité des colloïdes naturels est **chargée négativement** dans les conditions environnementales classiques. On peut représenter chaque particule colloïdale comme un solide chargé entouré d'une couche qu'on appelle double couche diffuse qui contient les contre-ions qui assurent la neutralité de la particule dans l'eau.

Forces électrostatiques: **Répulsives**

Champ d'action à **longue** distance

Forces Van-der-Waals: **Attractives**

Champ d'action à **courte** distance



Le RAPPROCHEMENT des particules permet leur coagulation. Plusieurs possibilités...

- 1) **Neutralisation des charges négatives** – adsorption spécifique de cations multivalents
- 2) **Piégeage sur précipités positivement chargés** – ajouter $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$
- 3) **Compression de la double couche** - augmenter force ionique
- 4) **Pontage des colloïdes** - ajouter des polymères naturels ou synthétiques

Pour éliminer ces colloïdes et favoriser leur décantation notamment dans les processus de traitement d'eau. Il faut faire en sorte que les colloïdes s'associent les uns aux autres on appelle cela la flocculation. Des particules de même charge se repoussent. A ces forces de répulsion s'opposent les forces attractives Van-der-Waals, mais qui diminuent en fonction de r^6 , en comparaison des forces électriques qui agissent en r^2 . Donc, si on réussit à rapprocher les particules on a une chance que les forces VdV soient prédominantes. La figure de droite ci dessus permet de situer les distances auxquelles les forces d'attraction seront supérieures aux forces de répulsion.

Pour favoriser la floculation des particules on peut soit diminuer l'épaisseur de la double couche en augmentant la salinité de la solution, soit neutraliser les charges de surface négatives en rajoutant des cations chargés positivement. La Figure 45 illustre les capacités de floculation de certains adjuvants dans des eaux chargées de colloïdes. La turbidité permet de mesurer la quantité de matière en suspension dans une eau. Une turbidité élevée traduit la présence de nombreuses particules en suspension. Après l'ajout d'un floculant, les particules en suspension s'associent et décantent, se traduisant par une diminution de la turbidité.

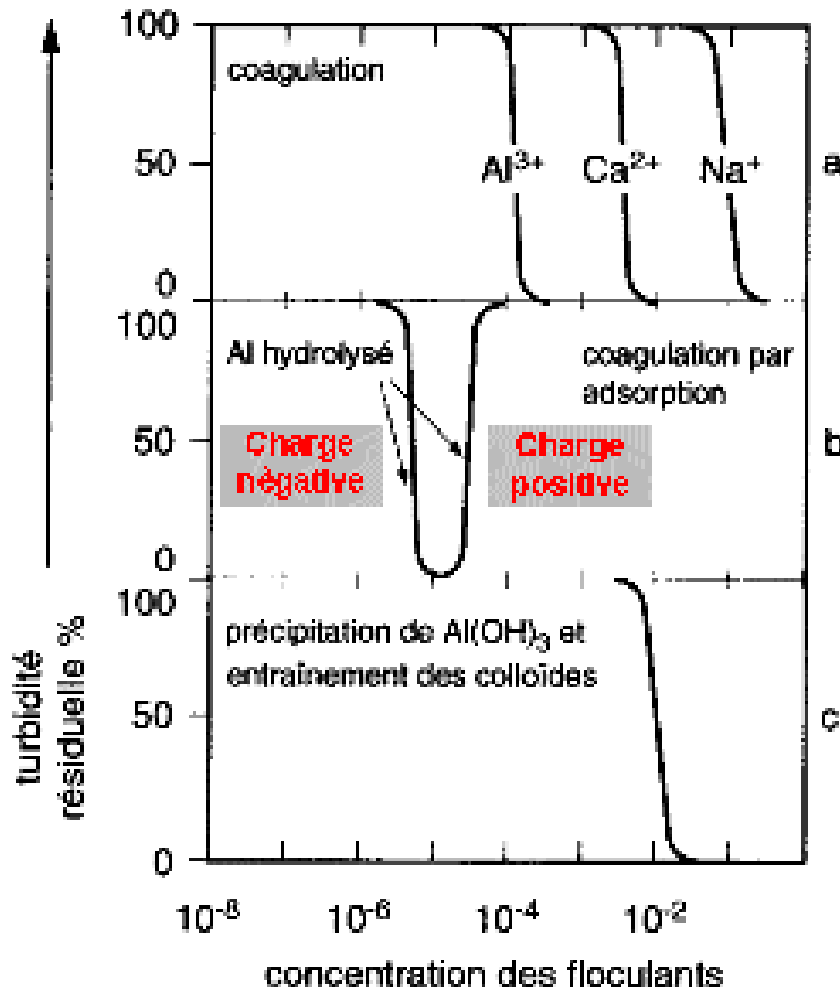


Figure 45 : Résumé des capacités de floculations de certains adjuvants chimiques. La turbidité résiduelle représente la quantité de colloïdes en suspension dans l'eau après le traitement chimique.

Exercice 1 :

Vous dimensionnez un bassin de sédimentation dans une carrière à ciel ouvert (mines d'or en milieu alluvionnaire Guyanais par exemple). Les fines sont exportées par voie aqueuse vers les rivières. Pour ne pas trop charger les rivières avec des fines vous prévoyez de faire sédimer les particules > 10 µm dans un bassin de sédimentation. Le flux des eaux chargées en particules entrant dans (et sortant du) bassin est de 0.1 m³ / s. Pour des raisons techniques la profondeur du bassin est fixée à 2 m, sa largeur est de 10 m. Dimensionnez le bassin (i.e. calculez sa longueur).

Question annexes

- Vous souhaitez éliminer les particules de 0.1 µm. Longueur du bassin ?
- Propositions d'améliorations permettant de raccourcir la longueur du bassin ?

Chimie des Interfaces

Définitions

Toute surface de solide (minéral, matière organique) est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques satisfaites DONC ils vont avoir tendance à combler ce manque en captant des atomes et/ou molécules présentes dans l'eau autour des particules solides.

Deux grands types d'interactions entre la phase solide (par ex. du sol ou des sédiments) et une phase liquide (par exemple un polluant dissous) existent:

- 1 – l'adsorption / désorption
- 2 – la dissolution / précipitation

La distinction entre les 2 processus est parfois difficile.

Les processus de précipitation/dissolution ont été abordés par l'exemple du calcaire et nous avons vu qu'en présence d'ion carbonate, certains métaux lourds comme le Pb ou le Cd pouvaient former des précipités. Le métal initialement dissous dans l'eau peut sous certaines conditions de concentration former un nouveau solide et ne plus être mobile avec l'eau.

Nous allons approfondir dans ce chapitre les mécanismes d'adsorption.

L'adsorption est un « processus » d'accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës » (Sposito, 1984). Le terme « adsorption » ne précise pas la nature de la réaction entre la substance adsorbée et le substrat

La rétention des solutés à la surface des solides

Les différents constituants solides des sols, des sédiments, des particules en suspension dans l'air ou l'eau (qui sont des éléments minéraux ou des éléments organiques) vont, via leur surface, offrir des sites d'adsorption des éléments dissous dans l'eau. Cette propriété est très importante dans le contrôle de la contamination chimique de l'environnement. (Figure 46)

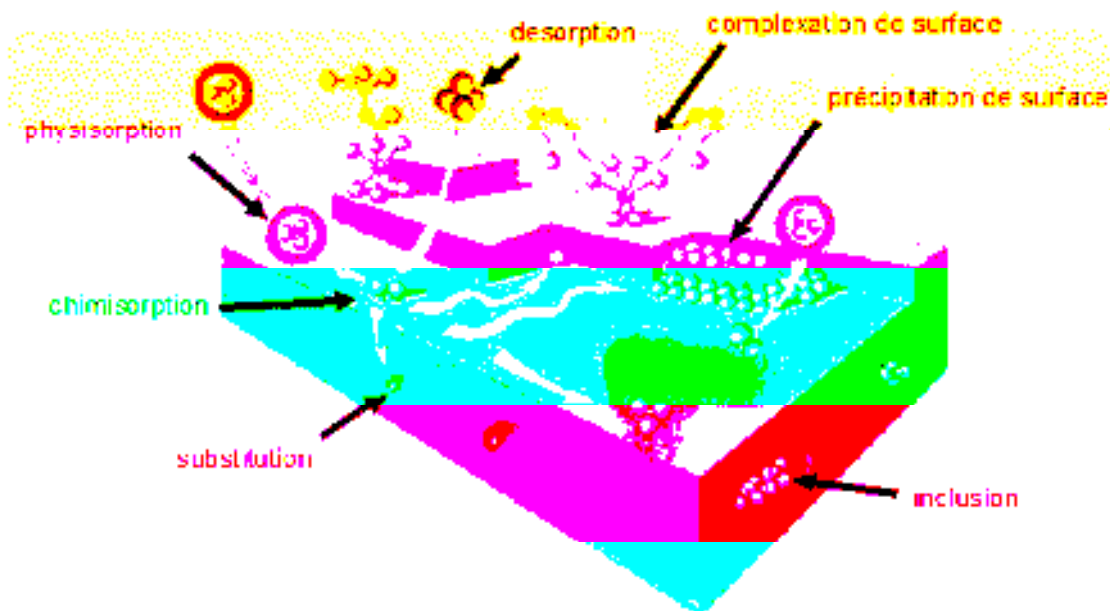


Figure 46 : Les différents modes de rétention des solutés sur une surface solide

On représente schématiquement l'adsorption des éléments dissous à la surface des solides par deux types de rétention :

* Adsorption de sphère externe : physisorption. Interactions électrostatiques. L'ion en solution garde toute sa sphère d'hydratation
 * Adsorption de sphère interne: chimisorption, liaisons covalentes entre ion – surface. Partage des oxygènes de coordination
 Des exemples de ces deux types de rétention sont donnés dans la Figure 47 pour des argiles ou de façon plus générales sur tout type de surface solide (Figure 48).

Adsorption DANS feuillets d'argiles
 Interne (spécifique) Externe (non spécifique)

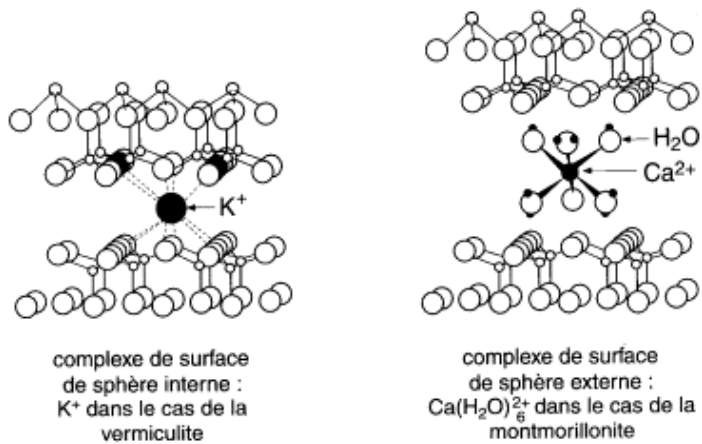


Figure 47 : Adsorption d'un cation sur un argile

Adsorption A l'INTERFACE eau-solution
 (Oxides, Organique, Argiles....)

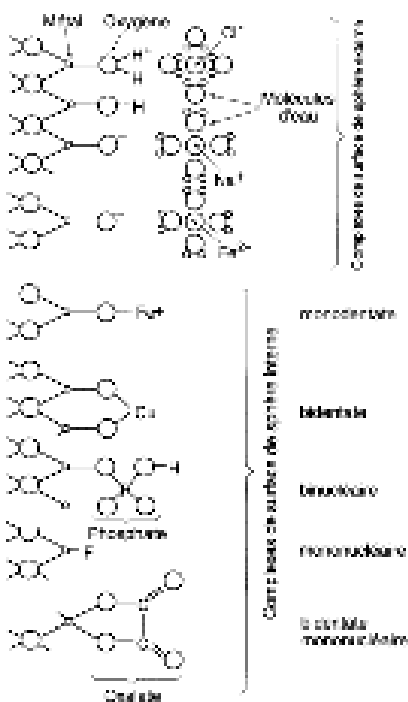
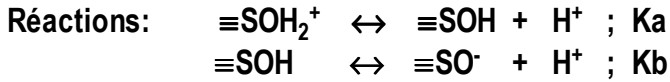
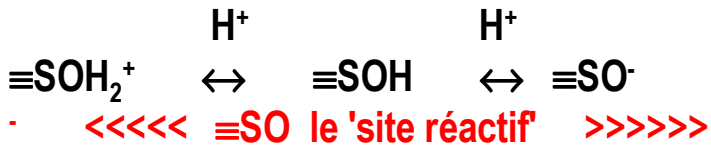


Figure 48 : adsorption à l'interface solide/liquide

Les charges des surfaces solides



Charge Q : $Q = [\text{≡SOH}_2^+] - [\text{≡SO}^-]$

Point de charge 'net' nul PZNPC : $Q = [\text{≡SOH}_2^+] - [\text{≡SO}^-] = 0$

On représente de façon conventionnelle une surface réactive comme une espèce chimique notée =S qui va pouvoir interagir chimiquement avec les éléments en solution selon des réactions chimiques équilibrées.

On peut représenter la capacité d'une surface à retenir les éléments chimiques en prenant en compte sa capacité à échanger des protons. La surface (qu'elle soit minérale ou organique) échange des protons avec la solution en fonction du pH. A pH bas ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZNPC}}$, ou PZNPC signifie en anglais « Point of Zero Net Proton Charge) la surface contient trop de protons par rapport à l'état de neutralité. La surface est donc positivement chargée. Au pH_{PZNPC} la surface est neutre, et à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$ la surface sera négativement chargée (Figure 49).

La charge se calcule en cumulant les charges adsorbées positives et négatives.

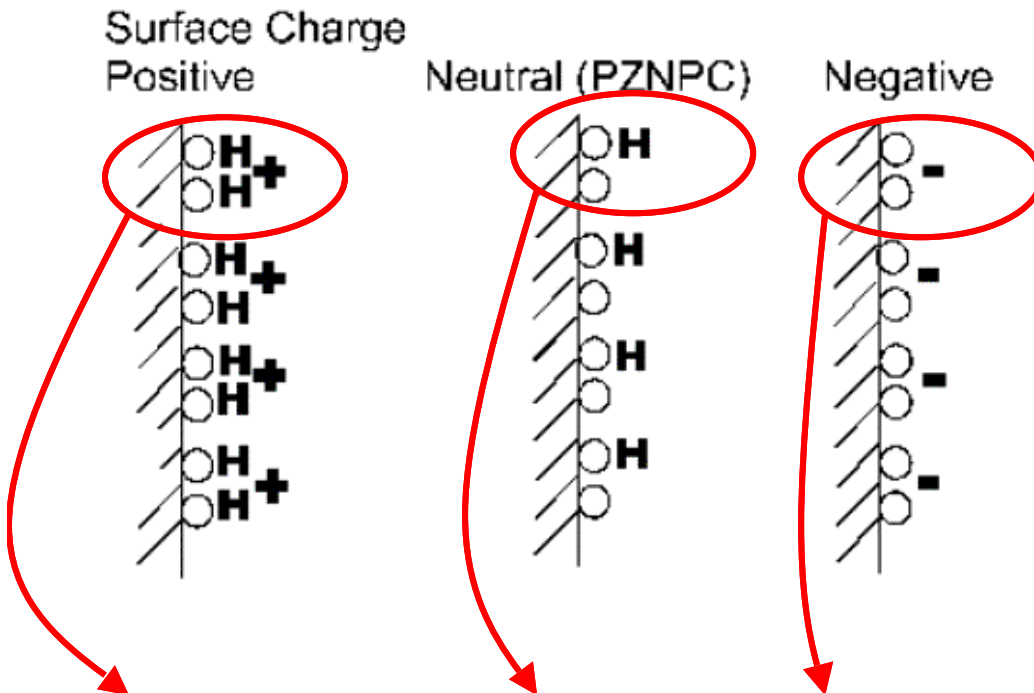


Figure 49 : Echange de protons à la surface d'un solide et propriétés acide base

La Figure 50 donne des exemples de charges de surfaces de différents minéraux naturels en fonction du pH.

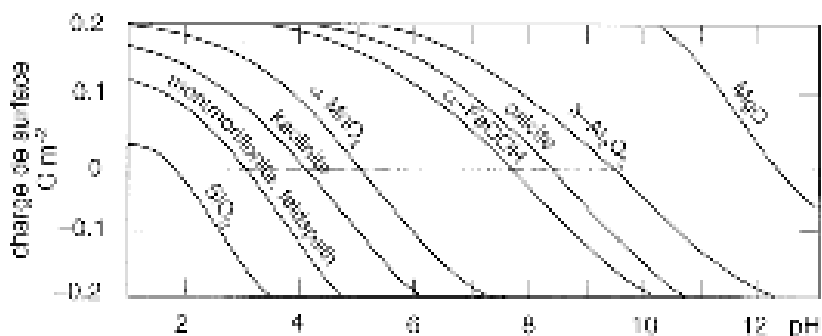


Figure 50 : Evolution de la charge de surface des minéraux en fonction du pH

Les constituants des sols et leur réactivité

Ce sont les solides ayant la surface spécifique (surface développée par unité de masse du solide) la plus grande qui sont les plus réactifs vis à vis de la rétention par adsorption des solutés. Les solides listés ci dessous contribuent aux échanges d'éléments entre l'eau interstitielle et la matrice solide.

Réactivité Importante

Argiles : Surface Spécifique (SS) ~ 20 à 1000 m²/g.

La potentialité d'échange dans l'espace interfoliaire détermine la réactivité:

- Smectites (Montmorillonite...) Echange de cations de grande taille possible, SS 1500 m² / g
- Vermiculites : Capacité d'échanges de cations selon leur tailles
- Biotite : cations interfoliaires en sphère interne
- Pyromorphite : faible réactivité; SS ~ 20 m² / g

Oxydes de manganèse : SS ~ 1500 m² / g

peu abondants dans sols, mais de très forte réactivité

- fixation de certains métaux dans l'espace interfoliaire en sphère interne ,
 - Oxydes de Mn souvent 'dilués' sous forme de microcristallites dans les sols et les roches (incrustation de ces microcristallites dans des éléments rocheux plus gros).
- Les concentrations de métaux peuvent être très élevées dans ces microcristallites.

Matière organique

peu réactive sous forme de débris

Réactivité maximale sous forme de macromolécules : Acides fulviques & humiques...présents dans les sols, les sédiments, certains déchets organiques.....

Oxydes mal cristallisés (amorphe aux rayons X) : am. FeOOH ... SS ~ 600 m²/g max.

Adsorption des anions et cations

La rétention des métaux dissous sous forme cationique sur les solides va donc dépendre du pH et de la quantité de charge négative à la surface du solide considéré. Plus le pH va augmenter, plus les protons vont être libérés dans la solution (comme tout acide faible) et les cations métalliques dissous chargés positivement seront alors mieux adsorbés à la surface du solide (Figure 51).

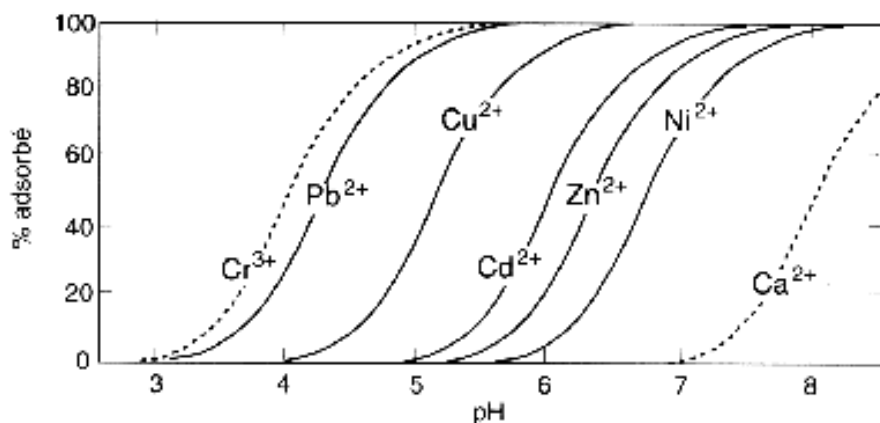


Figure 51 : Adsorption des cations métalliques sur un oxyde de fer en fonction du pH

Pour les métaux qui sont plutôt chargés négativement lorsqu'ils sont dissous dans l'eau (oxyanions), leur rétention sera au contraire meilleure à bas pH car la surface du solide est plutôt positive du fait de la présence des protons retenus à la surface (Figure 52).

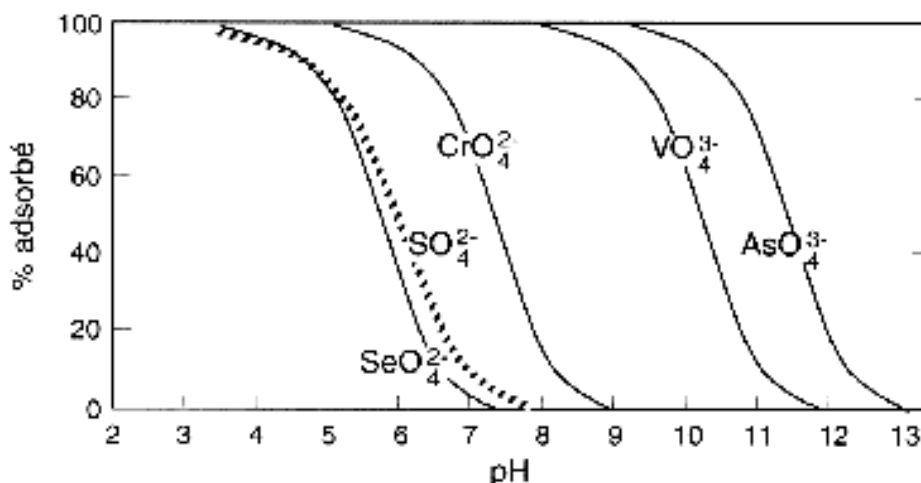


Figure 52 : Adsorption des anions sur un oxyde de fer en fonction du pH

Les isothermes d'adsorption

L'adsorption des éléments dissous sur des surfaces solides peut être traduite par des mécanismes chimiques déterminés par des équations d'équilibre entre l'élément dissous et les sites de surface qui sont susceptibles d'adsorber cet élément.

On définit $Stot = A + SA$ la concentration totale de sites disponibles à la surface du solide qui se divise en site non occupé (S) et occupé (SA) par le composant A, on a également $Atot = A + SA$ la concentration totale du composant A qui se compose des ions libre en solution (A) et des ions adsorbés (SA) à la surface. On réunit ces termes en deux équations non redondantes qui expriment respectivement l'équilibre chimique (avec K_L en tant que constante d'équilibre) et le bilan de masse de S (Figure 53). Le diagramme de Langmuir représente la concentration dissoute en abscisse, et la concentration adsorbée en ordonnée d'un ion. A taux de couverture faible, chaque ion 'voit' la même surface exempte d'ions et réagit indépendamment de la présence des autres ions. En diagramme log-log la pente sera alors toujours unitaire, le placement de la pente indique l'affinité de l'ion pour les sites de surface (Figure 54). A couverture de site significativement élevée on observe un fléchissement de la courbe qui correspond à la saturation des sites. Le modèle de Langmuir prévoit en effet que chaque site de surface ne peut recevoir qu'un seul ion. Les isothermes Langmuir doivent être obtenus à pH constant, car cette variable n'est pas prise en compte dans ce modèle simple.

En supposant que l'adsorption que l'on souhaite quantifier suit les hypothèses liées au calcul précédent, on peut utiliser des résultats expérimentaux reliant la concentration libre à la concentration adsorbée pour déterminer les caractéristiques de la surface et de l'adsorption. L'isotherme de Langmuir permet de déterminer expérimentalement la concentration totale de sites accepteurs de la substance adsorbées. Toutefois, des processus du genre coagulation, précipitation en solution etc. peuvent intervenir à des concentrations élevées, ce qui nécessite une observation attentive de l'expérience considérée.

1. Réaction entre l'ion A dissout et le site de surface = S selon $\equiv S + A \leftrightarrow \equiv SA$; K_L donc $K_L = [\equiv SA] / ([\equiv S] [A])$
 2. Saturation des sites de surface $[\equiv S]_{Tot} = [\equiv S] + [\equiv SA]$
- >> Substitution de A: $[\equiv SA] = [\equiv S_{Tot}] K_L [A] / (1 + K_L [A])$
 >> Un seul ion A par site S, nombre fini de sites

Figure 53 : équation décrivant l'adsorption d'un composé chimique A dissout sur une surface =S. Chaque site de surface ne peut recevoir qu'un seul ion.

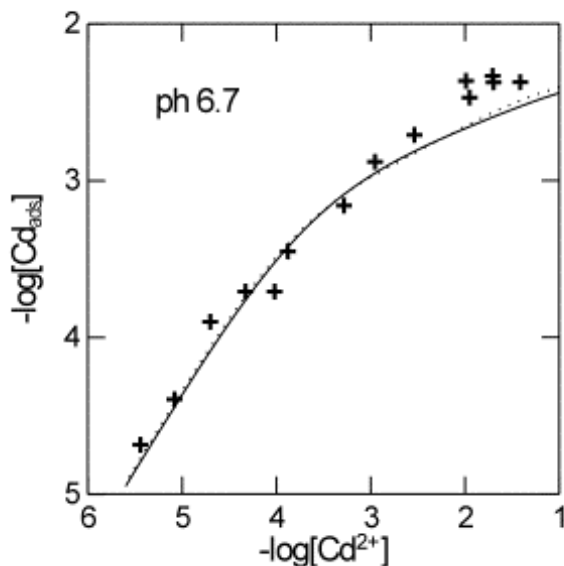


Figure 54 : Isotherme d'adsorption du Cd²⁺ sur un oxyde de fer

Définition du coefficient de partage

Les isothermes de langmuir sont utilisables sur des solides dont on connaît les propriétés. Dans le cas d'échantillons réels de sols ou de sédiments, ils contiennent un mélange de constituants solides pouvant retenir les polluants (argiles, oxydes, matière organique...). On va donc tracer la même courbe que précédemment en faisant des expériences de rétention sur le sol étudié du polluant considéré. **Le coefficient qui relie la quantité de polluant dans la solution à la quantité de polluant retenu sur le solide est appelé Kd ou coefficient de partition.**

Il est très largement utilisé dans les études de risques de mobilité de polluant dans les sols.

Attention il ne faut pas vouloir dans ce cas relier le Kd à une constante K_L de langmuir par exemple car ici le Kd peut représenter plusieurs types d'interactions chimiques.

$K_d = C_s / C_d$ (unités des données fournis par les laboratoires d'analyse)

C_s [mg / kg] : mg du composant fixé par kg de matière sèche.

C_d [mg / L] : mg du composant dissout par litre de solution

K_d [L / kg] est le coefficient de distribution solide / solution.

Exercice 1

Une isotherme d'adsorption du phosphate sur la kaolinite (10g de kaolinite par litre) à pH 4.4 donne à l'équilibre les résultats suivants (T=25°C)

Phosphate total initial en μm	Phosphate en solution à l'équilibre en μm
182	115
143	80
113	55
91	40
68	25
47	13
37	10
23.3	6.3
17.5	4.5

Tracer l'isotherme d'adsorption et dire si elle suit la loi de Langmuir et pourquoi.

La kaolinite a une surface de $10\text{m}^2/\text{g}$, combien de sites de surface peuvent potentiellement adsorber le phosphate par nm^2 , est-ce une valeur physiquement plausible.

Exercice 2

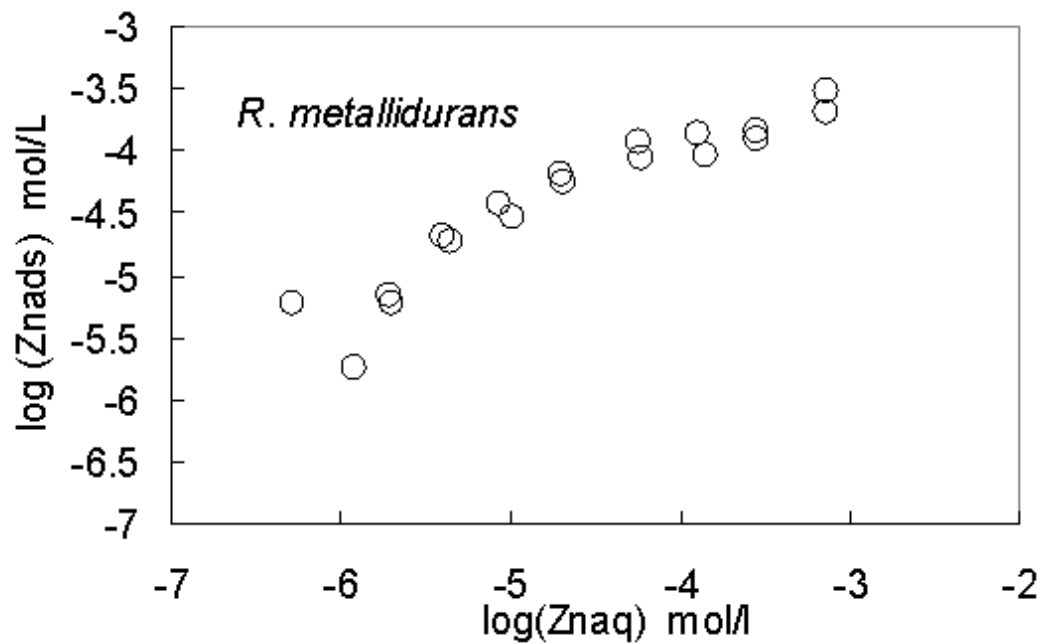
Isotherme expérimentale de 'Ralstonia metallidurans CH34' à pH 5.8 (bactérie résistante aux métaux lourds). Les doublons d'analyse sont montrés.

a) Constante K_L ?

b) $[\equiv\text{Stot}]$ mol/L ? .

c) Interprétation du fléchissement vers le haut à Zn_{aq} max. ?

d) Concentration de bactéries est de 0.1 g /L en poids sec, 1 g sec contient 10^{12} cellules bactériennes. Une bactérie individuelle ressemble à une sphère de 1 μm de diamètre. Densité de sites (en sites / nm^2) ? Votre opinion ?



Isotherme d'adsorption du Zinc sur une suspension bactérienne.

Exercice 3

On souhaite savoir si les flocs bactériens (agrégats de bactéries et de matière organique) qui se forment dans les bassins de traitement des eaux des stations d'épuration sont capables d'adsorber les métaux dissous dans les eaux usées. On fait subir à ces flocs des ultra sons. La figure suivante donne l'évolution de la surface spécifique de ces flocs (m² par g de solide en suspension) en fonction de l'énergie des ultra sons appliquée.

-Expliquer et commenter la figure obtenue.

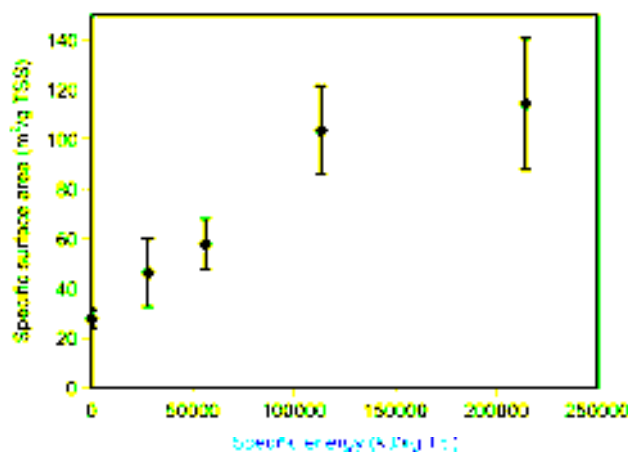
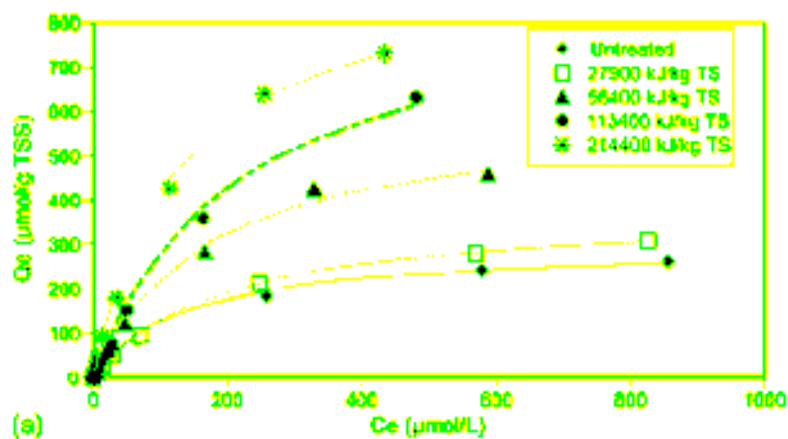


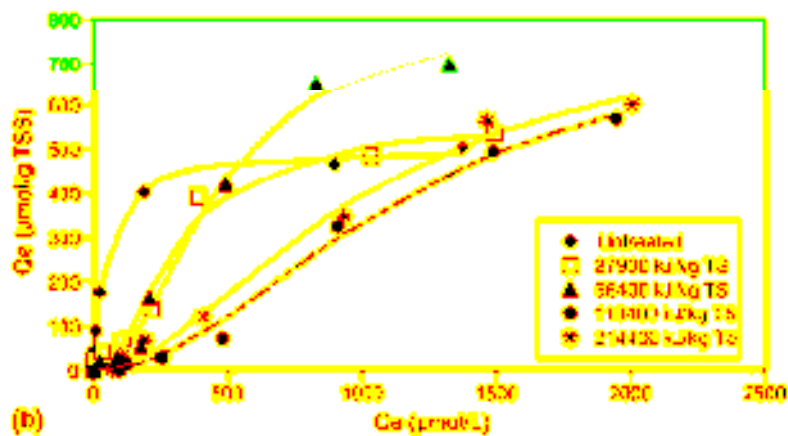
Fig. 1. Specific surface area increase with specific energy. The error bars represent the standard deviation calculated from the linear regression performed using the linearized Langmuir model. Seven points corresponding to seven different β concentrations were used for each value calculation.

On étudie ensuite la capacité d'adsorption du Cu et du Cd dissous sur ces flocs. La figure suivante donne les isothermes d'adsorption de ces métaux sur les flocs bactériens en fonction de l'énergie appliquée. On constate également une augmentation de la quantité de matière organique dissoute dans l'eau en augmentant l'énergie des ultra sons.

-Expliquer les tendances des courbes obtenues pour les deux métaux



(a)



(b)

Fig. 4. Sorption isotherms for different specific energies obtained from one representative set of measurements, (a) Cd(II), (b) Cu(II). Data points represent the experimental results and curves represent the theoretical values obtained from the Langmuir model (cadmium) or sigmoidal Langmuir model (copper).

TRANSFERT des POLLUANTS DANS LES SOLS

Les milieux poreux

Un milieu poreux granulaire (i.e. non consolidé) de type sol, sédiment, déchet solide est un milieu triphasique comportant (Figure 55):

- **Une phase solide : (masse M_s , volume V_s)** la phase solide peut être séparée en deux sous catégories :
 - La phase minérale (essentiellement sous forme de grains) : Quartz, Silice (sable), Argile, Calcaire, oxydes métalliques.
 - La phase organique (MO), surtout importante en surface (1 à 5%) : MO vivante (bactéries, protozoaires, champignons, verres de terre) et MO morte (cf. matrice extracellulaire des biofilms constituée d'exopolysaccharides, d'ADN extracellulaire, de protéines et d'acides gras, acides humiques fulviques)
- **Une phase liquide : (M_e , V_e)** l'eau de lessivage du sol.
- **Une phase gazeuse : (volume V_a , masse $M_a \ll M_w$ et M_s),** l'air, enrichi en $CO_{2(g)}$

La porosité n rend compte du rapport volume des vides sur le volume total, elle est comprise entre 0 et 1. Pour $n=0$ on a un solide et pour $n=1$ on a de l'air. En général pour un sol, $0,3 \leq n \leq 0,6$.

La masse volumique sèche (ρ_d , d pour dry) est inférieure à la masse volumique du solide (ρ_s), puisque le solide n'occupe pas tout le volume.

θ la teneur en eau volumique est un paramètre caractérisant la teneur en eau du poreux, on l'utilise également « normé » en divisant la teneur en eau par le volume de la porosité, on parle alors de l'indice de saturation s du sol ($0 \leq s \leq 1$). Plus la proportion d'eau est importante, plus la saturation du milieu augmente. Les vides interstitiels entre les grains sont appelés **pores**. Un milieu poreux saturé en eau ne comporte plus de volume de vides : ils ont tous été remplis par le liquide. On parle alors d'**aquifère**. On y trouve très peu de MO, pratiquement pas d'activité biologique. Les nappes phréatiques sont des aquifères.

Volume des vides : $V_v = V_e + V_a$

Teneur en eau volumique : $\theta = V_e / V$

Masse volumique sèche : $\rho_d = M_s / V$

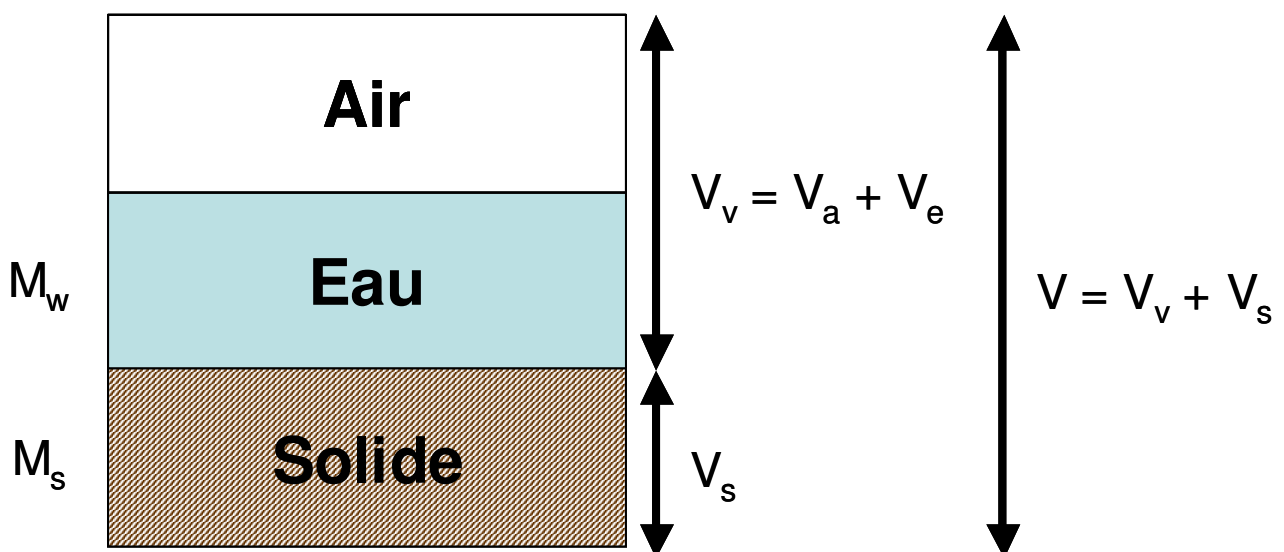


Figure 55 : Composition d'un milieu poreux

Construction de l'Equation de Convection Dispersion sous sa forme simple

Afin de comprendre comment les éléments dissous dans l'eau qui percole à travers le sol sont transportés, il est important de décrire les différents mécanismes mis en jeu dans le milieu poreux qu'est le sol.

Avant de présenter l'équation de convection dispersion (ECD), il convient de rappeler ce qu'est le transport convectif (aussi nommé advection) et le transport diffusif.

Transport convectif pur : c'est typiquement la loi de conservation de masse que l'on retrouve en mécanique des fluides.

Pour un soluté transporté par convection pure (advection) dans un fluide de vitesse v , C est la concentration du soluté (élément chimique en solution) .(Figure 56)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

Figure 56 : Equation du Transport convectif

Diffusion : Loi de Fick :

La diffusion est un processus de transport bien différent de la convection. En effet, dans le phénomène convectif, le soluté est transporté par le fluide en mouvement, tandis que lors de la diffusion, la matrice fluide (solvant) dans lequel se trouve le soluté est immobile, c'est les particules de soluté qui se mettent en mouvement, principalement grâce au mouvement brownien. La diffusion est un phénomène irréversible tendant à l'homogénéisation des concentrations en soluté dans un fluide immobile. La diffusion est décrite par la loi de Fick : $J_{diff} = -D_0 * grad(C)$ avec J flux diffusif de particules, D_0 coefficient de diffusion dans l'eau pure et C concentration du soluté.

Des exemples de diffusion de particules : un morceau de sucre qui se décompose au fond d'un verre d'eau, un sachet de thé qui diffuse dans une tasse, etc.

Dans un milieu poreux, la diffusion a lieu lors du transport de soluté dans la phase liquide, mais à ce phénomène de diffusion s'ajoute la **dispersion mécanique** créée par les différents chemins que peut prendre l'eau à travers le poreux.

Dans un milieu poreux on parle de phénomène de **dispersion** et non de diffusion.

Dispersion = diffusion moléculaire + dispersion mécanique (Figure 57).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

D_0 , coefficient de diffusion

Figure 57 : Equation de diffusion

Transfert par convection et dispersion dans un poreux :

Dans un milieu poreux, un soluté peut être transporté simultanément par dispersion et convection. La concentration du soluté dans le milieu est alors régie par l'équation différentielle de convection dispersion (ECD).

Dans l'ECD on reconnaît le terme du à la dispersion (en $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$) et celui du à la convection ($-v \frac{\partial C}{\partial z}$) (Figure 58).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

Figure 58 : Equation de convection dispersion

Transfert d'un polluant réactif

Pour le transfert d'un polluant réactif ne va pas suivre uniquement le mouvement de l'eau mais aussi interagir avec les constituants du sol (ou sédiment ou déchet) par adsorption, l'équation du transport s'écrit alors comme suit :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z}$$

C : concentration dans la phase mobile, (mol.l⁻¹) ou (g.l⁻¹)

C_s : concentration du polluant dans la phase solide (mol/g de sol sec)

θ : teneur en eau volumique dans la région d'eau mobile, (cm³.cm⁻³)

D : coefficient de dispersion (cm².s⁻¹)

v : vitesse de pore, (cm.s⁻¹) où q est la vitesse de Darcy (cm.s⁻¹) et v = q/θ

ρ_d : masse volumique du sol sec

Le cas le plus simple est celui de l'adsorption linéaire, sans saturation, avec le K_d=[C_s]/[C]. On retrouve ici le coefficient de partition défini dans la chapitre sur l'adsorption des solutés sur les surfaces solides.

On introduit alors le **facteur de retard R**

Cas d'adsorption linéaire : K_d = [C_s]/[C] :

$$(1 + \rho_d K_d / \theta) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$(1 + \rho_d K_d / \theta) = R \text{ facteur de retard}$$

Figure 59 : Equation de transfert d'un soluté réactif en cas d'adsorption linéaire sur le sol

R va être un paramètre « facile » à déterminer expérimentalement, si on a un bon traceur, c'est à dire si on peut comparer la mobilité du polluant à celui d'un élément dissous dans l'eau mais n'interagissant pas avec le sol.

Pour décrire le transfert de polluant ou de soluté dans les sols, différents types de graphe existent :

- C(x) à t fixé : c'est le profil de concentration dans la colonne. Différents profils sont présenté dans la Figure 60 pour voir l'influence de la convection, la dispersion, l'adsorption et les transformations sur le transfert d'un soluté en milieu poreux.

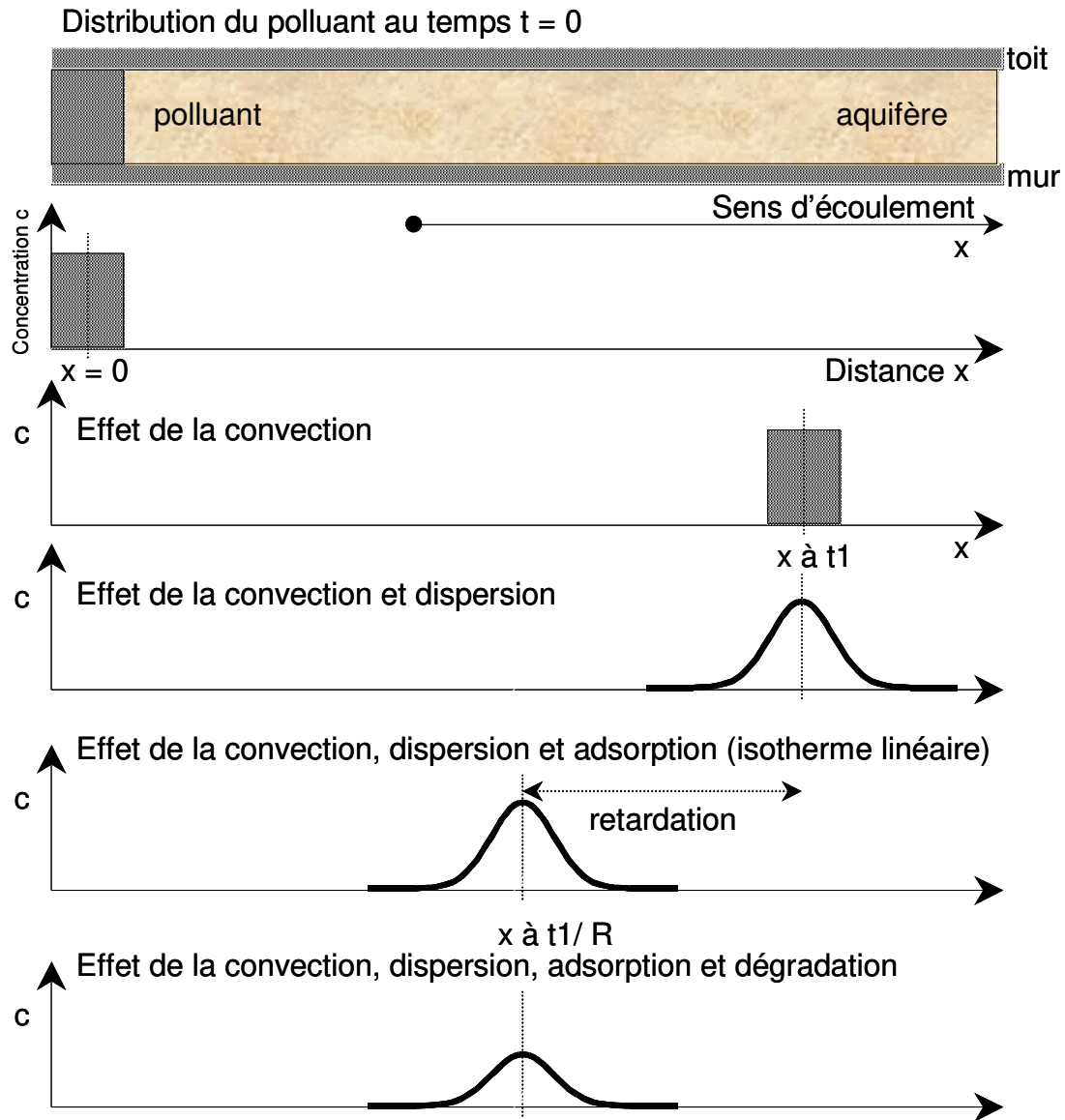
Convection : on a une simple translation des concentrations dans l'espace

Dispersion : on observe un étalement du profil des concentrations.

Adsorption : retarde la vitesse de transfert : il faut laissé le temps au soluté de réagir sur le sol avant de continué. Le bilan de masse reste inchangé pour les trois premiers cas.

Dans le dernier cas, on a **perte d'une partie du soluté** par transformation chimique ou biologique. On peut aussi avoir perte par processus physique (évaporation par exemple). On peut aussi avoir une création du composé suivi dans le sol (liquéfaction, production par métabolisme bactérien). On joue lors de la modélisation sur les termes sources ou puits.

- $C(t)$ à x fixé : c'est une courbe d'éluion (ou de percée), par exemple, on fait des courbes de percée en mesurant $C(t)$ en sortie de colonne (Figure 62).



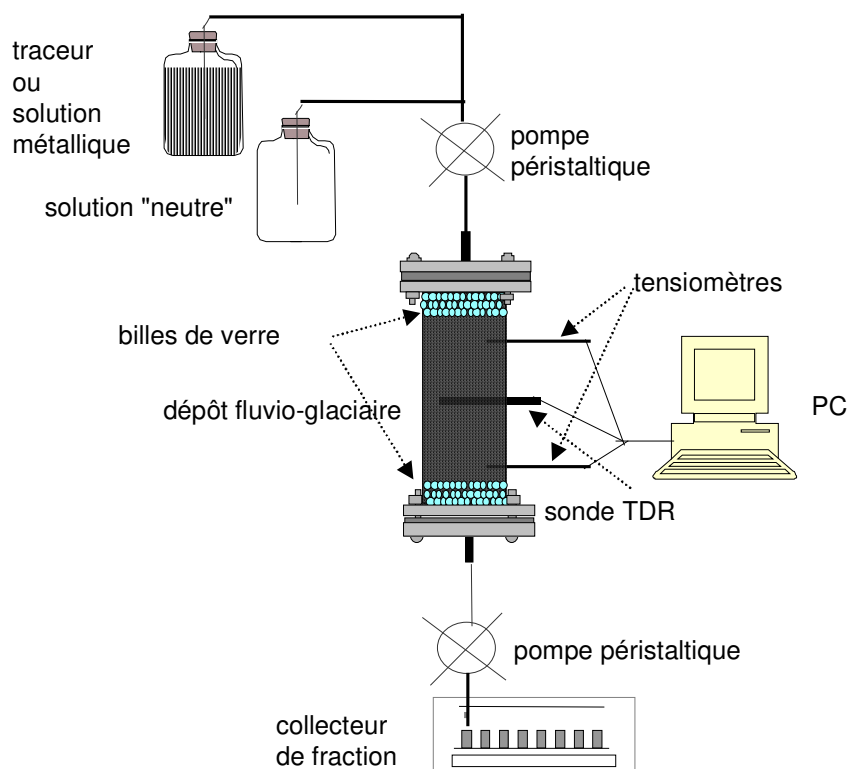


Figure 61 : Montage expérimental pour le suivi du transfert de soluté dans un sol ou un milieu poreux (Février, 2001)

La Figure 61 illustre les dispositifs expérimentaux classiquement utilisés au laboratoire pour évaluer la mobilité et le transfert de polluant en colonne. Une carotte de sol est introduite dans la colonne et représente une certaine épaisseur du sol à étudier. On fait alors passer dans la colonne des solutions contenant soit des « traceurs » soit des contaminants. On pourra alors connaître le trajet de l'eau dans le sol avec le traceur, et les capacités du sol à retarder ou retenir définitivement le polluant. Ces dispositifs, normalisés sont très largement utilisés dans la communauté scientifique et dans les bureaux d'études. De nombreuses données sont maintenant disponibles grâce à ce type d'études.

Modélisation du transfert de l'eau par utilisation d'un traceur chimiquement inerte

Un traceur est un soluté dont on peut mesurer facilement la concentration et qui se comporte exactement comme une molécule d'eau lors de son transport dans le poreux (affecté par les mêmes processus chimique : i.e. si l'eau ne réagit pas sur le sol, le traceur ne doit pas non plus, etc). Sa courbe de percée sert de référence.

On injecte en entrée de colonne pendant un certain temps une concentration du traceur (zone hachurée en rouge sur la Figure 62). On mesure ensuite en sortie de colonne la variation de la concentration du traceur injecté en fonction du volume élué de la colonne. On exprime en général le volume élué en fonction du volume d'eau dans la colonne (V/V_0). On parle de données adimensionnelles (on peut comparer les expériences entre elles même si elles ne se déroulent pas dans les mêmes conditions). La théorie des systèmes permet ensuite d'exploiter les courbes de percées. Sur tout soluté (dont le traceur) on pourra vérifier le bilan de masse (moment d'ordre 0), calculer le temps de séjour moyen (moment d'ordre 1) et le coefficient de dispersion D (moment d'ordre 2).

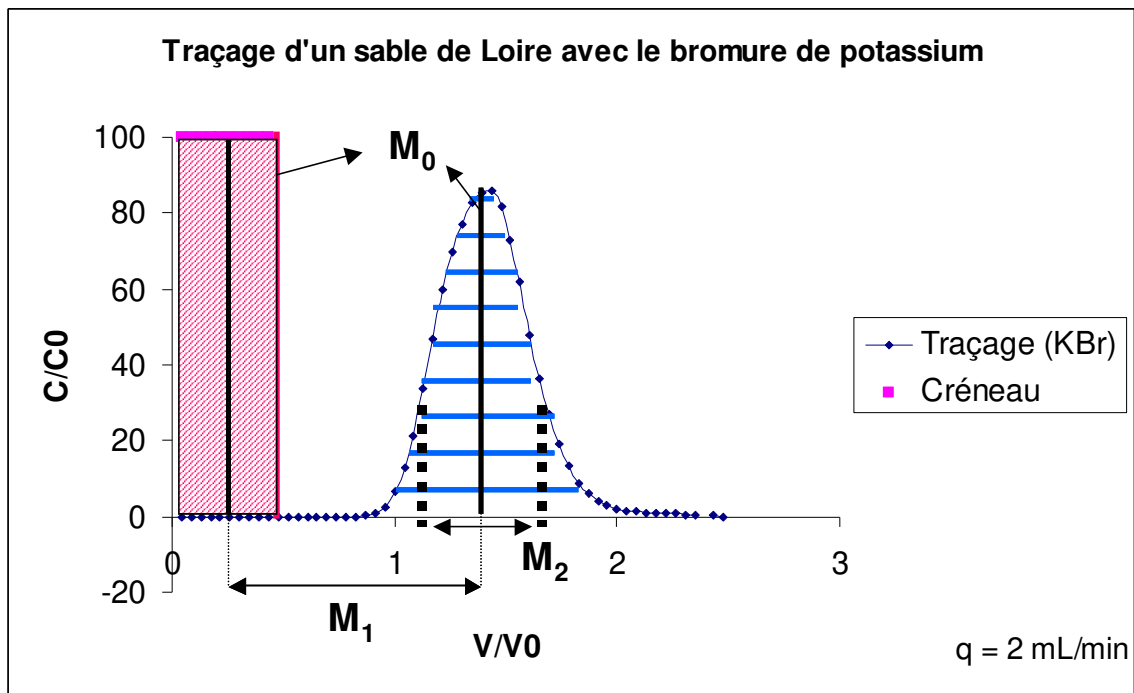


Figure 62 : Courbe de percée d'un traceur injecté dans une colonne de sol (Muris, 2003)

Utilisation de la méthode des moments

La méthode des moments :
$$M_i = \int_0^{\infty} t^i * C(t) dt$$

i = 0 : bilan de masse

i = 1 centre de gravité : temps de séjour

i = 2 variance : étalement de la courbe par rapport à la moyenne (évaluation de D)

Le devenir des contaminants réactifs dans un sol va donc dépendre de la façon dont l'eau circule dans le milieu solide et des interactions chimiques entre le contaminant et les constituants du sol. La Figure 63 illustre tous les mécanismes de surface ou en solution qui ont été vus pendant les séances précédentes et qui interviennent lors du transfert de solutés dans les sols. Les éléments qui vont devenir importants dans ce système sont la qualité du contact entre l'eau et les particules solides (milieu saturée, non saturée, écoulement homogène ou pas, vitesse d'infiltration)

Dans un milieu complexe comme un sol réel, il est encore très difficile de décrire exhaustivement toutes les interactions possibles et les approches globales types K_d peuvent être très utiles.

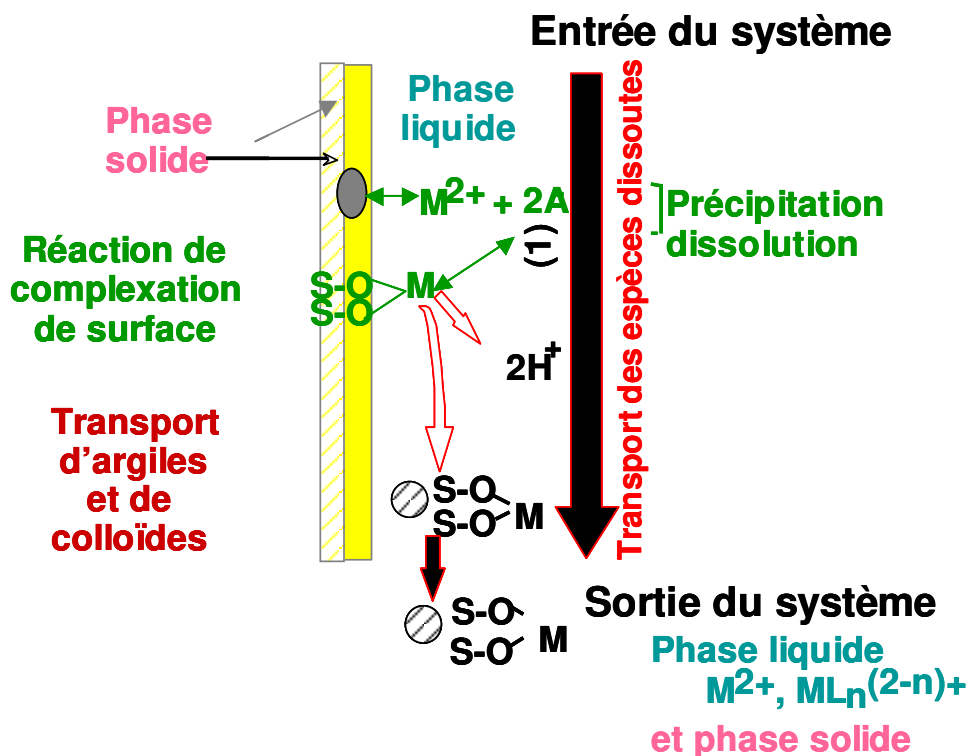
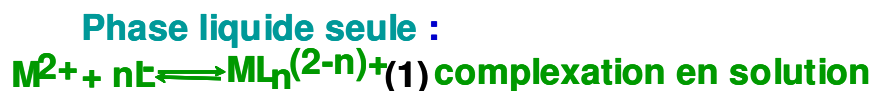
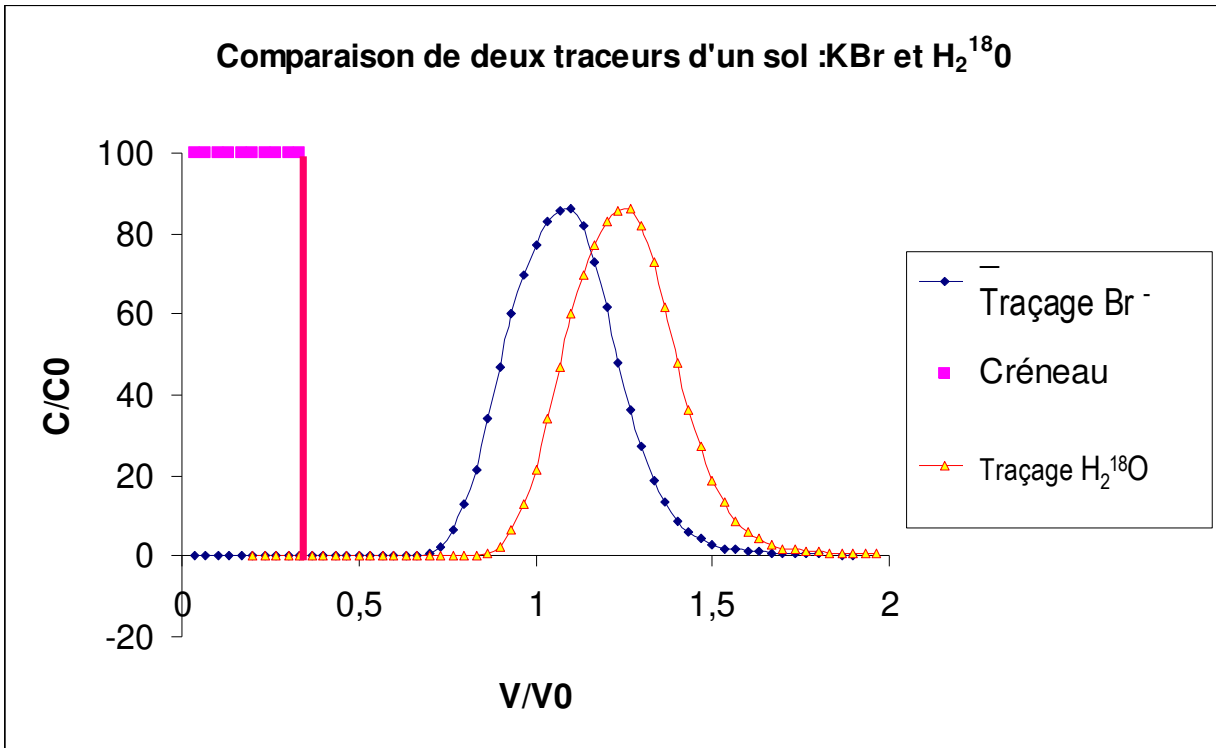


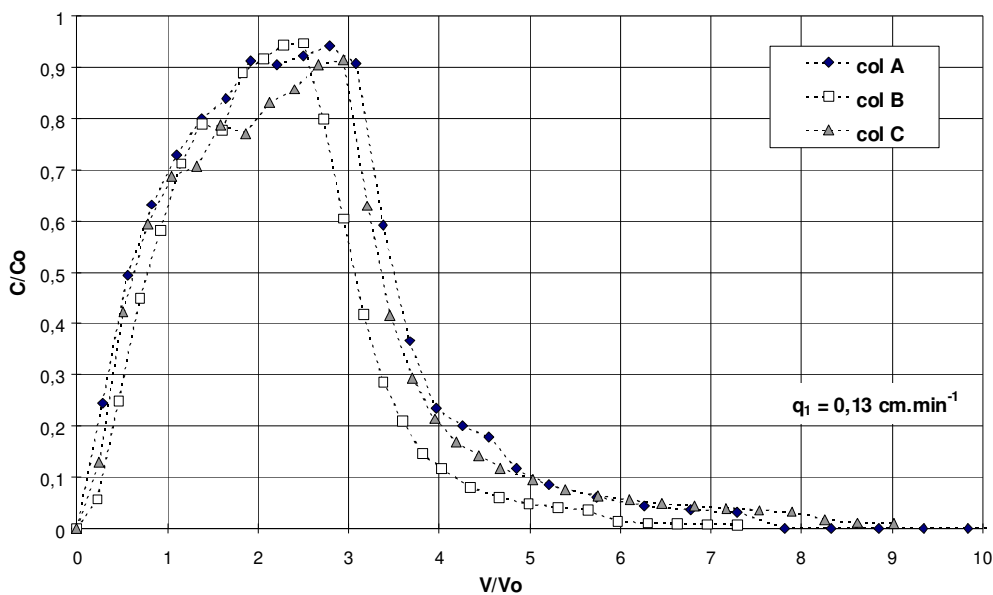
Figure 63 : Synthèse des interactions entre un polluant (métal) et le sol lors du transfert (Sigg et al, 2000)

Exercice 1 : Utilisation de deux traceurs dans un même sol



- 1) Parmi les deux traceurs essayé sur le sol : que l est celui qui « voit » toutes les molécules d'eau? Que se passe-t-il avec l'autre? Son facteur de retard par rapport au bon traceur de l'eau? Va-t-il plus vite ou plus lentement que l'eau?
- 2) Pour expliquer ce phénomène, on parle de « l'ex clusion anionique » : justifiez ce terme. Quelle est la charge du sol (extrait de La Côte St-André, en Isère) ? Enfin, quand serait il judicieux d'utiliser le traceur rapide?

Exercice 2 : Etude du transfert de l'eau dans les sols de l'est lyonnais

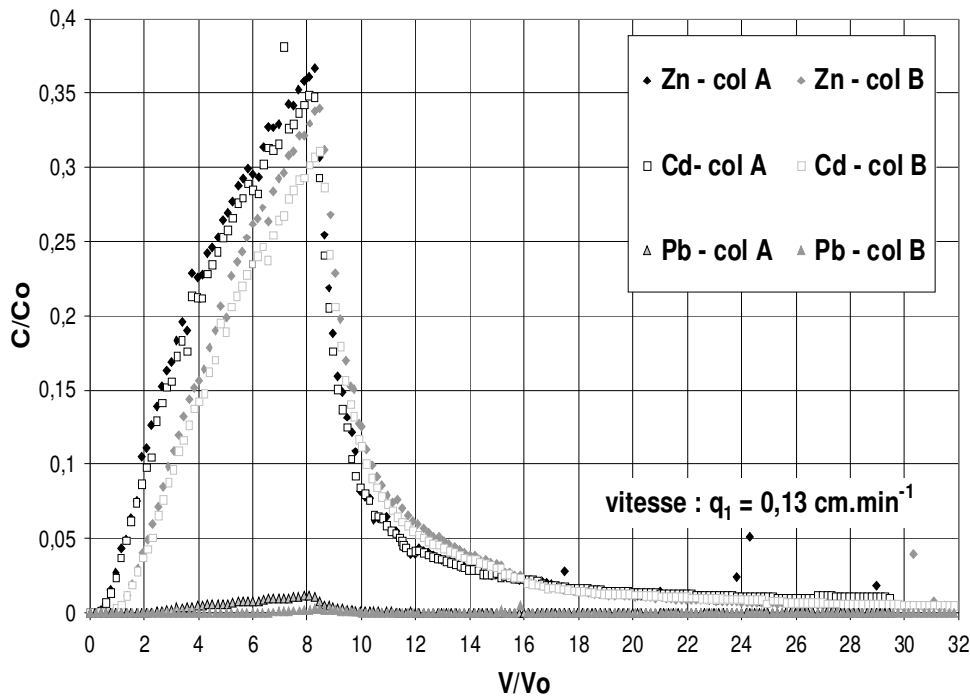


	$q_1 = 0,13 \text{ cm.min}^{-1}$		
	col A	col B	col C
q (cm.min ⁻¹)	0,151	0,122	0,133
ρ_d (g.cm ⁻³)	1,76	1,75	1,75
d° sat. ¹	0,74	0,81	0,77
θ (cm ³ .cm ⁻³)	0,248	0,276	0,263
δt (V ₀)	2,98	2,45	2,93
BM	1	0,95	0,93
R	0,94	0,94	1,02

Que dire de la forme des courbes

Que peut-on en déduire sur le type d'écoulement de l'eau dans ce sols

Exercice 3 : Etude du transfert de 3 métaux dans les sols de l'est lyonnais (riche en calcaire 25%)

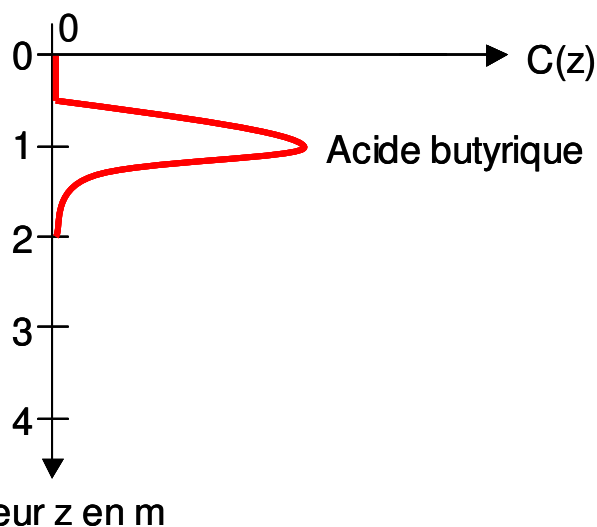


	$q_1 = 0,13 \text{ cm.min}^{-1}$					
	col A			col B		
q (cm.min ⁻¹)	0,118			0,117		
ρ_d (g.cm ⁻³)	1,75			1,76		
d° sat.	0,81			0,73		
θ (cm ³ .cm ⁻³)	0,275			0,246		
δt (V ₀)	8,1			8,3		
BM	Cd	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb
R	5,8	5,7	-	6,6	6,5	-

Quelle est la réactivité des sols vis à vis des trois métaux considérés.

Quels mécanismes peuvent expliquer cette rétention ?

Exercice 4 : Transfert de l'acide butyrique dans un sol



Un camion de livraison transportant un dérivé ester de l'acide butyrique (herbicide) s'est renversé et son contenu s'est répandu sur le sol. Trois ans plus tard, des mesures ont permis de tracer le profil en concentration d'acide butyrique dans le sol (graphique ci-joint). Les précipitations annuelles moyennes valent 1350mm, l'évapo-transpiration 1100mm, la teneur en eau (volumique) moyenne du sol vaut $0,25 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, et la masse volumique apparente sèche $\rho_d = 1,3 \text{ g.cm}^{-3}$.

1°) Calculer le facteur de retard R de ce composé, ainsi que son coefficient de distribution K_d , en négligeant les processus de dispersion et de diffusion et en supposant que l'isotherme de sorption est linéaire.

Représenter l'allure d'un traceur de l'eau sur le graphique ci-joint en interprétant graphiquement le facteur de retard.

2°) La durée de demi-vie $t_{1/2}$ de l'acide butyrique dans le sol considéré vaut en moyenne 700 jours et la substance se dégrade selon une loi de premier ordre. Quel est le pourcentage de la masse de substance qui atteindra la nappe phréatique située à une profondeur de 2m.
