

ID-39  
TH 39



# THESE

présentée

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

6

pour obtenir

le titre de Docteur - Ingénieur

Spécialité : Chimie Minérale Physique

par

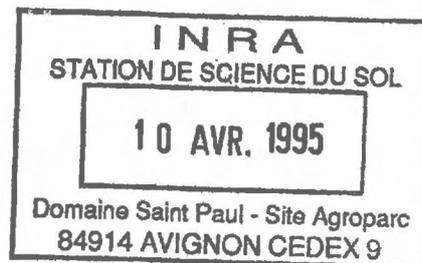
**Jean ROCHON**

PROPAGATION DE SUBSTANCES MISCIBLES EN  
INTERACTION PHYSICO - CHIMIQUE AVEC LE SUBSTRAT

APPROCHE SIMPLIFIEE  
POUR L'INTERACTION EN HYDROGEOLOGIE

Soutenu le 25 janvier 1978 devant la commission d'examen

President	J. VILLERMAUX
Examineurs	L. BONNETAIN
	P. BUSSIÈRE
	J. MOLINARI
	G. VACHAUD



A Michèle et Catherine

A mes Parents

A mes Grand-parents

## AVANT - PROPOS

Avant de développer ce mémoire élaboré au sein du GROUPE DES APPLICATIONS DE LA RADIOACTIVITE ET DES TRACEURS EN HYDROLOGIE ET DANS L'INDUSTRIE (GARTHI) du SERVICE D'APPLICATIONS DES RADIOELEMENTS ET DES RAYONNEMENTS (SARR) du CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES de GRENOBLE, en qualité de Collaborateur Temporaire de Thèse, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude aux personnes qui nous ont permis de mener ce travail à terme.

A Monsieur le Professeur J. VILLERMAUX qui, après nous avoir apporté une aide précieuse dans la compréhension des phénomènes chromatographiques, a bien voulu nous faire l'honneur de présider ce jury de thèse.

A Monsieur le Professeur L. BONNETAIN qui a suivi avec intérêt nos travaux et nous a éclairé de ses précieux conseils en acceptant de diriger cette thèse.

A Monsieur J. MOLINARI qui, par la confiance qu'il nous a sans cesse témoignée, par la pertinence de ses remarques et par toute l'attention qu'il m'a consacrée au cours de mon stage au SARR, a permis à ce mémoire de voir le jour.

A Monsieur P. BUSSIERE qui par sa constante disponibilité n'a cessé de nous encourager et nous a amicalement prodigué tout au long de cette étude ses remarques enrichissantes.

Que Monsieur G. VACHAUD qui a bien voulu accepter de participer à ce jury et tous ses collaborateurs qui m'ont fait découvrir certains aspects de l'hydraulique au cours de nombreuses discussions constructives trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude à Monsieur R. CORNUET Chef du SARR et à Monsieur J. GUIZERIX, Chef du GARTHI, qui nous ont accueilli avec bienveillance dans leur laboratoire.

Messieurs HALFON, PREVOSTEAU, LELEU pour avoir pris à leur charge une partie de la frappe de ce texte et pour m'avoir laissé toute latitude pour mes déplacements.

Nous tenons à remercier aussi tout le personnel du GARTHI pour son soutien technique et moral et particulièrement Madame BER pour sa gentillesse et la rapidité avec laquelle ce texte a été dactylographié.

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT

M. René PAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT André	Chimie papetière
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

## RESUME

Après avoir présenté succinctement le milieu poreux (Ch. 1), cadre de notre étude, nous avons rappelé certaines notions sur l'interaction solide-liquide (Ch.2), sur le transfert de substances miscibles dans ce milieu (Ch.6) et sur les différentes approches utilisées pour modéliser la propagation (Ch.7).

Nous avons alors tenté de relier les propriétés sorptives de solides polyphasés à celles de matériaux types bien définis (Ch.3) par obtention d'isothermes de fixation et de désorption de tous ces matériaux avec des substances fluorescentes utilisées comme traceurs en hydrologie (Ch.4).

Nous avons pu définir ainsi un catalogue d'isothermes de fixation (Ch.5) à partir duquel il est possible d'obtenir dans certains cas particuliers avec une approximation suffisante une isotherme composite de fixation d'un terrain quelconque.

L'étude sur colonne en laboratoire des mêmes matériaux polycomposés sur lesquels nous avons fait percoler les mêmes substances miscibles et d'autres polluants (Ch.8) a montré que des comparaisons statique-dynamique n'étaient possibles que dans certains cas avec un modèle simple utilisé en génie chimique (Ch.9).

Le chapitre 10 révèle que c'est plus au niveau des essais de fixation effectués en statique que l'on peut tenter des prévisions à partir du laboratoire, les hétérogénéités de l'hydrodynamique devant être définies par des essais sur le terrain avec des bons traceurs.

## SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
OBJET DE NOTRE ETUDE	2-3
CHAPITRE 1 - RAPPELS SUR LA NATURE DU MILIEU POREUX	4
1.1.- LES TYPES D'EAUX DANS LA ZONE SATUREE	4
1.1.1. L'EAU DE RETENTION	4
1.1.2. L'EAU GRAVITAIRE	6
1.2.- REPARTITION DES TYPES D'EAU DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL	6
1.3.- LES PRINCIPAUX PHENOMENES D'INTERACTION DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL	7
1.3.1. INTERACTIONS DES SUBSTANCES CONTENUES DANS L'EAU AVEC LE SUBSTRATUM	7
1.3.2. INTERACTIONS MUTUELLES DES SUBSTANCES EN SOLUTION	8
1.3.3. INTERACTIONS DE SUBSTANCES EN PHASE AQUEUSE AVEC LA BIOMASSE	8
1.4.- LES PROBLEMES D'EHELLES	8
1.4.1. L'EHELLE LOCALE	8
1.4.2. L'EHELLE DU PORE	9
1.4.3. L'EHELLE MACROSCOPIQUE	9
1.4.4. CONSIDERATIONS SUR LE PASSAGE D'UN DOMAINE A L'AUTRE	
1.4.5. REMARQUE SUR LA TRANSPOSITION DES ETUDES DE LABORATOIRE AUX ESSAIS DE TERRAIN	
CHAPITRE 2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES INTERACTIONS SOLIDE-LIQUIDE	12
2.1.- LES PHENOMENES DE FIXATION ET LEURS MOYENS D'ETUDES	12

	<u>Pages</u>
2.1.1. LES MOYENS D'ETUDE	12
2.1.2. DISTINCTION ENTRE PHYSI ET CHIMISORPTION	14
2.2.- L'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE	15
2.2.1. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES	15
2.2.2. LES PRINCIPAUX MECANISMES INTERVENANT	17
2.2.3. LES RELATIONS EMPIRIQUES DE SORPTION	19
2.2.4. LES MODELES DE SORPTION	19
2.3.- L'ECHANGE D'IONS	22
2.3.1. LOI D'ACTION DE MASSE	22
2.3.2. EQUATIONS DERIVEES DE L'EQUILIBRE DE DONNAN	23
2.3.3. CONCLUSIONS	25
2.4.- FIXATION DES IONS DANS LES ARGILES	25
2.4.1. FIXATION DES CATIONS DANS LES ARGILES	26
2.4.2. FIXATION DES ANIONS DANS LES ARGILES	28
2.5.- CONCLUSIONS	31
CHAPITRE 3 - DEFINITION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX ET DES SOLUTIONS UTILISES	32
3.1.- CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX	32
3.1.1. CHOIX DES MATERIAUX	32
3.1.2. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX	33
3.1.3. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE TERRAIN	40
3.1.4. CARACTERISTIQUES DU TERRAIN REEL DE LA PARCELLE EXPERIMENTALE DE BONNAUD	46
3.2.- CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS UTILISEES	51
3.2.1. CHOIX DES SUBSTANCES SOLUBLES	51
3.2.2. CARACTERISTIQUES DE CES SUBSTANCES	53
3.2.3. NATURE DES EAUX	55
CHAPITRE 4 - ETUDE EXPERIMENTALE EN STATIQUE DES PROCESSUS DE FIXATION SUR LES MATERIAUX MODELES	58

	<u>Pages</u>
4.1.- APPAREILLAGE - ETUDES PRELIMINAIRES	58
4.1.1. DESCRIPTION SOMMAIRE DU SPECTROFLUORIMETRE ET DE SON FONCTIONNEMENT	58
4.1.2. ETUDES PRELIMINAIRES	59
4.1.3. CONDITIONS OPERATOIRES ADOPTEES - INCERTITUDES SUR LES MESURES	61
4.1.4. TENTATIVE D'OBTENTION DE COURBES CINETIQUES DE SORPTION	66
4.2.- OBTENTION D'ISOTHERMES AVEC LES MATERIAUX MODELES - ANALYSE QUALITATIVE	68
4.2.1. CATALOGUE D'ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION	68
4.2.2. ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION AVEC LE QUARTZ	77
4.2.3. ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION AVEC LE CALCAIRE	80
4.2.4. ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION SUR LA KAOLINITE	80
4.2.5. ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION SUR LA BENTONITE	83
4.2.6. CONCLUSION DE L'ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS	83
4.3.- ANALYSE QUANTITATIVE DES SORPTIONS-DESORPTIONS AVEC LES MATERIAUX MODELES	85
4.3.1. REPRESENTATION ALGEBRIQUE DES ISOTHERMES DE FIXATION GLOBALE	85
4.3.2. REPRESENTATION ALGEBRIQUE DES ISOTHERMES DE DESORPTION	92
4.3.3. ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE	95
4.3.4. EQUATIONS DES ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE AVEC LES MATERIAUX MODELES	96
CHAPITRE 5 - EXPLOITATION DES CATALOGUES D'ISOTHERMES ISOTHERMES EXPERIMENTALES ET COMPOSITES DES 2 MATERIAUX POLYCOMPOSES	100

	<u>Pages</u>
5.1.- POSSIBILITE DE COMPOSITION D'ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE	100
5.1.1. RAPPELS THEORIQUES	100
5.1.2. HYPOTHESES SUR L'ETABLISSEMENT D'ISOTHERMES COMPOSITES	101
5.2.- ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC LES MATERIAUX POLYCOMPOSES	102
5.2.1. ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC LE SABLE DE L'ISERE	102
5.2.2. ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC L'ECHANTILLON DE TERRAIN DE BONNAUD	107
5.3.- ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION	111
5.3.1. ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION GLOBALE ET DE FIXATION REVERSIBLE DU SABLE DE L'ISERE	112
5.3.2. ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION GLOBALE ET DE FIXATION REVERSIBLE DE L'ECHANTILLON DE TERRAIN DE BONNAUD	113
5.4.- VALIDITE DES COMPOSITIONS D'ISOTHERMES	114
5.4.1. URANINE	115
5.4.2. RHODAMINE Wt	116
5.4.3. RHODAMINE B	119
5.4.4. SULFORHODAMINE G	120
5.4.5. CONCLUSION SUR LA COMPOSITION D'ISOTHERME	120
5.5.- CONCLUSIONS DE L'ETUDE EN STATIQUE	123
CHAPITRE 6 - RAPPELS SUR LES MODALITES DE TRANSFERT EN MILIEU POREUX	127
6.1.- LES MECANISMES CINETIQUES	127
6.1.1. LA DIFFUSION MOLECULAIRE	127
6.1.2. DISPERSION CINEMATIQUE	128
6.1.3. LES PARAMETRES DE LA DISPERSION	129

	<u>Pages</u>
6.2.- LES PHENOMENES DE SORPTION-DESORPTION	133
6.2.1. PROCESSUS DE TRANSFERT	133
6.2.2. INTERFACES	134
6.2.3. CINETIQUE DE FIXATION	135
 CHAPITRE 7 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA MODELISATION DE LA PROPAGATION UNIDIRECTIONNELLE DE FLUIDES MISCIBLES EN MILIEU POREUX	 137
7.1.- EQUATION GENERALE	137
7.1.1. HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES	137
7.1.2. EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA DYNAMIQUE DE LA PROPAGATION	138
7.1.3. DIFFERENTS CAS DE SIMPLIFICATION DE CETTE EQUATION	141
7.2.- EXPLICITATION DU TERME DE RETENTION SUIVANT LA NATURE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES	142
7.2.1. TABLEAU SYNOPTIQUE DES DIFFERENTES APPROCHES DE L'INTERACTION	142
7.2.2. PROCESSUS REVERSIBLES	144
7.2.3. PROCESSUS NON REVERSIBLES	147
7.3.- CHOIX DE MODELES PRATIQUES POUR L'EXPLOITATION RAPIDE D'ESSAIS DE LABORATOIRE ET DE TERRAIN	148
7.3.1. CRITERES DE CHOIX	148
7.3.2. MODELE A UN PARAMETRE : "CONVECTIF DISPERSIF" OU "PISTON DISPERSIF" (P.D.)	149
7.3.3. MODELE A 2 PARAMETRES : "PISTON DISPERSIF AVEC ECHANGE INSTANTANE" (PDEI)	150
7.3.4. MODELE A 3 PARAMETRES "PISTON DISPERSIF AVEC ECHANGE " (PDE) ET "MELANGEURS EN CASCADE AVEC ECHANGE " (MCE)	151
7.4.- CONCLUSIONS	155

	<u>Pages</u>
CHAPITRE 8 - ETUDE DYNAMIQUE EN LABORATOIRE DES PROCESSUS DE FIXATION	156
8.1.- DISPOSITIF EXPERIMENTAL	156
8.1.1. LA COLONNE DE MATERIAU	156
8.1.2. DISPOSITIF DE MESURE	156
8.1.3. TECHNIQUE UTILISEE	158
8.2.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	160
8.2.1. COLONNE DE SABLE DE L'ISERE	160
8.2.2. COLONNE DE L'ECHANTILLON DE TERRAIN DE BONNAUD	168
CHAPITRE 9 - INTERPRETATION DES ESSAIS DYNAMIQUES EN LABORATOIRE COMPARAISON AVEC LES ESSAIS STATIQUES	178
9.1.- PARTI ADOPTE	178
9.1.1. ANALYSE DU COMPORTEMENT DES SUBSTANCES DU PREMIER GROUPE	178
9.1.2. ANALYSE DU COMPORTEMENT DES SUBSTANCES DU DEUXIEME GROUPE	180
9.2.- AJUSTEMENT AU MODELE PDE DES SUBSTANCES "BONS TRACEURS"	182
9.2.1. METHODE D'APPROCHE	182
9.2.2. RESULTATS DE QUELQUES AJUSTEMENTS	186
9.2.3. INTERPRETATION DES RESULTATS D'AJUSTEMENT	192
9.2.4. CONCLUSIONS SUR LES PROCESSUS DE RETENTION EN COLONNE DES "SUBSTANCES PEU RETENUES"	200
9.3.- COMPARAISON ENTRE LES ESSAIS STATIQUES ET DYNAMIQUES	201
9.3.1. COMPARAISON ENVISAGEABLE	201
9.3.2. COMPARAISON DE K ET DE $m'$	202
9.4.- CONCLUSIONS DES ESSAIS SUR COLONNES	204

	<u>Pages</u>
CHAPITRE 10 - ETUDE EN VRAIE GRANDEUR SUR SITE EXPERIMENTAL	206
10.1.- CARACTERISTIQUES ET AMENAGEMENT DU SITE EXPERIMENTAL	206
10.1.1. CHOIX DE LA PARCELLE	206
10.1.2. DESCRIPTION GENERALE DE LA STATION	207
10.2.- TECHNOLOGIE ET ORGANISATION DES ESSAIS	210
10.2.1. TECHNOLOGIE	210
10.2.2. CHRONOLOGIE DES ESSAIS	210
10.3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX	211
10.3.1. OBTENTION DES COURBES DE RESTITUTION	211
10.3.2. ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS	214
10.4.- METHODE D'INTERPRETATION DES RESULTATS	222
10.4.1. PARTI ADOPTE	222
10.4.2. CHOIX D'UN MODELE D'INTERPRETATION	223
10.4.3. DETERMINATION DE LA VITESSE INTERSTITIELLE ET DE LA POROSITE MOYENNE ENTRE LES PUIITS C ET D	223
10.4.4. INTERPRETATION DES RESULTATS	226
10.5.- TENTATIVE DE COMPARAISON AVEC LES ESSAIS DE LABORATOIRE	228
10.5.1. POSSIBILITES DE COMPARAISON	228
10.5.2. OBTENTION PAR COMPOSITION DE L'ISOTHERME DE FIXATION GLOBALE DE L'URANINE SUR LE TERRAIN REEL DE LA PARCELLE	228
10.5.3. LINEARISATION DE L'ISOTHERME OBTENUE	229
10.5.4. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE TERRAIN	233
10.6.- CONCLUSION DES ESSAIS DE TERRAIN	234
CONCLUSION	236
ANNEXE	

## INTRODUCTION

Jadis l'hydrologie se bornait à des constats, voire à des énumérations de données, et toute prévision relevait le plus souvent de l'intuition naturaliste. En raison d'une demande de plus en plus exigeante de ses utilisateurs, cette science est devenue un domaine de rencontre du géologue, de l'hydraulicien, du chimiste et même du mathématicien.

Hydrogéologues et spécialistes de l'écologie se préoccupent de recueillir toutes indications permettant d'apprécier l'importance des ressources en eau et de parachever leur inventaire, comme d'évaluer les risques de pollution et de définir des normes de protection.

Quelle que soit la manière dont les agents polluants pénètrent dans le sol (injection, infiltration, etc..), il se produit une contamination de l'aquifère (sol et eau) et par voie de conséquence une pollution des eaux souterraines.

Le transfert de cette pollution dans la nappe est particulièrement complexe car il dépend à la fois de phénomènes purement hydrodynamiques, mais aussi des mécanismes physico-chimiques d'échange avec le milieu poreux. Si l'on sait théoriquement prévoir les effets des premiers, la mesure des paramètres de dispersion et d'ablation à considérer est encore du domaine de la recherche.

Afin d'apprécier l'importance relative des mécanismes et d'élaborer des méthodes d'interprétation, il est apparu indispensable de procéder à une étude systématique.

## OBJET DE NOTRE ETUDE

L'approche des mécanismes de transfert de substances dans les aquifères repose sur l'obtention de paramètres hydrodynamiques et de paramètres physico-chimiques.

La présente étude a pour but de les préciser à partir des informations fournies par :

- des traceurs de l'eau qui permettent d'obtenir les caractéristiques cinématiques, notamment les vitesses de propagation et les coefficients de dispersion cinématique longitudinal et transversal.
- les substances polluantes elles-mêmes, dont il est indispensable d'évaluer les modalités de rétention (adsorption-désorption).

L'objectif général consiste à relier les propriétés de solides polyphasés (sols et terrains) à celles des matériaux types qui les composent, vis-à-vis des substances véhiculées par l'eau. Cet acquis permettrait de prévoir, à partir de :

- mesures simples effectuées sur échantillons de substances et de terrains concernés,
- et, d'autre part, des paramètres hydrodynamiques évalués sur le terrain (notamment au moyen de traceurs de l'eau), le comportement en vraie grandeur et sur des sites de grande ampleur, de la (ou des) substance (s) considérée (s).

La méthode préconisée implique trois niveaux d'investigations :

- Etude statique, en laboratoire, de la nature des mécanismes de rétention (adsorption physique, chimisorption, échange d'ions, etc..) des substances sur des substrats, par obtention des cinétiques et des isothermes de sorption (adsorption-désorption).

- Etude dynamique, en laboratoire (par percolation sur colonnes) des processus de transfert hydrodynamique et physico-chimique des mêmes systèmes biphasiques.
- Etude en vraie grandeur sur site expérimental.

Le premier stade fournit des informations quantitatives sur les capacités de sorption, les lois globales d'évolution des concentrations à l'équilibre (isothermes) et les parts contributives des différents processus élémentaires.

Dans l'étude dynamique en laboratoire, il est tenu compte des informations recueillies au premier niveau (étude statique) pour établir les équations de bilan et faire choix des paramètres caractérisant les processus hydrodynamiques de transfert et physico-chimiques de sorption, évalués à partir des réponses à des impulsions obtenues expérimentalement sur colonnes par percolation.

Les essais en vraie grandeur sur site représentatif permettent de juger des possibilités de transposition des résultats expérimentaux de percolation sur colonne aux transferts dans les nappes aquifères et d'apprécier l'importance et la nature des correctifs susceptibles d'intervenir dans une telle transposition.

CADRE DE L'ETUDE



# CHAPITRE 1

## RAPPELS SUR LA NATURE DU MILIEU POREUX

[ROCHON-MOLINARI (1974)]

Dans ce chapitre d'introduction, nous nous réfèrerons à la terminologie adoptée par les hydrogéologues [MARGAT-CASTANY (1974)].

### 1.1.- LES TYPES D'EAUX DANS LA ZONE SATURÉE

[CASTANY (1963), CASTANY-MARGAT (1974)]

Un aquifère poreux peut renfermer plusieurs types d'eau susceptibles d'être classés en 2 grandes catégories :

- l'eau de rétention
- l'eau gravitaire

Notons de plus, la présence d'eau de constitution entrant dans la composition chimique des minéraux.

#### 1.1.1.- L'EAU DE RETENTION

La molécule d'eau par son caractère polaire est attirée et fixée par certains sites de la surface des matériaux. Une certaine quantité d'eau est ainsi adsorbée par la roche. C'est l'eau de rétention. Ses propriétés physiques sont différentes de celles de l'eau libre. Elle est représentée essentiellement par 2 types d'eau :

- l'eau d'hygroscopie
- l'eau pelliculaire retenue par la tension interfaciale.

L'eau pelliculaire ne peut pas se déplacer par gravité et ne transmet pas la pression hydrostatique. C'est une eau liée qui ne peut être extraite que par centrifugation.

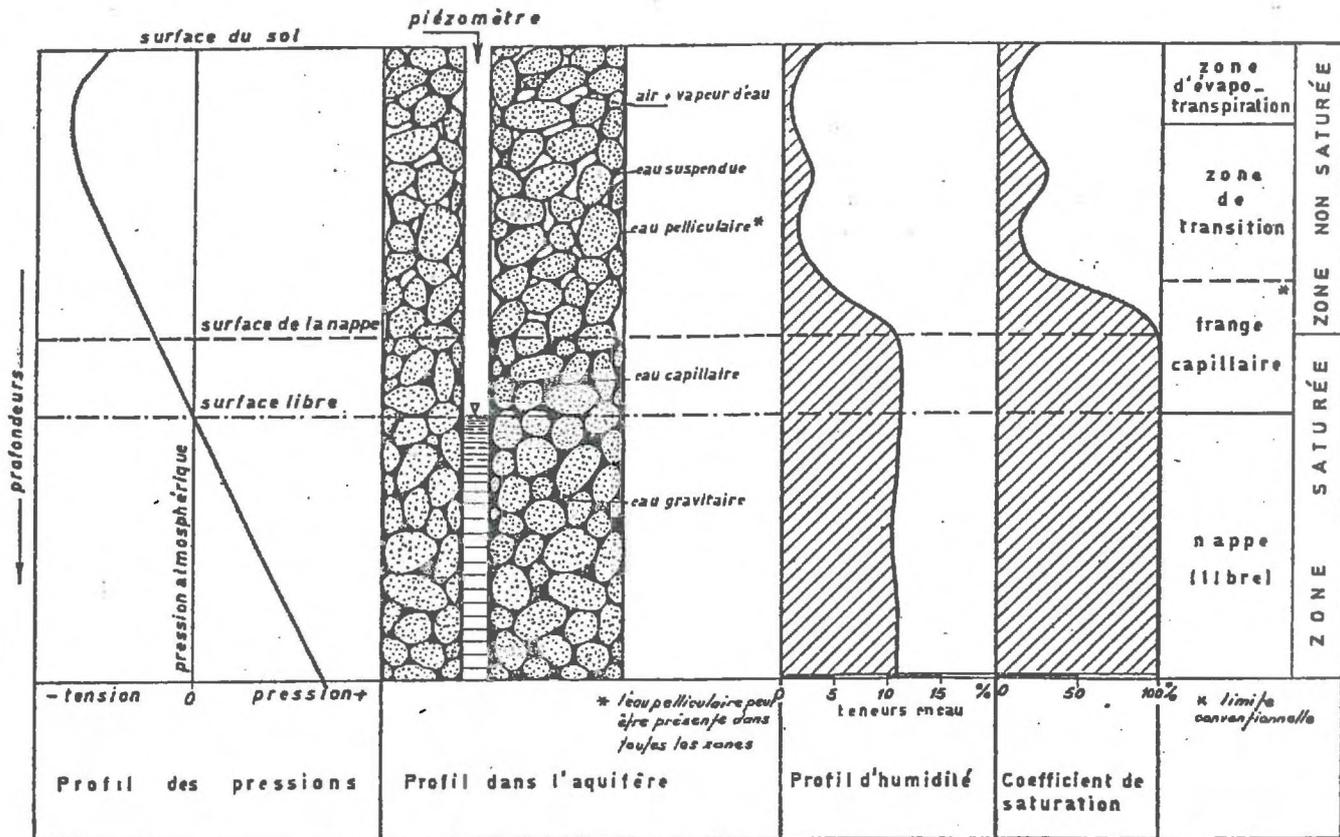


Figure 1 : Zonalité sol/eau souterraine

[in MARGAT-CASTANY (1974)]

### 1.1.2.- L'EAU GRAVITAIRE

Elle remplit l'espace resté libre des pores, interstices ou fissures. Cette eau de percolation (proprement dite) obéit à la force de gravité et transmet la pression hydrostatique. C'est la partie vraiment active des eaux souterraines.

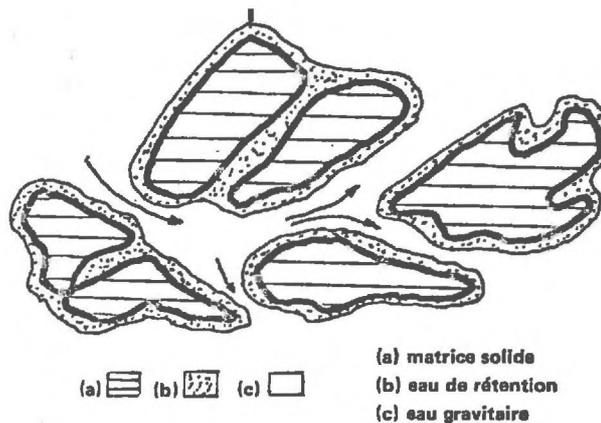


Figure 2 : Distinction entre l'eau gravitaire et l'eau de rétention.

### 1.2.- REPARTITION DES TYPES D'EAU DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL

Cette répartition est schématisée par les diagrammes de la figure 1.

Il est évident que, lors de l'infiltration des eaux superficielles vers la zone de saturation, l'état normal est modifié par l'écoulement dans les zones supérieures d'eau gravitaire, qui peut y séjourner plus ou moins longtemps.

Par ailleurs, le pourcentage d'eau liée, même en milieu saturé est loin d'être négligeable. L'eau d'hygroscopie peut atteindre 15 à 20 % (pour des sables fins ou moyens) de la teneur en eau. L'eau pelliculaire varie de 40 % pour les argiles à 3 % pour les sables. Ceci explique les différences parfois considérables entre les essais d'adsorption effectués en cuves et ceux sur colonne [LALLEMAND (1968)].

### 1.3.- LES PRINCIPAUX PHENOMENES D'INTERACTION DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL

Pour les eaux souterraines, les phénomènes sont complexes en raison de la multiplicité des processus d'interactions entre les substances contenues dans l'eau et le milieu. Nous pouvons tenter d'en dresser une liste qui ne prétend pas être exhaustive. Nous distinguerons [MOLINARI (1969)].

- la chimisorption
- l'échange d'ions
- la précipitation chimique
- les altérations chimiques
- la précipitation colloïdale
- les phénomènes biologiques.

Ces interactions peuvent être rangées en 3 classes :

- "substance" de l'eau - "substratum",
- "substance" - "substance"
- "substance" - "biomasse" [MOLINARI (1976)]

#### 1.3.1.- INTERACTIONS DES SUBSTANCES CONTENUES DANS L'EAU AVEC LE SUBSTRATUM

- l'adsorption physique, dans laquelle la liaison entre le corps adsorbé et l'adsorbant est faible, du type Van der Waals et polaire.
- l'adsorption chimique (ou chimisorption) qui met en jeu des liaisons plus fortes, du type covalent.
- l'échange d'ions, qui est un phénomène d'équilibre entre les ions déjà fixés (électrovalence) par l'échangeur et ceux de la solution de contact.
- la précipitation colloïdale, notamment en présence des complexes argilo-humiques du sol, dont une fraction se présente à l'état très fin. Le caractère hygroscopique de ces composés favorise la formation de gels par gonflement.

Rappelons que les propriétés de ces complexes donnent la possibilité d'adsorber les grandes quantités de substances en solution, ce qui leur confère un pouvoir de rétention redoutable.

### 1.3.2.- INTERACTIONS MUTUELLES DES SUBSTANCES EN SOLUTION

- la précipitation chimique, liée à la solubilité des substances en phase aqueuse ; une modification faible du milieu peut provoquer cette précipitation (apparition d'un liquide précipitant, addition d'un électrolyte, changement de pH).
- les altérations chimiques, essentiellement d'oxydo-réduction ou de complexation. L'importance des réactions d'oxydo-réduction est liée à la plus ou moins grande concentration d'oxygène dans l'eau.

Parfois il suffit d'une trace d'un métal possédant un ou plusieurs degrés d'oxydation pour catalyser une réaction d'oxydo-réduction. La lumière peut aussi fournir l'activation nécessaire à de telles réactions.

### 1.3.3.- INTERACTIONS DE SUBSTANCES EN PHASE AQUEUSE AVEC LA BIOMASSE

La métabolisation est due à l'activité biologique des micro-organismes (algues, zooplancton, phytoplancton). Dans les sols, elle sera surtout efficace dans les premiers décimètres de la surface, riches en humus et permettant la survie de bactéries aérobies.

## 1.4.- LES PROBLEMES D'ECHELLES

[GAUDET (1974)]

Si nous voulons faire une analyse fine des phénomènes de migration d'eau et de soluté dans le sous-sol, il faut considérer 3 niveaux d'approche :

- l'échelle locale
- l'échelle du volume de fluide
- l'échelle macroscopique

### 1.4.1.- L'ECHELLE LOCALE

C'est l'échelle classique de la mécanique des fluides dans laquelle on considère le fluide comme un milieu continu. On définit à ce niveau les paramètres locaux qui décrivent une quantité physique en un point, c'est-à-dire dans un élément de volume infiniment petit, conforme aux données physiques moléculaires. Les paramètres intervenant à cette échelle sont :

- la concentration du soluté
- la masse volumique du fluide
- la viscosité

#### 1.4.2.- L'ECHELLE DU PORE

La grandeur caractéristique est le volume d'un pore du massif poreux. Les paramètres sont définis comme des moyennes des paramètres locaux correspondants, sur un volume de fluide défini.

#### 1.4.3.- L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

Elle est spécifique des milieux poreux. C'est à son niveau que le mélange polyphasique peut être considéré comme un milieu continu. L'élément de volume représentatif (E.V.R.) de cette échelle est défini comme suit : autour d'un point, choisi à l'intérieur d'un pore, on construit un élément de volume fictif  $\Delta U$ .  $\Delta U$  variant positivement à partir de zéro, on suit la variation en fonction de  $\Delta U$  de  $\frac{\Delta V}{\Delta U}$ ,  $\Delta V$  étant le volume de vide de  $\Delta U$ .

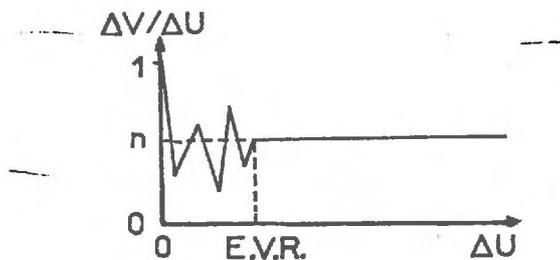
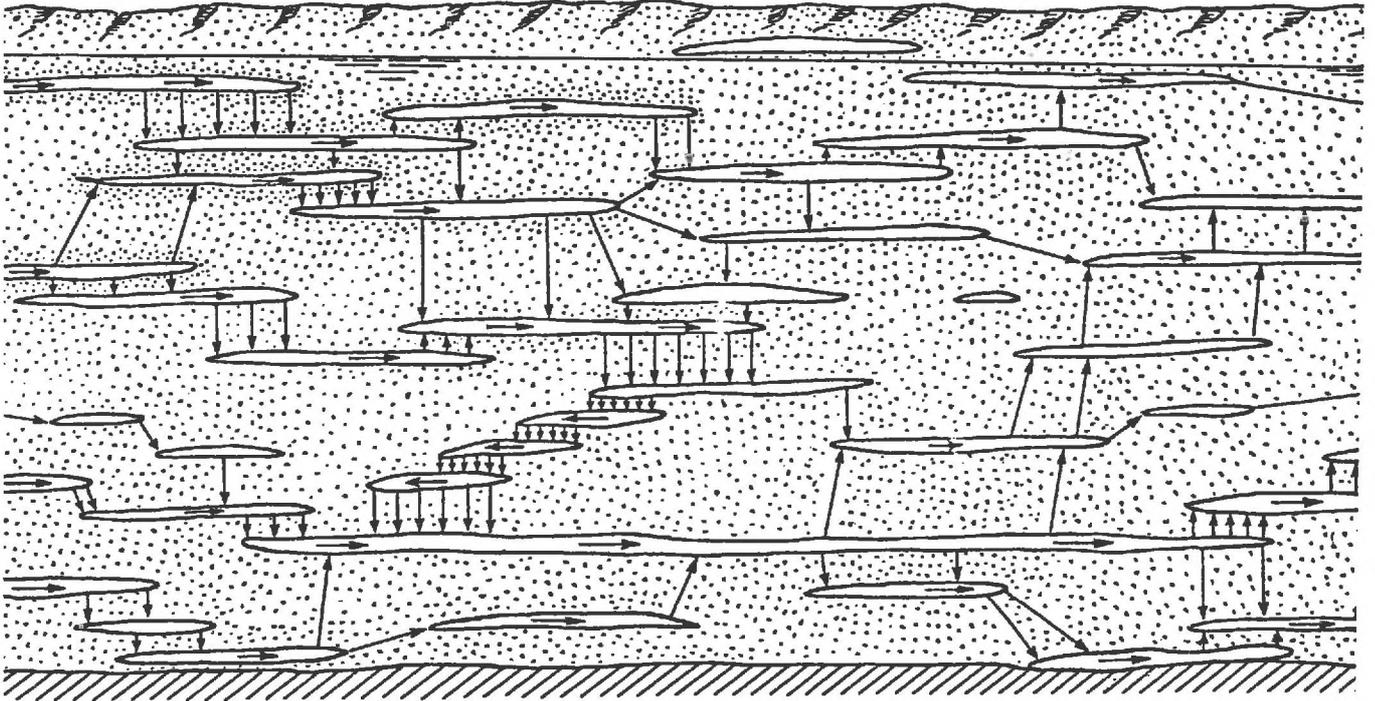


Figure 3 : Élément de volume représentatif (E.V.R.)  
pour un milieu poreux homogène [GAUDET (1974)]

Pour les faibles valeurs de  $\Delta U$ , le rapport  $\frac{\Delta V}{\Delta U}$  varie de façon aléatoire, puis, quand  $\Delta U$  augmente, ce rapport tend à devenir constant. La valeur de  $\Delta U$  à partir de laquelle le rapport devient constant est l'élément de volume représentatif.

(a) — épaisseur noyée : 10 m



(b) — épaisseur noyée : 1 m

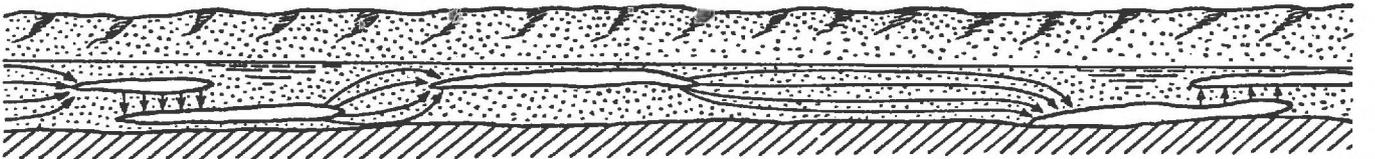


Figure 4 : Schématisation des cheminements préférentiels  
[in de CAZENOVE (1970)]

#### 1.4.4.- CONSIDERATIONS SUR LE PASSAGE D'UN DOMAINE A L'AUTRE

Le passage d'une échelle à l'autre est très délicat à exprimer. En particulier, à l'échelle locale, le milieu poreux ne peut pas être considéré comme continu et il se pose, pour faire des moyennes, un problème de frontière (solide-fluide). La distribution aléatoire des pores dans le massif poreux ne facilite pas la prise en compte du problème de frontière, et tous les travaux se rapportant à ces changements d'échelle sont basés sur des hypothèses très restrictives. Aucune étude, actuellement, n'est pleinement satisfaisante [FRIED (1972)].

Les équations seront écrites à l'échelle du E.V.R. et cela nécessitera l'introduction de paramètres macroscopiques.

#### 1.4.5.- REMARQUE SUR LA TRANSPOSITION DES ETUDES DE LABORATOIRE AUX ESSAIS DE TERRAIN [MOLINARI (1975)]

La prise en considération de ces paramètres de laboratoire peut en première approche se révéler illusoire dans toutes les applications sur le terrain. En effet l'hydrogéologue se refuserait à définir un E.V.R. étant donné l'hétérogénéité en grand du terrain et l'existence souvent mise en évidence de cheminements préférentiels (Fig. 4).

---

## CHAPITRE 2

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES INTERACTIONS SOLIDE-LIQUIDE

[ROCHON (1974)]

#### 2.1.- LES PHENOMENES DE FIXATION ET LEURS MOYENS D'ETUDES

Les phénomènes de fixation apparaissent essentiels car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide et il y a tout lieu de penser qu'ils sont prépondérants en hydrologie souterraine.

La limite entre les deux types d'adsorption, chimique et physique, est assez vague. Il existe un certain nombre de critères expérimentaux qui permettent de faire une distinction : la cinétique de la réaction, la chaleur d'adsorption, la facilité de désorption, le taux de recouvrement. En fait, aucun de ces critères n'est satisfaisant en lui-même à cause des cas limites. Quant à l'échange d'ions, c'est une réaction ionique, donc très rapide s'il n'y est pas fait obstacle. On le caractérisera par la capacité d'échange du solide, par la constante d'équilibre, la quantité échangée et le passage en solution des ions du solide qui ont été libérés.

##### 2.1.1.- LES MOYENS D'ETUDE

###### a) Cinétique de fixation

C'est toujours l'acte le plus lent qui impose les caractéristiques cinétiques de la vitesse globale de l'ensemble des processus :

- si le transfert en solution est moins rapide que la réaction de sorption-désorption, il impose sa vitesse,
- si l'évolution chimique à l'interface est plus rapide qu'un processus de fixation d'un réactif, c'est la vitesse de ce processus qui est imposée.

En fait, si la cinétique d'interaction est très rapide, les techniques expérimentales habituelles ne permettent pas de la suivre. C'est le cas

le plus souvent rencontré lors de fixations sur des argiles [RUELLAN-DELETANG (1967)]

#### b) Microcalorimétrie

Elle permet de mesurer la chaleur d'adsorption qui est encore le meilleur critère pour distinguer le type de sorption. En effet, la chaleur de chimisorption est beaucoup plus forte que celle de physisorption ou de l'échange d'ions.

Ces derniers processus prédominent probablement dans les phénomènes que nous devons étudier. D'autre part, comme nous devons travailler à faibles concentrations (traceurs), les quantités fixées seront faibles.

Par conséquent on ne peut espérer obtenir des résultats par microcalorimétrie faute de posséder un appareillage sensible.

#### c) Mesure des concentrations à l'équilibre (isotherme)

La quantité de substance fixée à l'équilibre par gramme de substrat ( $c_s$ ) dépend de la quantité de substance en solution ( $c$ ), de la température ( $T$ ), de la nature de la substance fixée et du solide.

$$c_s = f(c, T, \text{sorbé}, \text{sorbant})$$

Pour une substance et un solide donnés à température fixe

$$c_s = f(c)$$

Cette équation est celle de l'isotherme caractérisant parfaitement l'état d'équilibre. Contrairement aux deux précédents moyens d'étude, le tracé des isothermes entre dans le cadre de nos moyens expérimentaux.

Aussi, dans cette étude bibliographique, porterons-nous l'accent sur l'obtention des isothermes et leur interprétation. Par leur intermédiaire il nous serait possible de calculer les chaleurs de fixation en comparant les valeurs d'équilibre à différentes températures pour une même quantité fixée.

La chaleur isostérique de fixation est obtenue à partir de l'expression [EMSCHWILLER (1961)]

$$\left[ \frac{\partial(\text{Log}c)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{\text{isostère}} \approx \frac{Q}{R}$$

avec : Q = chaleur isostérique de fixation  
 c = concentration de la solution à l'équilibre  
 T = température  
 R = constante des gaz parfaits

### 2.1.2.- DISTINCTION ENTRE PHYSI ET CHIMISORPTION

#### a) La chimisorption

C'est une association chimique entre la surface et l'adsorbat (couche monomoléculaire de ce fait) et elle exige pour se produire une certaine énergie d'activation ; aussi n'évolue-t-elle à une vitesse appréciable qu'au-dessus d'une température minimale. Il s'ensuit qu'une élévation de température augmente la vitesse de chimisorption.

Au-delà du seuil d'activation, la réaction est rapidement totale et la quantité adsorbée est forte dès le début de l'isotherme ("genou" prononcé suivi d'un palier).

#### b) La physisorption

Elle ne requiert aucune énergie d'activation ; elle est donc rapide à toute température et met en jeu essentiellement les propriétés physiques de la substance adsorbée. Les forces de liaison sont faibles (du type Van der Waals) et par conséquent la chaleur d'adsorption est faible.

Les propriétés de la substance physisorbée seront à peu près identiques à celles de la molécule libre, la répartition de ses charges électroniques étant peu modifiée.

L'isotherme de physisorption peut avoir des formes très différentes selon la substance adsorbée et l'adsorbant, et l'adsorption maximale est multimoléculaire.

### c) Remarques

Il n'est pas toujours possible de déterminer si l'on a affaire à l'un ou l'autre des types d'adsorption.

Ainsi une adsorption rapide n'est pas un critère absolu de physisorption : il se peut qu'une surface soit tellement riche en groupements chimiques actifs que chaque molécule arrivant à son contact soit immédiatement combinée et y demeure.

Inversement, lorsque l'adsorbant est une matière poreuse, la substance à adsorber y pénètre difficilement et le phénomène de physisorption peut se révéler lent.

## 2.2.- L'ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû à la multiplicité des facteurs qui rendent l'étude de ce phénomène plus difficile à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse.

Nous intéressant au milieu saturé (au sens hydrogéologique) nous n'étudierons pas l'adsorption du solvant (l'eau).

Dans un processus d'adsorption mettant en jeu des substances faiblement électrolytiques (comme certains colorants utilisés en hydrologie) il est important de considérer si c'est la molécule neutre ou l'ion qui est absorbé, ou les deux simultanément. Dans l'étude de l'adsorption nous ferons donc la distinction entre les substances électrolytiques et non-électrolytiques.

### 2.2.1.- CLASSIFICATION DES ISOTHERMES [GILES (1960)]

Quoique la majorité des isothermes d'adsorption sur des solides à partir d'une solution ait la forme classique de l'isotherme de Langmuir, il arrive qu'on observe aussi d'autres formes. Elles ont été classées par GILES (Figure 5). La classification est basée sur la pente initiale de l'isotherme et la sous-classification sur sa forme à plus fortes concentrations.

## CLASSES

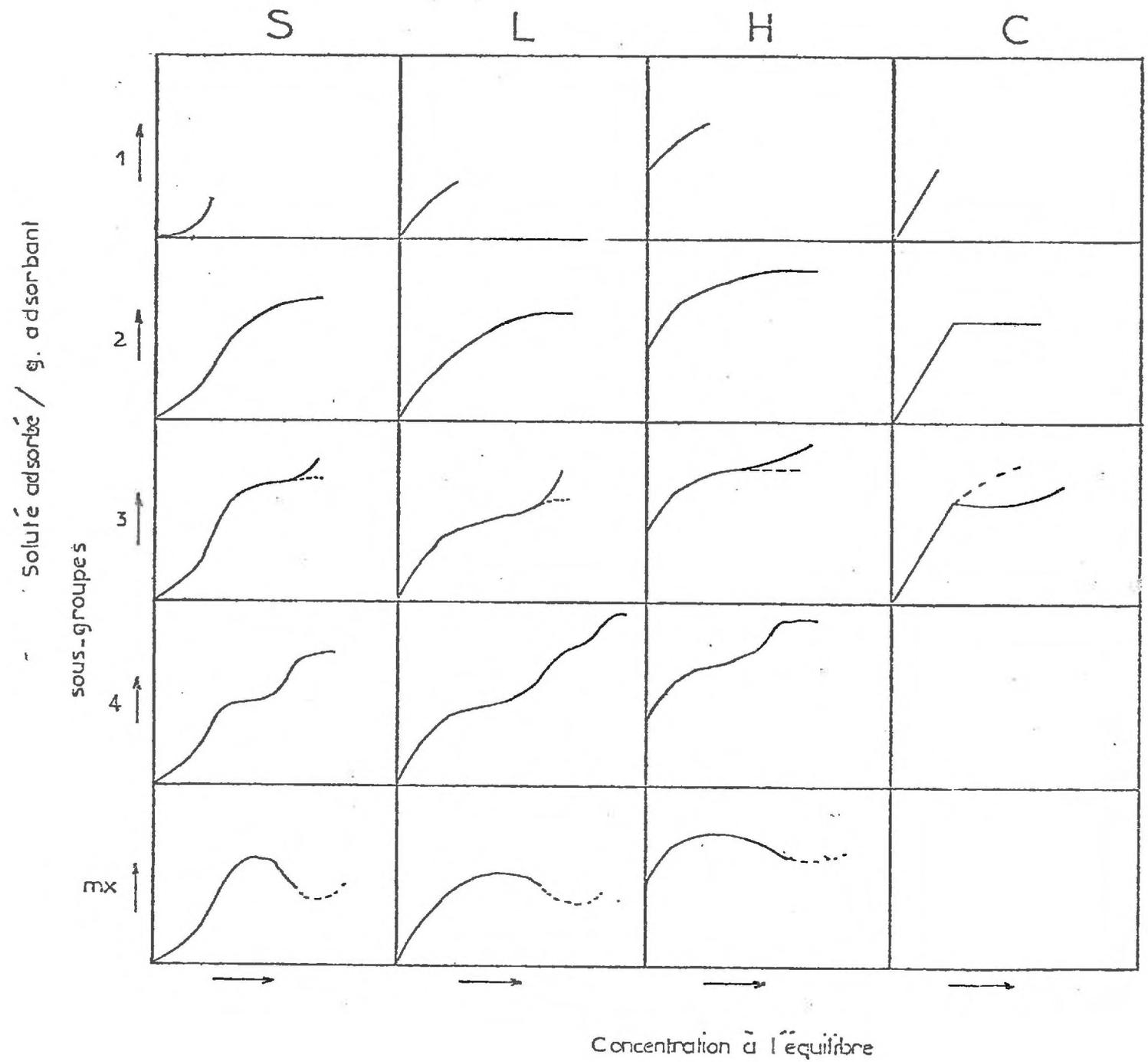


Figure 5 : Classification des isothermes de fixation solide-liquide [GILES (1960)]

Les formes S et L de cette classification sont identiques aux formes III et I de la classification de BRUNAUER (1938). Par contre les formes H et C ne se retrouvent pas en adsorption gazeuse.

### 2.2.2. - LES PRINCIPAUX MECANISMES INTERVENANT

[GREGG (1967), ADAMSON (1967)]

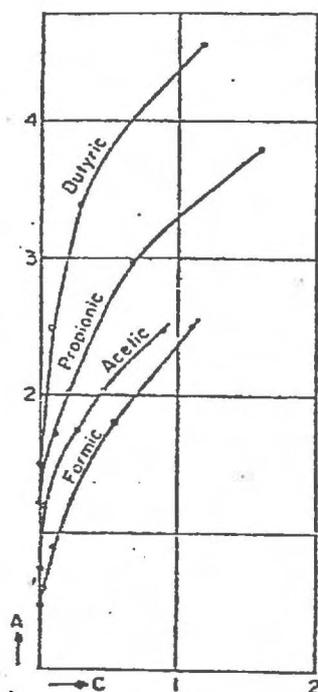
#### a) Cas des solutions non électrolytiques

Le soluté est adsorbé à l'état moléculaire. On peut dégager 3 règles principales régissant l'adsorption :

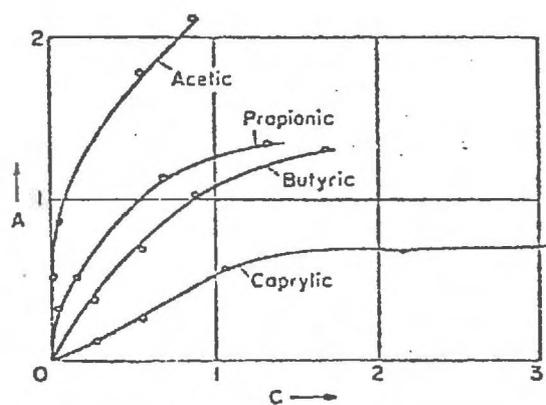
- Effet de polarité : un adsorbant polaire (non polaire) adsorbera préférentiellement un composé polaire (non polaire) d'une solution non polaire (polaire).
- Règle de Traube : l'adsorption de substances organiques en solution aqueuse croît fortement et régulièrement lorsqu'on monte dans les séries homologues. Ceci est illustré par la Figure 6a. HOLMES et McKELVEY (1928) notent que l'ordre est inversé si l'adsorbant est polaire et le solvant non polaire (Figure 6b).
- Solubilité : il y a une relation inverse entre l'adsorption d'une substance et sa solubilité dans le solvant utilisé [KIPLING (1965)]

#### b) Cas des solutions électrolytiques

- Facteurs régissant l'adsorption : les ions d'un sel ionisable ont des comportements différents. Ils ne s'adsorbent pas en quantités équivalentes. Les facteurs qui régissent l'adsorption des ions sont de 2 ordres :
  - . la charge de l'ion : un adsorbant peut avoir une grande affinité pour les cations et une affinité très faible et même nulle pour les anions.
  - . des considérations stériques : des ions très gros peuvent ne pas être adsorbés. Dans les considérations stériques, il faut, non seulement tenir compte de la taille de l'ion, mais encore et surtout de celle de l'ion solvaté. Les ions ont tendance à s'entourer de molécules d'eau et, donc, les dimensions à considérer sont celles de l'ion hydraté.



a : Adsorption des acides gras en solution aqueuse sur du charbon.



b : Adsorption des acides gras en solution dans le toluène sur du silicagel.

Figure 6 : Différenciation de l'ordre d'adsorption dans une série homologue suivant les polarités du solvant et du substrat [in EMSCHWILLER (1961)]

- Mécanismes d'interaction : l'interaction d'un électrolyte avec un adsorbant peut prendre l'une des formes suivantes :
- . interactions superficielles : l'électrolyte peut être adsorbé "in toto" ; ce cas est identique à celui de l'adsorption moléculaire exposé précédemment.
  - . interactions à proximité : les ions d'un signe donné sont fixés très fortement avec ceux d'un signe opposé formant la "couche diffuse". Si la surface est chargée électriquement, l'adsorption pourra être interprétée selon le modèle de STERN. Dans un autre cas, elle se présentera sous la forme d'un échange d'ions au sein de la couche diffuse, laquelle peut se former, par exemple, au sein de l'interfeuillet de certaines argiles (montmorillonite).

Le phénomène étant plus complexe que celui de "l'adsorption" nous parlerons plutôt de "sorption".

### 2.2.3.- LES RELATIONS EMPIRIQUES DE SORPTION

L'isotherme classique de forme L peut être, aux faibles concentrations, ajustée à l'équation de FREUNDLICH

$$c_s = Ac \frac{1}{\alpha_s}$$

$c_s$  : masse de soluté sorbée par gramme de substance

$c$  : concentration dans la solution à l'équilibre

$A, \alpha_s$  : constantes ( $\alpha_s > 1$ )

D'autres équations en dérivent telles celles de WIEGNER et JENNY (1927) et JOWETT (1961).

On trouvera le détail de ces expressions dans [ROCHON (1974)]

### 2.2.4.- LES MODELES DE SORPTION

a) Le modèle de LANGMUIR (1918) [in ADAMSON (1967)]

Comme pour l'adsorption des gaz, LANGMUIR postule que la surface est énergétiquement homogène, qu'il n'y a pas d'interaction des molécules entre elles et que l'adsorption est monocouche.

En écrivant, qu'à l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption du soluté sont égales, nous démontrerions aisément que :

$$\frac{n}{n_0} = \theta = \frac{bc}{1 + bc}$$

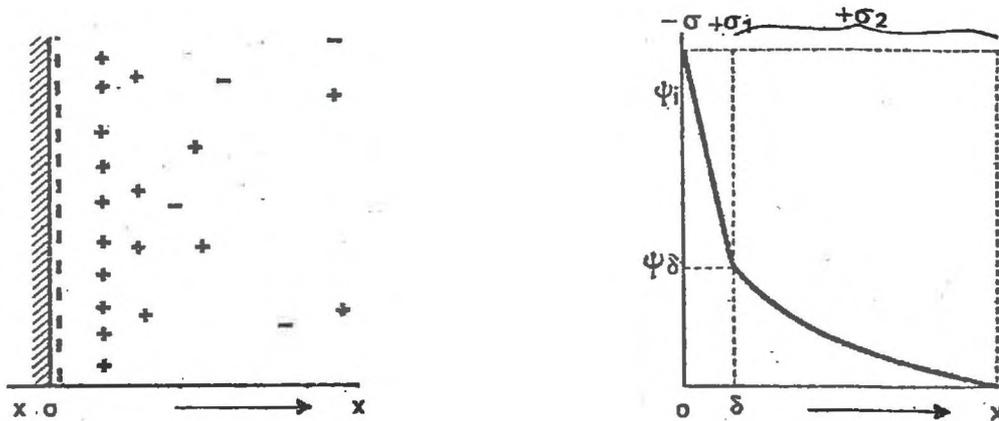
- n : nombre de molécules adsorbées par unité de surface  
 n<sub>0</sub> : nombre de molécules adsorbées en une monocouche complète  
 θ : taux de recouvrement  
 c : concentration en solution à l'équilibre  
 b : constante dépendant de l'énergie de sorption =  $\frac{k}{n_0 k'} e^{\frac{E}{RT}}$   
 k, k' : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption  
 E : énergie d'adsorption  
 R : constante des gaz parfaits  
 T : température

#### b) Modèle B.E.T.

L'extension du raisonnement cinétique du modèle précédent au cas de l'adsorption physique en couches multimoléculaires aboutit à la formule B.E.T. [ADAMSON (1967)]

#### c) Le modèle de STERN [SHAW (1966), DAVIES-RIDEAL (1963)]

Autour d'une particule chargée, plongée dans une solution d'électrolyte, les anions et les cations se distribuent dans un certain espace formant un nuage d'ions dont la structure dépend de la densité de charges de la particule, de la nature des ions, de la température et de la concentration en électrolyte. On appelle couche double cet ensemble.



- $\sigma$  : densité de charges  
 $\psi_i$  : potentiel total  
 $\psi_\delta$  : potentiel entre les couches diffuse et compacte  
 $x$  : distance par rapport à la surface.

Figure 7 : Représentation schématique de la couche double

Dans ce modèle, on considère que la plus petite distance à laquelle un ion peut s'approcher de la surface, est donnée par le rayon ionique. Il y a donc en surface une couche d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle le potentiel électrique varie linéairement de  $\psi_i$  à une valeur  $\psi_\delta$  appelée potentiel de STERN. A partir de la distance  $\delta$ , une distribution statistique du type GOUY (1910) s'établit à nouveau. Pour tenir compte des interactions spécifiques STERN introduit un "potentiel d'adsorption spécifique" qui s'ajoute au terme  $e\psi$  dans l'équation de MAXWELL-BOLTZMAN. Si  $c_s$  représente la concentration de soluté retenu à l'équilibre

$$c_s = c \cdot \exp \frac{z e \psi_\delta + \phi}{kT}$$

- $c$  : concentration à l'équilibre en solution  
 $\psi_\delta$  : potentiel entre les couches diffuse et compacte  
 $\phi$  : potentiel d'adsorption chimique  
 $z$  : valence de l'ion  
 $e$  : charge de l'électron  
 $k$  : constante de BOLTZMAN  
 $T$  : température

L'isotherme selon le modèle de STERN a d'ailleurs la forme de l'isotherme de LANGMUIR, mais avec généralement un faible taux de recouvrement (de l'ordre de 35 %). C'est le modèle le plus souvent retenu pour l'adsorption de petits ions sur des solides relativement inertes (silica gel, alumine activée, charbons...). Malheureusement il dépend de facteurs trop nombreux pour un emploi facile : le potentiel du matériau, le comportement électrocapillaire, l'effet des ions sur le potentiel électrocinétique.

#### d) Remarque

Nous venons de voir quelques unes des différentes expressions choisies pour représenter une isotherme d'adsorption. Il convient de remarquer que toutes ces formules deviennent linéaires lorsque la concentration en solution devient très faible et qu'elles prennent toutes, en première approximation, la forme de l'isotherme de HENRY

$$c_s = Kc$$

$c_s$  : concentration du soluté fixé à l'équilibre

$c$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre

$K$  : constante

### 2.3.- L'ECHANGE D'IONS

S'il y a échange c'est que le solide renferme lui-même des ions comme c'est le cas pour les solides hétéropolaires à structure ionique ; le solide qui fixe un ion de la solution lui en restitue en échange un autre.

Un certain nombre de formules ont été envisagées pour traduire les phénomènes ; elles s'inspirent de la loi d'action de masse [MARINSKY (1966)]

#### 2.3.1.- LOI D'ACTION DE MASSE

S'il y a échange :  $n\bar{A} + p\bar{B} \xrightleftharpoons{K} n'A + p'B$

$\bar{A}, \bar{B}$  substance sur le solide

$A, B$  substance en solution

$K$  est la constante d'équilibre

$$K = \frac{[\bar{B}]^{P'} [A]^{n'}}{[A]^n [B]^P}$$

$$[\bar{B}]^{P'} = K \frac{[A]^n [B]^P}{[A]^{n'}}$$

posons  $[\bar{B}] = c_s$  soluté échangé

$[B] = c$  soluté restant en solution

$$c_s = K \frac{[A]^{\frac{n}{P'}} c^{\frac{P}{P'}}}{[A]^{\frac{n'}{P'}}$$

De nombreuses lois en dérivent qui sont souvent autant de cas particuliers. MAGISTAD, FIREMAN et MABRY (1944) en expérimentèrent quelques unes et trouvèrent qu'elles sont souvent plus satisfaisantes que les équations empiriques de l'adsorption (FREUNDLICH).

Toutefois, lorsque les concentrations en soluté sont faibles, les variations de concentrations des ions échangés sont peu importantes et, en première approximation

$$K \frac{[A]^{\frac{n}{P'}}}{[A]^{\frac{n'}{P'}}} \neq K' \text{ constante}$$

La loi d'action de masse peut alors être assimilée à une équation de FREUNDLICH.

$$c_s = K' c^{\frac{P}{P'}}$$

### 2.3.2.- EQUATIONS DERIVEES DE L'EQUILIBRE DE DONNAN (1911)

Lorsqu'un échangeur d'ion est conditionné sous forme d'une membrane, c'est-à-dire d'une phase solide ayant une cohésion suffisante pour constituer une paroi susceptible de séparer physiquement deux solutions, tout en ayant une perméabilité non nulle pour les éléments dissous

(le solvant y compris), certains paramètres (charge électrique, sélectivité de l'échangeur) confèrent au système des propriétés assez particulières [FRIPIAT (1971)]. Si l'échangeur est cationique par exemple, le transfert des cations à travers la membrane est notablement plus élevé que celui des anions. On dit que la membrane est dotée d'une "perméabilité sélective" et le déséquilibre est accompagné d'un effet électrique qu'on peut mesurer par une différence de potentiel entre les deux solutions séparées par la membrane (électrode de verre pour la mesure du pH).

$$E_{\text{Donnan}} = - \frac{RT}{z \mathcal{F}} \text{Log} \frac{c_s}{c}$$

$c_s$  : concentration de l'ion sur la membrane

$c$  : concentration de l'ion en solution

$z$  : valence de l'ion considéré

$\mathcal{F}$  : le Faraday

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température

Cette expression peut encore s'écrire :

$$c_s = c. \exp \frac{z \mathcal{F} E_{\text{donnan}}}{RT}$$

ce qui donne une formulation semblable à celle du modèle de STERN.

Une particule d'argile avec la double couche qui l'entoure peut être assimilée à un tel système ; les attractions entre la particule chargée et les ions, déterminent une contrainte qui se traduit par une distribution non uniforme des ions dans le système, analogue à celle que l'on observe en présence d'une membrane semi-perméable.

L'étude théorique des effets de membrane a beaucoup progressé depuis celle de DONNAN et pour plus de détails il conviendrait de consulter l'ouvrage de FRIPIAT (1971)

### 2.3.3.- CONCLUSIONS

Pour des faibles concentrations, la loi d'action de masse se rapproche en première approximation d'une équation d'isotherme de FREUNDLICH avec un exposant voisin de 1, donc une fois encore d'une isotherme linéaire.

L'équilibre d'interaction d'une solution électrolytique peu concentrée sur un solide quelconque où les phénomènes que nous venons de décrire (adsorption, échange d'ions) peuvent intervenir simultanément semble donc pouvoir se représenter par une isotherme de type FREUNDLICH proche de la linéarité.

A plus fortes concentrations il serait difficile de choisir une représentation correcte étant donné la diversité des phénomènes qui ont lieu et des interprétations possibles.

Pour cette même raison nous emploierons le terme de "fixation" pour caractériser la rétention d'un soluté sur un matériau quelconque.

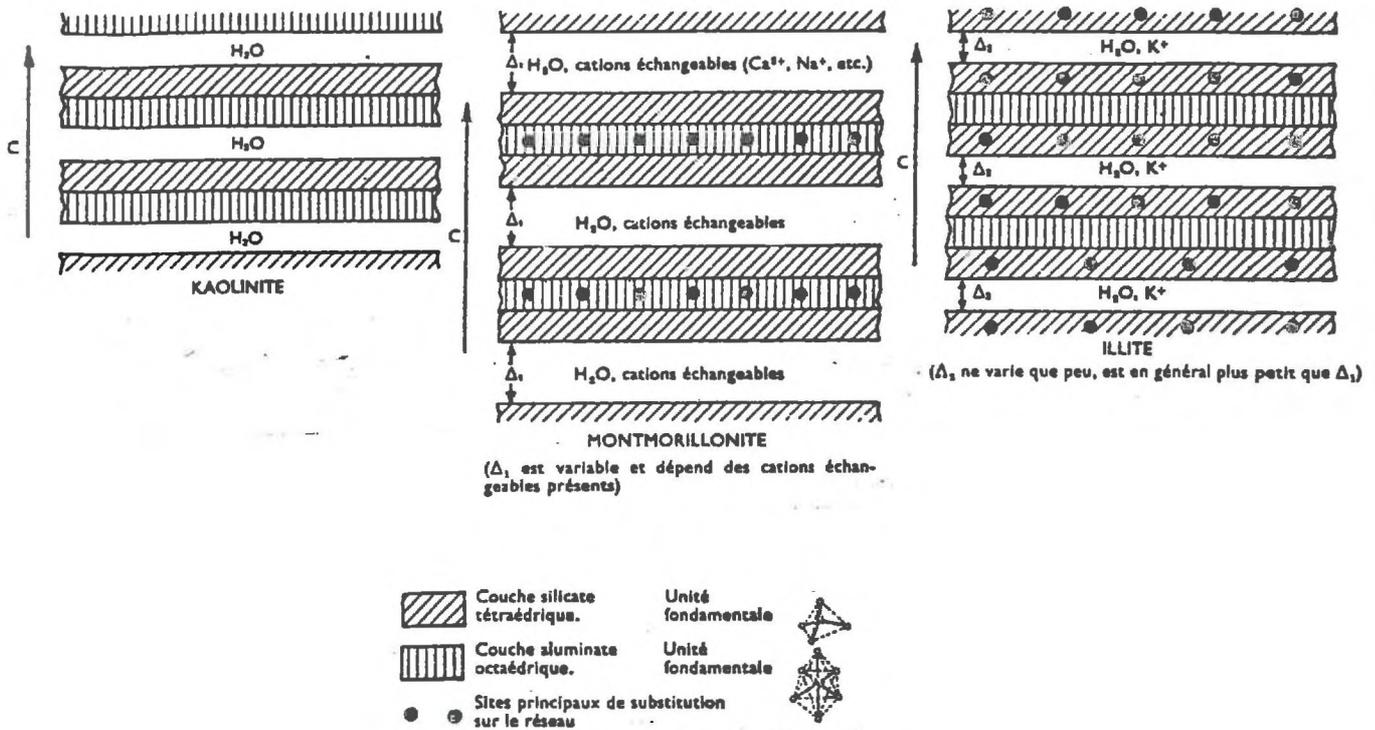
### 2.4.- FIXATION DES IONS DANS LES ARGILES

Dans le sol, c'est essentiellement la fraction argileuse qui possède les propriétés de retenir diverses substances en quantité importante.

Deux motifs structuraux sont à la base de l'organisation des phyllosilicates : d'une part le motif tétraédrique de  $\text{Si O}_4$  et d'autre part le motif octaédrique  $\text{Al (OH)}_6$ .

Les motifs tétraédriques et les motifs octaédriques forment des plans distincts et sont reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène commun. L'empilement régulier des couches octa et tétraédriques est à l'origine de la structure feuilletée. Les charges négatives des faces des feuillets sont compensées par des cations alcalins et alcalino-terreux situés en général entre les feuillets, dans l'espace dit interlamellaire.

La figure 8 montre d'une façon très simplifiée 3 types structuraux d'argiles.



**Figure 8** : Représentation schématique des structures en couches caractéristiques de certains types d'argiles [in AMPHLETT (1958)]

#### 2.4.1.- FIXATION DES CATIONS DANS LES ARGILES

##### a) Causes de la fixation cationique [RUELLAN, DELETANG (1967)]

Elles sont essentiellement de deux ordres :

- Echange dans les couches : des substitutions internes peuvent se produire en position octaédrique (remplacement de  $Al^{+++}$  par des  $Mg^{++}$ ,  $Ni^+$ ,  $Fe^{++}$ ...) et en position tétraédrique (remplacement de  $Si^{4+}$  par des  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ).

Ces remplacements donnent naissance à des déficits de charges positives qui seront compensées en surface des feuillets par des cations échangeables. Les échanges avec ces cations seront d'autant plus importants et aisés que la liaison entre les couches sera faible.

- Echange sur les bords : les cations peuvent se fixer sur les liaisons brisées ou les hydroxyles répartis sur le pourtour des feuillets. Ce type d'échange est d'autant plus important que la taille des particules diminue (exemple pour la kaolinite figure 9).

b) Les facteurs régissant la fixation des cations

- La nature de l'ion : plus la valence d'un cation est grande, plus son pouvoir de déplacement est important et plus il est difficile à déplacer. Pour les ions de même valence, on a établi une liste par ordre d'échangeabilité [GIESEKING, JENNY (1936)]

Cations monovalents



Cations divalents



Outre la valence, on peut penser que c'est la taille de l'ion hydraté qui détermine l'échangeabilité du cation : plus il est grand, plus il est échangeable.

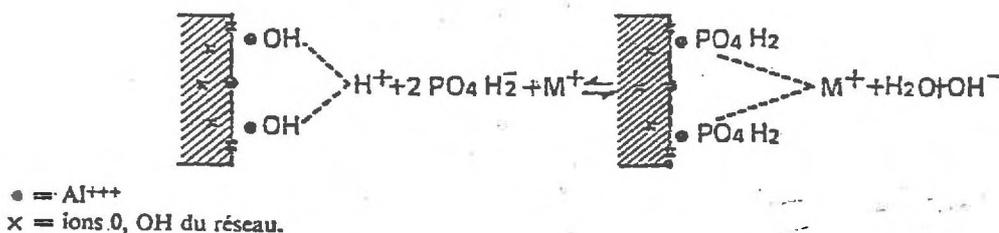
- La nature de l'échangeur : Un échangeur est caractérisé par :
  - . sa capacité d'échange
  - . ses accidents de surface
  - . la force et à la distribution de ses charges négatives
- La concentration : une augmentation de la concentration provoque une augmentation du pouvoir de déplacement du cation, mais la valeur de cette augmentation dépend du cation à remplacer, du cation remplaçant et des valences des cations [GRIM (1953)].
- La température : lorsqu'on chauffe une argile, les échanges se font moins facilement : en effet, les cations échangeables auront tendance à pénétrer à l'intérieur des feuillets et à atteindre les espaces vides de la couche octaédrique [HOFMANN, KLEMAN (1950)]. Cette influence sera d'autant plus accentuée que l'argile est gonflante [GRIM (1953)]
- Les anions : les anions non complexants et ne donnant pas de sels insolubles n'affectent pas les échanges de cations.

## 2.4.2.- FIXATION DES ANIONS DANS LES ARGILES [RUELLAN, DELETANG (1967)]

### a) Causes de fixation des anions

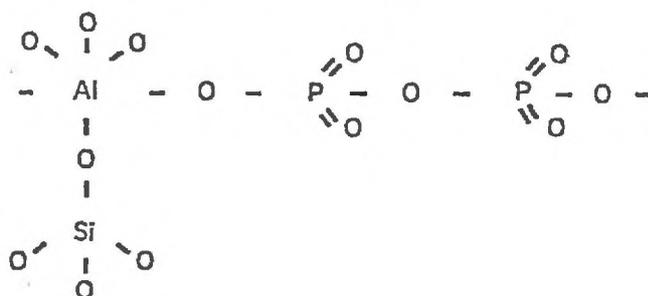
- Echange avec les hydroxyles des argiles : La fixation des anions se ferait essentiellement en remplacement des hydroxyles des argiles ; la réaction dépendrait de leur accessibilité [GRIM (1953)] et le seul facteur empêchant une substitution complète est le fait que beaucoup de ces derniers sont situés entre les feuillets, donc difficilement accessibles pour certaines argiles (kaolinite).

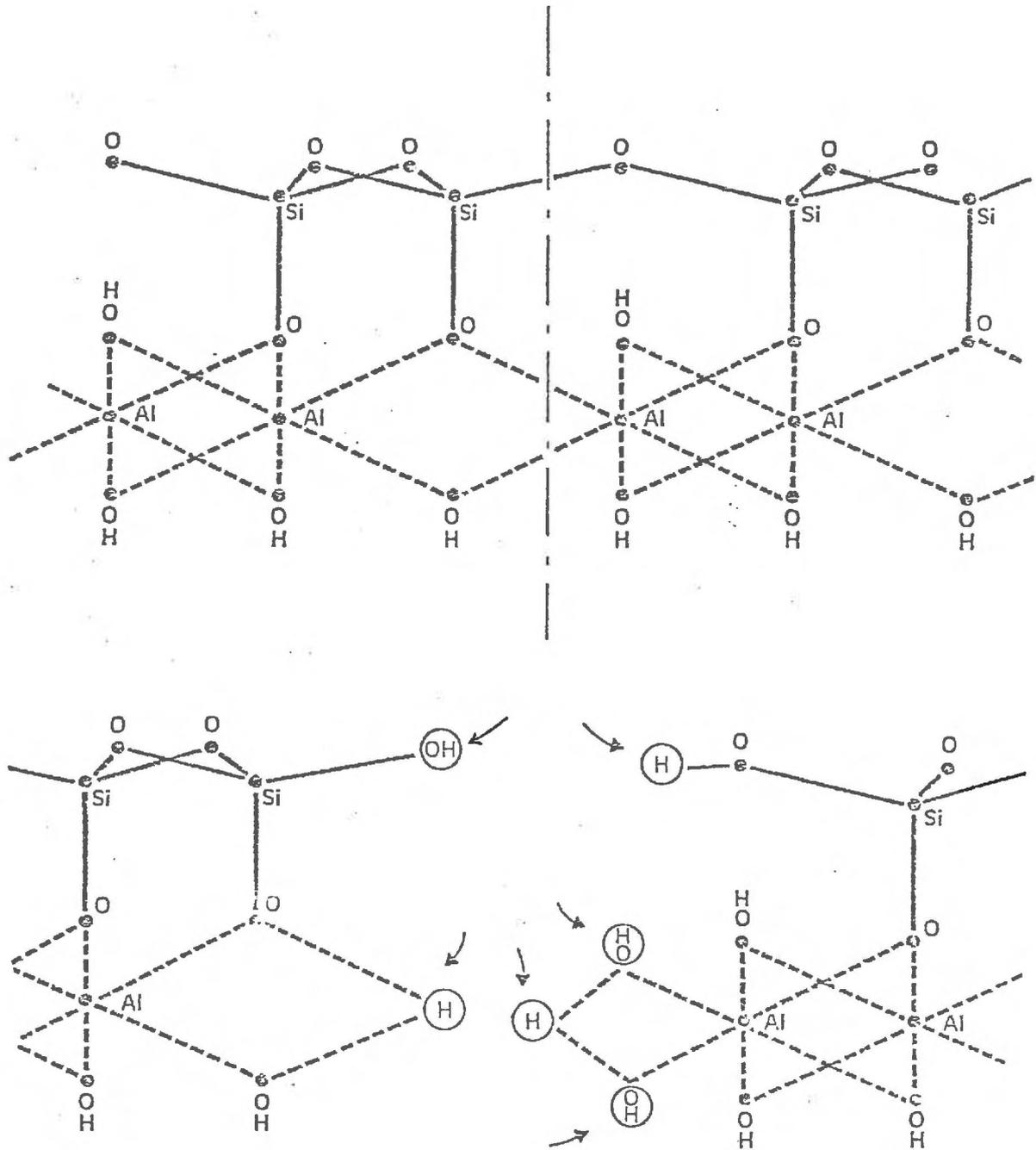
DEAN et RUBINS (1947) montrèrent que pour les argiles dont la capacité d'échange en cations est due aux liaisons de bordure (kaolinite), les capacités d'échange en anions et cations sont comparables. Par contre pour une montmorillonite, la capacité d'échange en anions est beaucoup plus faible que celle en cations. Il semblerait que seuls les hydroxyles liés à l'aluminium de la couche octaédrique, en bordure des feuillets, seraient remplaçables (Figure 9). Ceci fut particulièrement étudié par WEY (1954) qui précisa les modalités de fixation de l'anion phosphorique sur une montmorillonite.



- Phénomènes d'addition et de substitution : les anions tels les phosphates, arsénates, borates... qui ont à peu près la même taille et la même forme que les tétraèdres de silice pourraient s'encastrent, s'adapter sur les bords des feuillets, formant comme des extensions de ces feuillets.

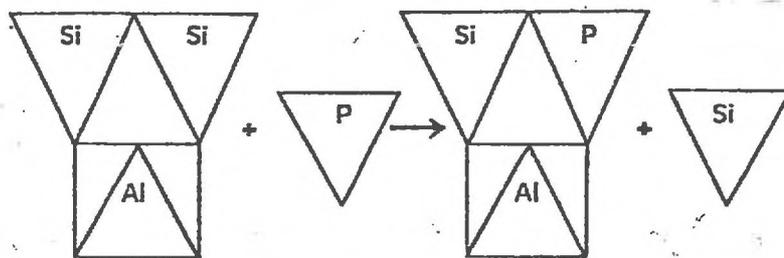
. addition [SCHELL, JORDAN (1959)]





**Figure 9** : Apparition de liaisons de bordure lors du broyage d'une kaolinite [in RUELLAN-DELETANG (1967)]

. substitution même [WEY (1956)]



Les sulfates, chlorures, nitrates sont beaucoup moins fixés car ils n'ont pas la forme voulue pour s'encastrent ou se substituer aux  $\text{Si O}_4$ .

- Présence de charges positives : La capacité de rétention en anions pourrait également être due à des déficits de charge négative existant à l'intérieur des feuillets d'argile et pour FRIPIAT, GASTUCHE et VANCAMPERNOLLE (1954) ces charges (+) localisées sur une surface de charge (-) expliqueraient l'adsorption de certains anions réputés inactifs,  $\text{Cl}^-$  par exemple.

Les charges (+) pourraient avoir aussi pour origine un excès d'alumine en position octaédrique. Plus vraisemblablement, on peut supposer que, sur les micelles, apparaissent localement des charges (+) liées à certains ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  situés en bordure des cristallites : ces sites (+) peuvent demeurer non saturés en présence d'une solution d'électrolyte peu concentrée [RUSSEL (1961)].

- Rôle des cations échangeables : WEY (1954) conteste l'interprétation de BARBIER et CHABANNES (1948) en affirmant que les cations échangeables ne jouent aucun rôle dans la fixation des anions.
- Rôle des hydroxydes de fer et d'aluminium associés : D'après RUSSEL (1950) les charges (+) qui seraient responsables de la fixation des anions ne font pas partie des cristaux d'argile, mais sont situés sur les hydroxydes de fer associés à l'argile. Ces charges (+) seraient dues au départ des ions  $\text{OH}^-$  de ces composés, départ d'autant plus fort que le pH du milieu diminue.

#### b) Facteurs régissant la fixation des anions

- La concentration en anions : La quantité d'anions fixés par échange croît avec la concentration en anions de la solution. Aux très fortes concentrations, la fixation de nouvelles quantités d'anions décroît

sans pour cela devenir nulle. D'autre part les anions n'ont pas tous la même possibilité de se fixer.

- La nature de l'adsorbant : La capacité de rétention est d'autant plus grande que la surface est grande et que la teneur en sesquioxydes (fer, aluminium) est importante [SCHELL, JORDAN (1959)]
- Le pH : La plus grande rétention des anions se manifestera quand la concentration en électrolyte sera suffisamment forte pour permettre la saturation complète des sites positifs apparus, sites d'autant plus nombreux que le pH sera plus bas [RUSSEL (1950)]

## 2.5.- CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique a montré la diversité des processus physico-chimiques pouvant se manifester lors d'une interaction d'un solide avec une solution électrolytique. En considérant le comportement d'un seul ion d'un tel système, il est impossible de différencier quelle part de la rétention est due à l'adsorption ou à l'échange d'ion. Aussi avons nous adopté le terme général de "fixation" pour caractériser l'ensemble du phénomène.

Cette étude a également montré que, parmi la multitude de représentations possibles des isothermes de fixation, l'équation de FREUNDLICH était, aux faibles concentrations, la mieux adaptée pour représenter l'équilibre entre une solution et un sous-sol.

Nous avons étudié plus particulièrement les caractères de rétention des argiles étant donné leur abondance dans la plupart des sous-sols. Si leur pouvoir de fixation des cations est dominant du fait de la présence des cations échangeables, les argiles peuvent également retenir les anions dans certaines conditions.

---

CHAPITRE 3  
 DEFINITION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES  
 DES MATERIAUX ET DES SOLUTIONS UTILISES

### 3.1.- CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX

#### 3.1.1.- CHOIX DES MATERIAUX

Le but initial de cette étude étant de mettre au point des tests comparatifs de fixation des traceurs utilisés en hydrologie, nous avons d'abord pensé utiliser des argiles et des zéolithes synthétiques, matériaux réputés pour leur forte sorption sélective.

En fait les gros cations de colorants xanthéniques couramment utilisés en hydrologie ne pouvant pénétrer dans la structure des zéolithes, l'étude avec celles-ci a été rapidement abandonnée.

Pour des raisons de reproductibilité dans d'autres études nous avons alors pris le parti de rassembler un certain nombre de matériaux bien définis, que nous appellerons "matériaux-modèles".

Ceux-ci ont été choisis en petit nombre pour limiter l'étude et suivant deux objectifs :

- leur grande sélectivité en sorption,
- leur abondance dans les sous-sols.

Nous avons ainsi sélectionné :

- le quartz, représentatif des matériaux à forte teneur en silice,
- la calcite, représentative des milieux karstiques,
- 2 argiles d'altération, la bentonite et la kaolinite.

La chronologie des essais et notre volonté de retour progressif du laboratoire à la réalité naturelle ont imposé le choix de deux autres matériaux polycomposés :

- un échantillon du sable alluvial de l'Isère,
- un échantillon du terrain de la parcelle de BONNAUD où seront effectués les essais en vraie grandeur (chapitre 10).

Pour que les résultats que nous avons obtenus puissent prétendre à une certaine valeur d'universalité il convient de bien définir ces différents matériaux.

### 3.1.2.- CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX

Un certain nombre d'analyses ont été effectuées sur les matériaux sélectionnés.

Les compositions chimiques, les surfaces spécifiques et les porosités différentielles ont été réalisées au BRGM à Orléans.

Les courbes granulométriques ont été obtenues, soit par le BRGM, soit par nous même par tamisage puis sédimentation.

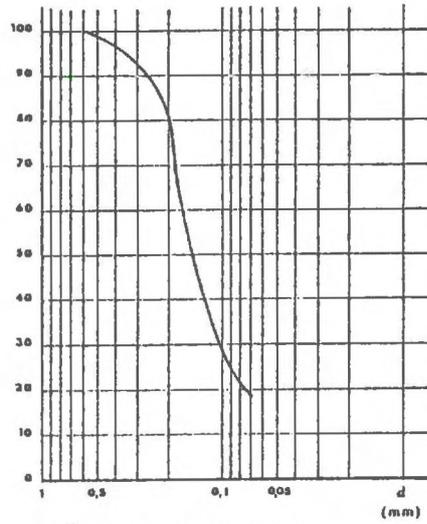
Les diffractométries aux rayons X et les A.T.D. ont été effectuées au cours d'un stage effectué à l'ORSTOM [ROCHON (1973)] (\*).

#### a) Le quartz

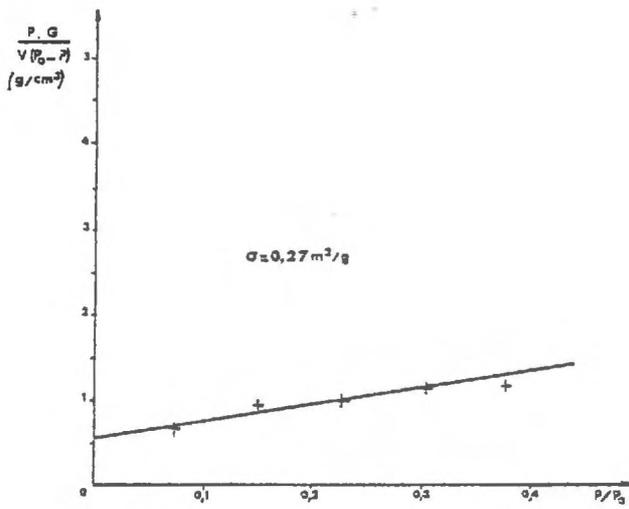
- provenance : fournie par "QUARTZ et SILICE", cette poudre de silice a été obtenue à partir de sable de Fontainebleau fondu, broyé et tamisé en grains (tamis 40/150).
- composition chimique :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
%	98,84	0,28	0,16	0,14	0,01	0,01	0,065	0,12

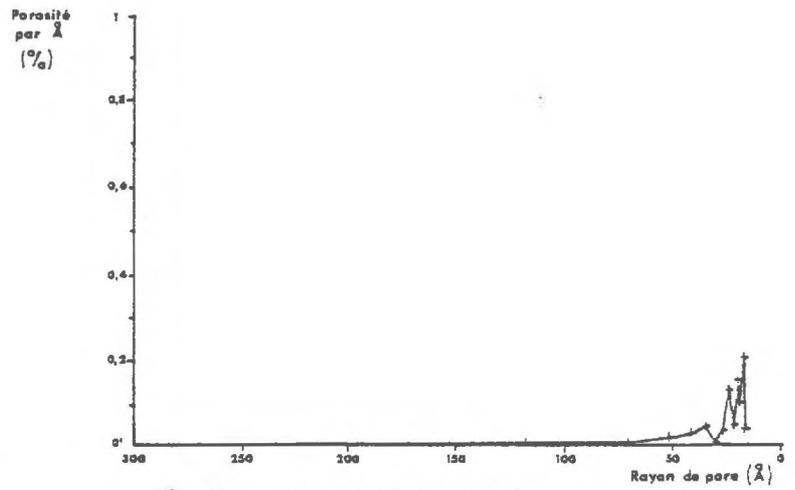
(\*) Nous tenons à remercier M. PINTA du Laboratoire de Spectrographie pour son accueil et pour avoir bien voulu nous initier aux différentes techniques d'analyses des argiles.



(a) GRANULOMETRIE



(b) DROITE B.E.T



(c) POROSITE DIFFERENTIELLE

Figure 10 : Caractéristiques du quartz

- Granulométrie :

La courbe granulométrique (figure 10a) permet de déterminer

- . le diamètre moyen des grains :  $d_{50} = 0,15 \text{ mm}$
- . le coefficient d'uniformité :  $\frac{d_{85}}{d_{15}} = 3,67$

- Masse volumique :

$$\rho = 2,42 \text{ g/cm}^3$$

- Texture :

Sur les figures 10 b et 10 c sont représentées les courbes donnant la surface spécifique ( $\sigma = 0,27 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à l'azote et la distribution des pores.

La surface spécifique obtenue à partir du diamètre moyen des grains ( $\sigma = \frac{6}{\rho d_{50}} = 0,017 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est nettement différente. Cela peut s'expliquer par le fait que les particules tamisées sont peut être des agglomérats de grains plus petits qui peuvent, en outre, être microporeux (figure 10 c).

b) Le calcaire :

- Provenance : fourni par "BALTHAZAR et COTTE", ce matériau calcaire est extrait d'une carrière du massif du VERCORS, puis broyé façon "verrerie".

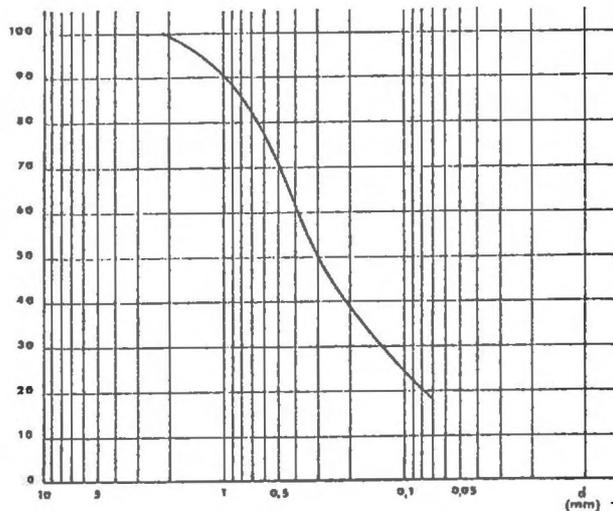
- Composition chimique :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
%	0,2	0,26	0,07	55,3	0,06	0,03	0,035	43,78

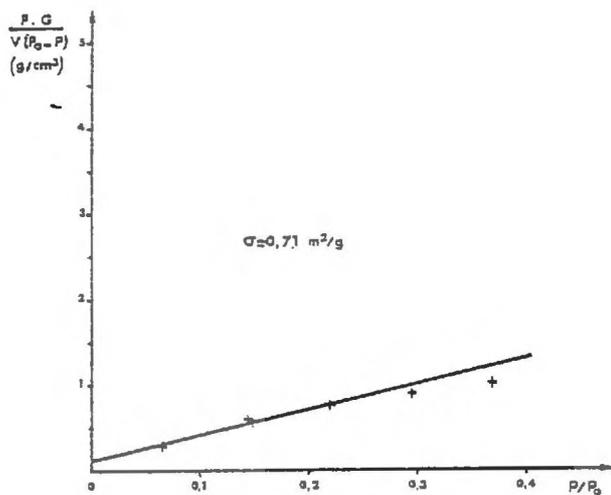
- granulométrie :

La courbe granulométrique (figure 11 a) permet de déterminer :

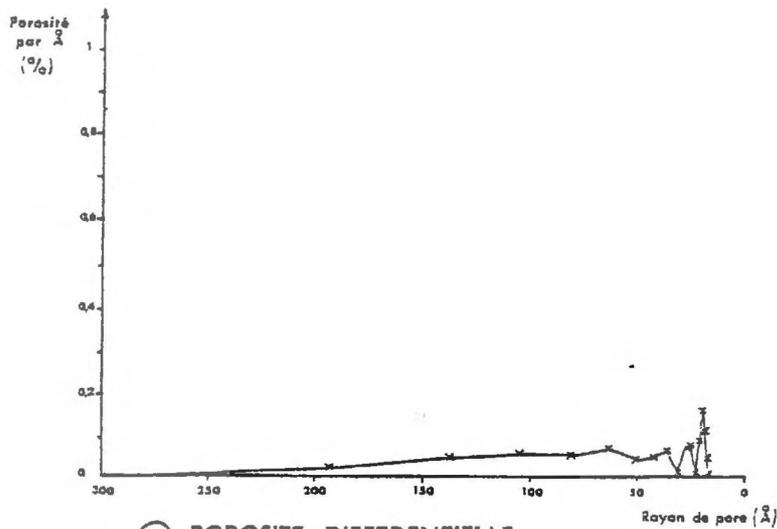
- . le diamètre moyen des grains :  $d_{50} = 0,3 \text{ mm}$
- . le coefficient d'uniformité :  $\frac{d_{85}}{d_{15}} = 16$



Ⓐ GRANULOMETRIE



Ⓑ DROITE B.E.T



Ⓒ POROSITE DIFFERENTIELLE

Figure 11 : Caractéristiques du calcaire

- masse volumique :

$$\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$$

- texture :

Sur les figures 11 b et 11 c sont représentées les courbes donnant la surface spécifique ( $\sigma = 0,71 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à l'azote et la distribution des pores.

La surface spécifique obtenue à partir du diamètre moyen des grains ( $\sigma = \frac{6}{\rho d_{50}} = 0,007 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est cette fois totalement différente.

Ceci peut s'expliquer par la forte densité de macropores mise en évidence par la porosité différentielle.

c) La kaolinite

- provenance : fournie par le laboratoire de Spectrographie de l'ORSTOM cette argile présente toutes les caractéristiques d'une kaolinite pure [ROCHON (1973)]

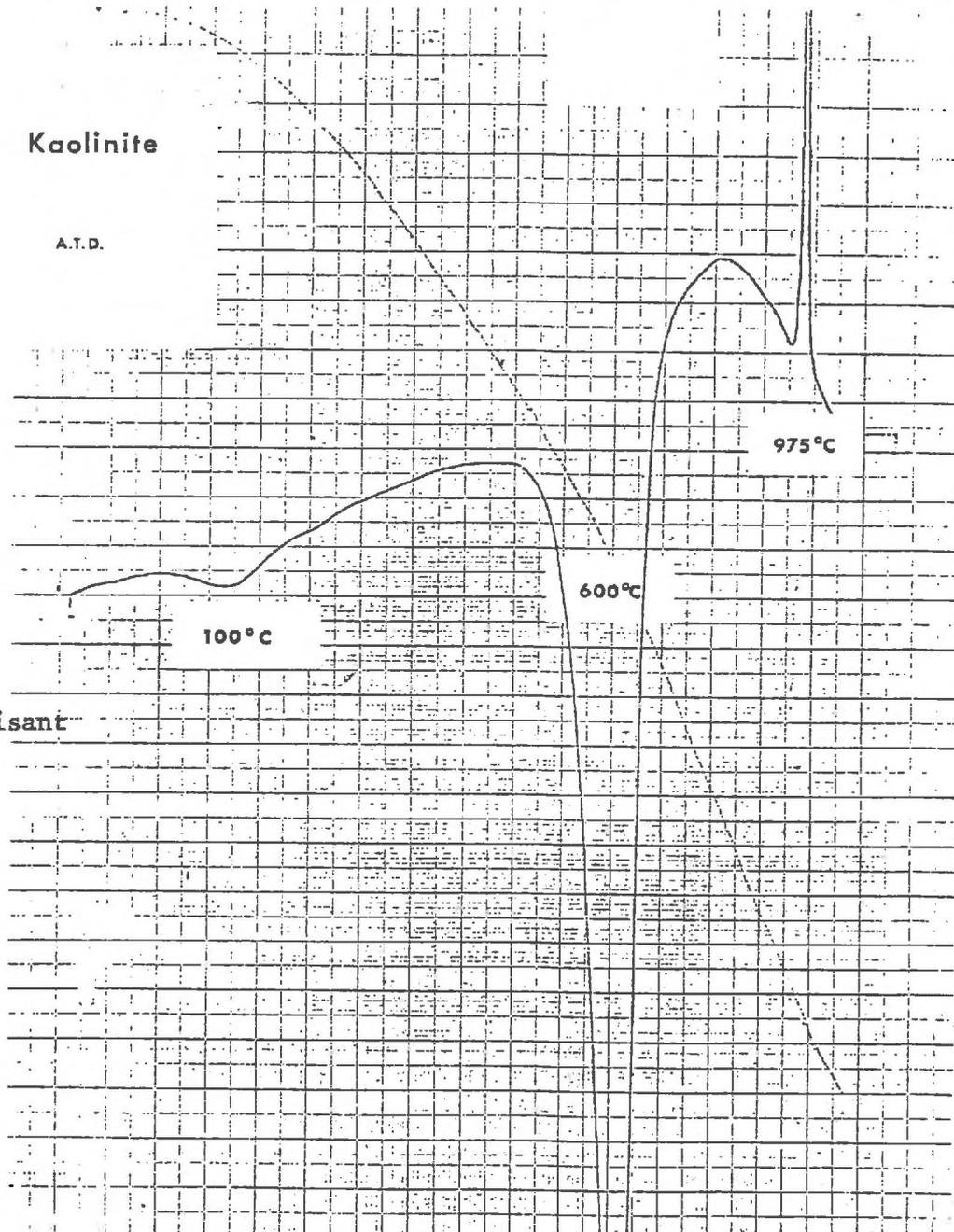
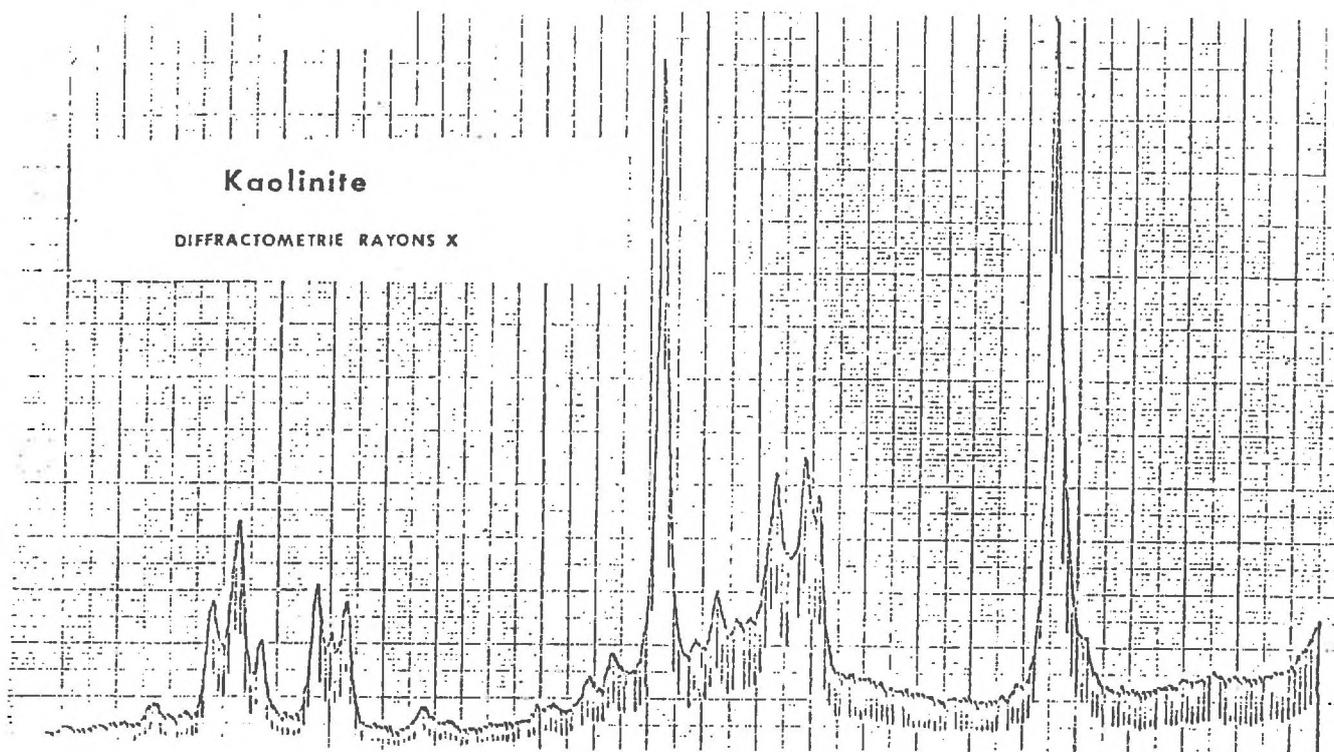
- diffraction aux rayons X : sur la figure 12 nous retrouvons bien l'allure du spectre caractéristique de la kaolinite (l'échantillon avait été orienté préférentiellement afin d'obtenir des raies (001) très intenses). La raie (001) donne l'écartement des feuillets à l'atmosphère ambiante :  $\Delta = 7,3 \text{ \AA}$ .

- analyse thermique différentielle (A.T.D.) : la courbe obtenue (figure 12 b) correspond bien aux courbes types de kaolinite.

Elle présente un petit pic endothermique vers  $100^\circ\text{C}$  correspondant au départ de l'humidité adsorbée, un grand pic endothermique entre  $500$  et  $700^\circ\text{C}$  correspondant à la déshydroxylation et un fort pic exothermique vers  $1000^\circ\text{C}$  qui correspond au changement de structure et à la formation de mullite.

- structure : la structure feuilletée de la kaolinite est schématisée sur la figure 8.

Nous n'avons pas décelé aux rayons X d'écartement des feuillets avec le glycérol, l'éthanol  $90^\circ$ , la diphenylamine, l'acétone, les colorants xanthéniques.



**Figure 12 :**

**Analyses caractérisant  
la Kaolinite**

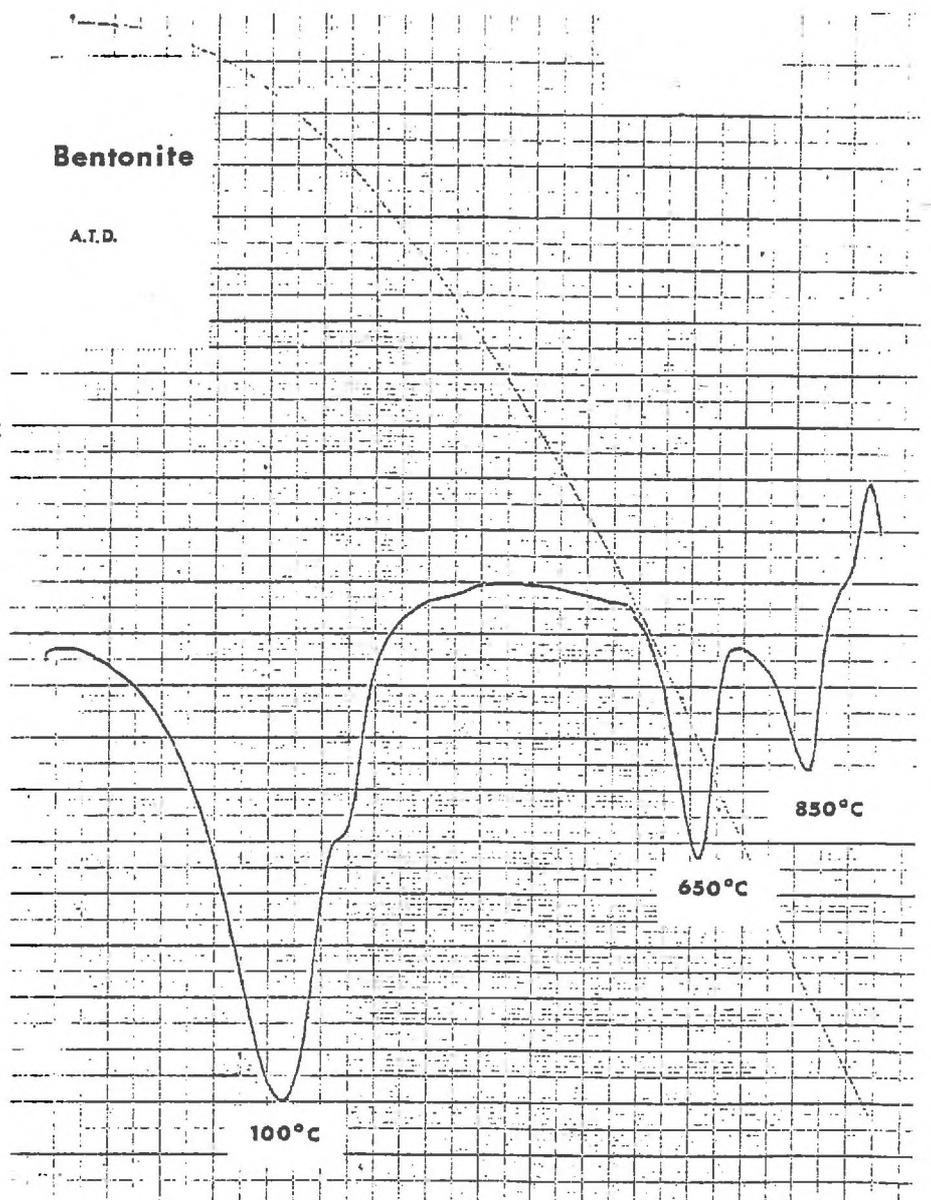
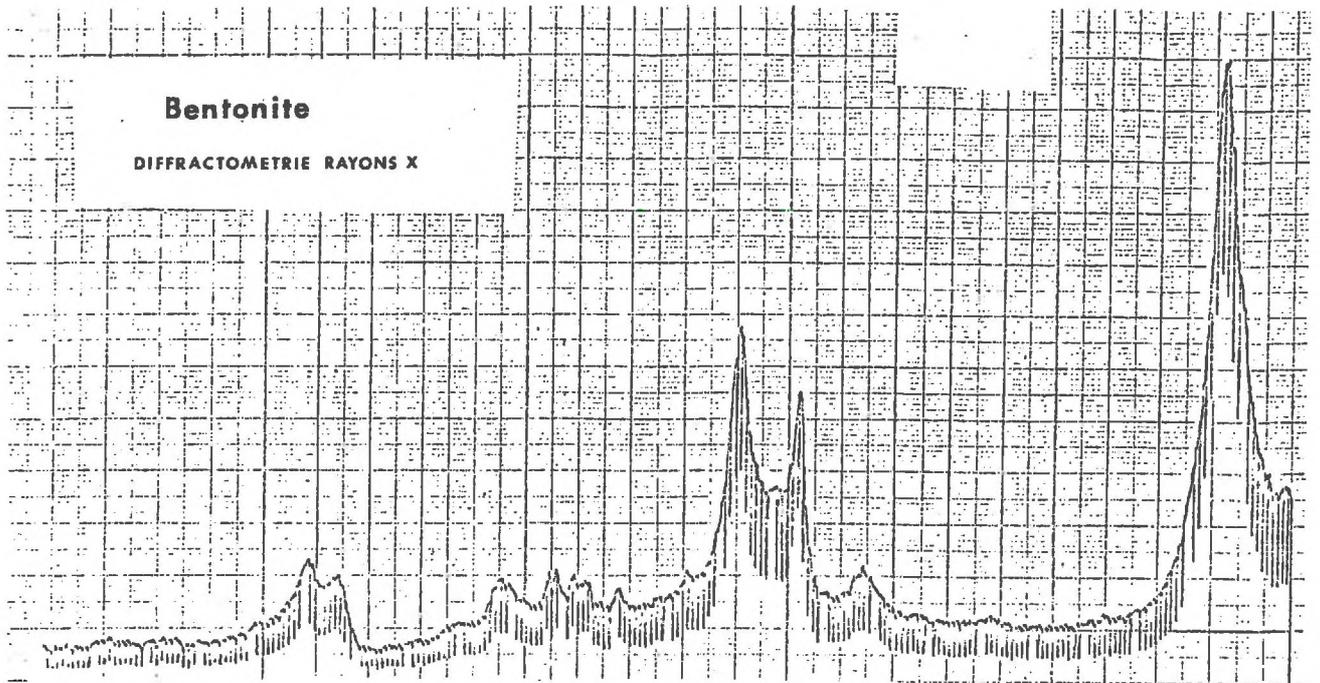


Figure 13 :

Analyses caractérisant  
la bentonite

Sa surface spécifique à l'azote est de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sa capacité d'échange en cations est de l'ordre de  $5 \text{ meq}/100 \text{ g}$ .

#### d) La bentonite

- provenance : fournie comme la kaolinite par le Laboratoire de Spectrographie de l'ORSTOM cette argile présente toutes les caractéristiques d'une bentonite. [ROCHON (1973)]
- diffraction aux rayons X : sur la figure 13a nous retrouvons bien l'allure du spectre caractéristique de la bentonite. La raie (001) du spectre de cet échantillon orienté préférentiellement donne l'écartement des feuillets structuraux :  $\Delta = 14,6 \text{ \AA}$  à l'atmosphère ambiante.
- Analyse thermique différentielle : la courbe (Fig. 13b) correspond bien à celle d'une A.T.D. de montmorillonite présentant un grand pic endothermique à basse température, un pic moyen endothermique vers  $700^\circ\text{C}$  et un plus petit pic en "S" endo-exothermique vers  $850^\circ\text{C}$ - $950^\circ\text{C}$ . Ces pics sont dus respectivement au départ de l'humidité fortement adsorbée entre les couches, à la déshydroxylation et au changement de structure.
- Structure : La structure de la bentonite est schématisée sur la figure 8.

Contrairement à la kaolinite nous avons observé un écartement des feuillets, fort avec le glycérol, léger avec les Rhodamines B et Wt, nul avec les autres substances. Nous donnons à titre indicatif la surface spécifique ( $\sigma = 58 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à l'azote.

Sa capacité d'échange en cations est de l'ordre de  $50 \text{ meq}/100 \text{ g}$ .

### 3.1.3.- CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE TERRAIN

#### a) Le sable de l'Isère

- provenance : fourni par l'Institut de Mécanique de Grenoble où il a servi à d'autres essais, ce sable alluvionnaire a été recueilli sur les rives de l'Isère, puis lavé et séché.

- composition chimique :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
%	59,5	8,6	2,9	11,48	1,42	1,7	0,05	9,24

- reconstitution minéralogique : Nous considérerons que tout le CO<sub>2</sub> provient de la calcite (CaCO<sub>3</sub>)

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CO}_2 \times \frac{100}{44} = 21 \%$$

Les argiles sont des alumino-silicates et il aurait donc été souhaitable de connaître les pourcentages de silice libre et combinée. Pour approcher la proportion d'argiles nous supposerons que tout Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est combiné et donc que :

$$\text{proportion d'argiles} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 8,6 \%$$

La combinaison Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> consomme à peu près 15 % SiO<sub>2</sub>. La silice libre ou quartz est donc de :

$$\% \text{SiO}_2 = 45 \%$$

La diffractométrie aux rayons X de la fraction argileuse de l'échantillon indique la présence d'illite (50 %) et de kaolinite (50 %). Le comportement textural de l'illite est intermédiaire entre ceux de la kaolinite et de la bentonite (interfeuilletts peu gonflants) et RUELLAN et DELETANG (1967) estiment que sa capacité d'échange est d'environ 50 % de celle d'une montmorillonite.

Nous pouvons donc considérer que la composition de la fraction argileuse est équivalente du point de vue rétention à 6,5 % kaolinite et 2 % bentonite.

La composition minéralogique reconstituée de l'échantillon est donc :

$$\begin{aligned} &45 \% \text{ SiO}_2 \\ &21 \% \text{ CaCO}_3 \\ &6,5 \% \text{ kaolinite} \\ &2 \% \text{ bentonite} \end{aligned}$$

- granulométrie : la courbe granulométrique (figure 14a) permet de déterminer :

. le diamètre moyen des grains  $d_{50} = 0,3 \text{ mm}$

. le coefficient d'uniformité  $\frac{d_{85}}{d_{15}} = 3,24$

- masse volumique :

$$\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3,$$

La densité sèche en place est  $1,69 \text{ g/cm}^3$ .

- texture :

Sur les figures 14b et 14c sont représentées les courbes donnant la surface spécifique ( $\sigma = 1,69 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à l'azote et la distribution des pores.

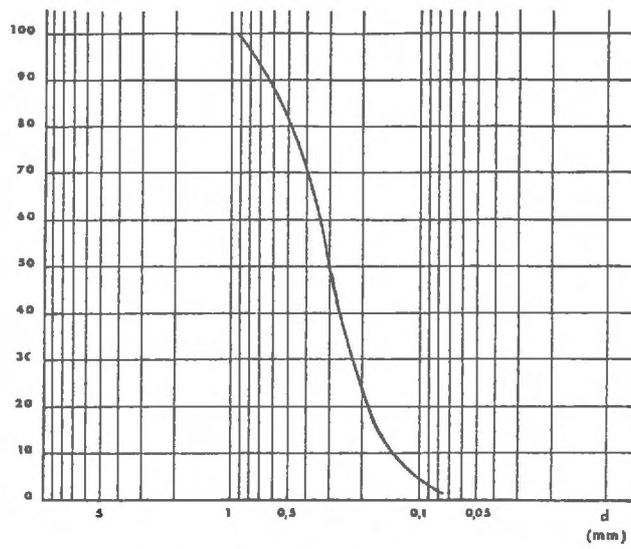
La surface spécifique obtenue à partir du diamètre moyen des grains ( $\sigma = \frac{6}{\rho d_{50}} = 0,007 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est totalement différente. Les macro et micropores, la présence d'argiles à grande surface spécifique expliquent cette grande différence.

b) L'échantillon du terrain de la parcelle expérimentale de BONNAUD utilisé au laboratoire.

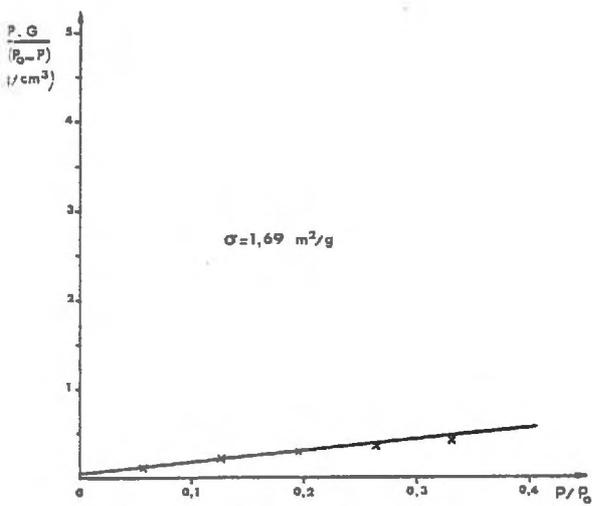
- provenance : extraites à la tarière en un point de la parcelle expérimentale, les carottes des couches de terrain comprises entre les couches purement argileuses (cf. 10-1-2b) ont été rassemblées, tamisées puis mélangées.

En fait cet échantillon ne pourra revêtir toute la représentativité souhaitable pour différentes raisons :

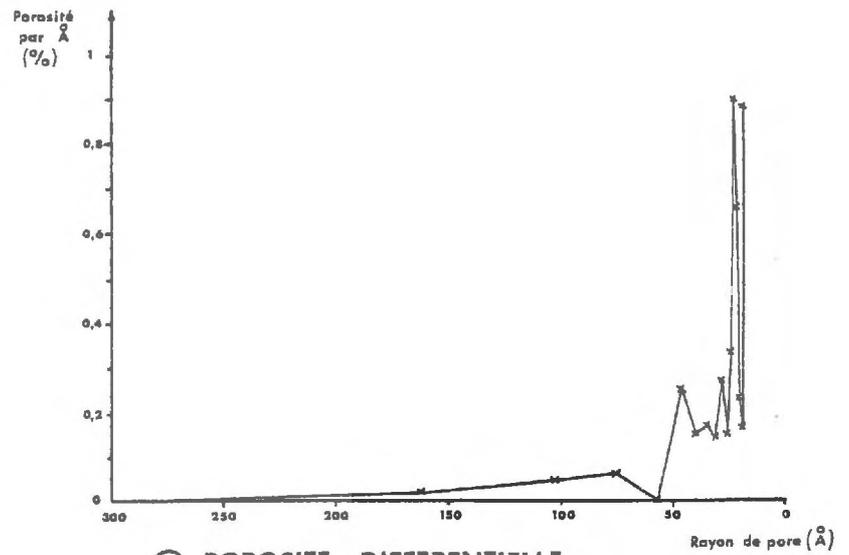
- L'équipe de carottage au cours de la récupération du matériau n'a pas recueilli la grande quantité de fines particules (probablement argileuses) entraînées par l'eau. De ceci découle une diminution de la surface réelle et de la capacité d'échange du matériau.
- L'élimination indispensable des galets et des gros grains (tamisage) pour l'expérimentation en laboratoire a encore modifié sa composition. Nous avons compensé la diminution de surface (pourcentage de "fines" plus important) mais non la diminution de la capacité d'échange.



Ⓐ GRANULOMETRIE



Ⓑ DROITE B.E.T



Ⓒ POROSITE DIFFERENTIELLE

Figure 14 : Caractéristiques du sable de l'Isère

- Enfin pour mener à bien dans les délais l'expérimentation sur colonne "à fort débit", nous avons dû nous résigner à éliminer une partie des fines particules qui en colmatant le poreux en sortie de colonne limitaient le débit.

Les caractéristiques physico-chimiques que nous donnons ci-dessous correspondent au matériau utilisé pour les essais statiques et dynamiques "à faible débit" (essais 41 à 49 du paragraphe 8.2.2.). Nous n'avons pas les caractéristiques du matériau utilisé pour les essais à "fort débit". Sa capacité de rétention devrait être plus faible (diminution de la surface réelle et élimination probable d'argile).

- composition minéralogique : les résultats de l'analyse de cet échantillon nous ont fourni directement sa composition minéralogique (75 % quartz, 10 % calcite, 7 % argiles, 8 % feldspaths). Sa composition argileuse est 50 % kaolinite et 50 % montmorillonite. La composition minéralogique de l'échantillon est donc :

75 %	SiO <sub>2</sub>
10 %	CaCO <sub>3</sub>
3,5 %	kaolinite
3,5 %	bentonite
8 %	feldspaths

- granulométrie : la courbe granulométrique (Fig. 15) permet de déterminer :

. le diamètre moyen des grains  $d_{50} = 0,3 \text{ mm}$

. le coefficient d'uniformité  $\frac{d_{85}}{d_{15}} = 2,77$

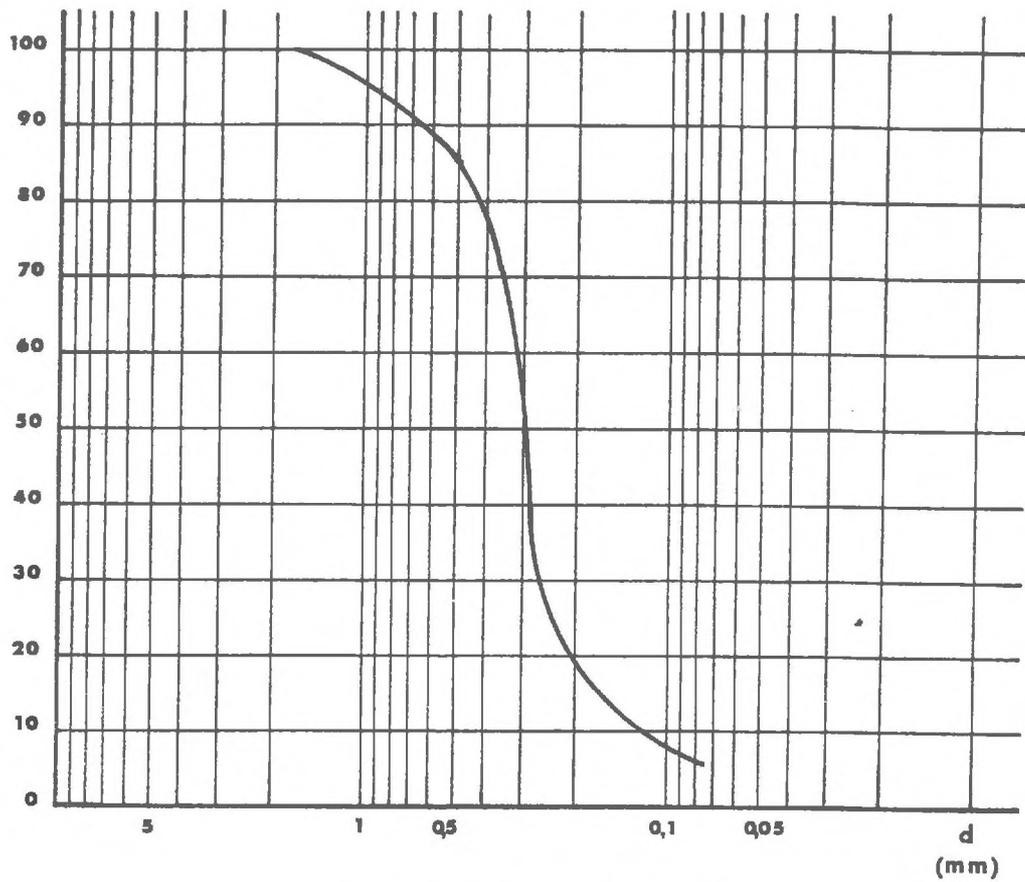
- masse volumique :

$$\rho = 2,52 \text{ g/cm}^3$$

- texture :

La surface spécifique à l'azote ne nous étant pas parvenue, nous donnerons la surface calculée à partir du diamètre moyen des grains :

$$\sigma = \frac{6}{\rho d_{50}} = 0,008 \text{ m}^2/\text{g}.$$



## GRANULOMETRIE ECHANTILLON BONNAUD

Figure 15 : Courbe granulométrique de l'échantillon de terrain de BONNAUD utilisé en laboratoire pour les essais statiques et dynamiques à faible débit.

3.1.4.- CARACTERISTIQUES DU TERRAIN REEL DE LA PARCELLE EXPERIMENTALE  
DE BONNAUD [A.T.P. (1976)]

Il est indubitable que l'échantillon précédent ne peut être représentatif du terrain de la parcelle. Sa faible extension, son mode de prélèvement, le conditionnement subi, l'ont en quelque sorte dénaturé, c'est-à-dire éloigné de la réalité.

Pour nous rapprocher de celle-ci nous pouvons nous référer aux différentes analyses faites par le B.R.G.M. sur les couches intéressées par l'écoulement (cf. 10.1).

- composition minéralogique :

Cote (m)	% SiO <sub>2</sub>	% CaCO <sub>3</sub>	% feldspaths argiles
3,8-4,4	45 (?)	69,5 (?)	
4,40-5,30	30	44,3	~ 25
5,30-5,70	33	36,1	~ 30
5,70-6,10	34	29	~ 37
moyenne	32	36,5	~ 31

Nous pouvons supposer que la proportion feldspaths-argiles est la même que dans notre échantillon de laboratoire, c'est-à-dire  $\frac{7}{15}$ .

Il y aurait donc  $31 \times \frac{7}{15} = 14,5$  % d'argiles constituées approximativement de 50 % kaolinite et 50 % bentonite. La composition minéralogique moyenne du terrain serait donc :

32 % SiO<sub>2</sub>  
 36,5 % CaCO<sub>3</sub>  
 7 % kaolinite  
 7,5 % bentonite

Composition bien différente de celle de l'échantillon de laboratoire.

Profondeur 3,80 - 4,40  
 N° d'étude BONNAUD (Moulin du Croz)

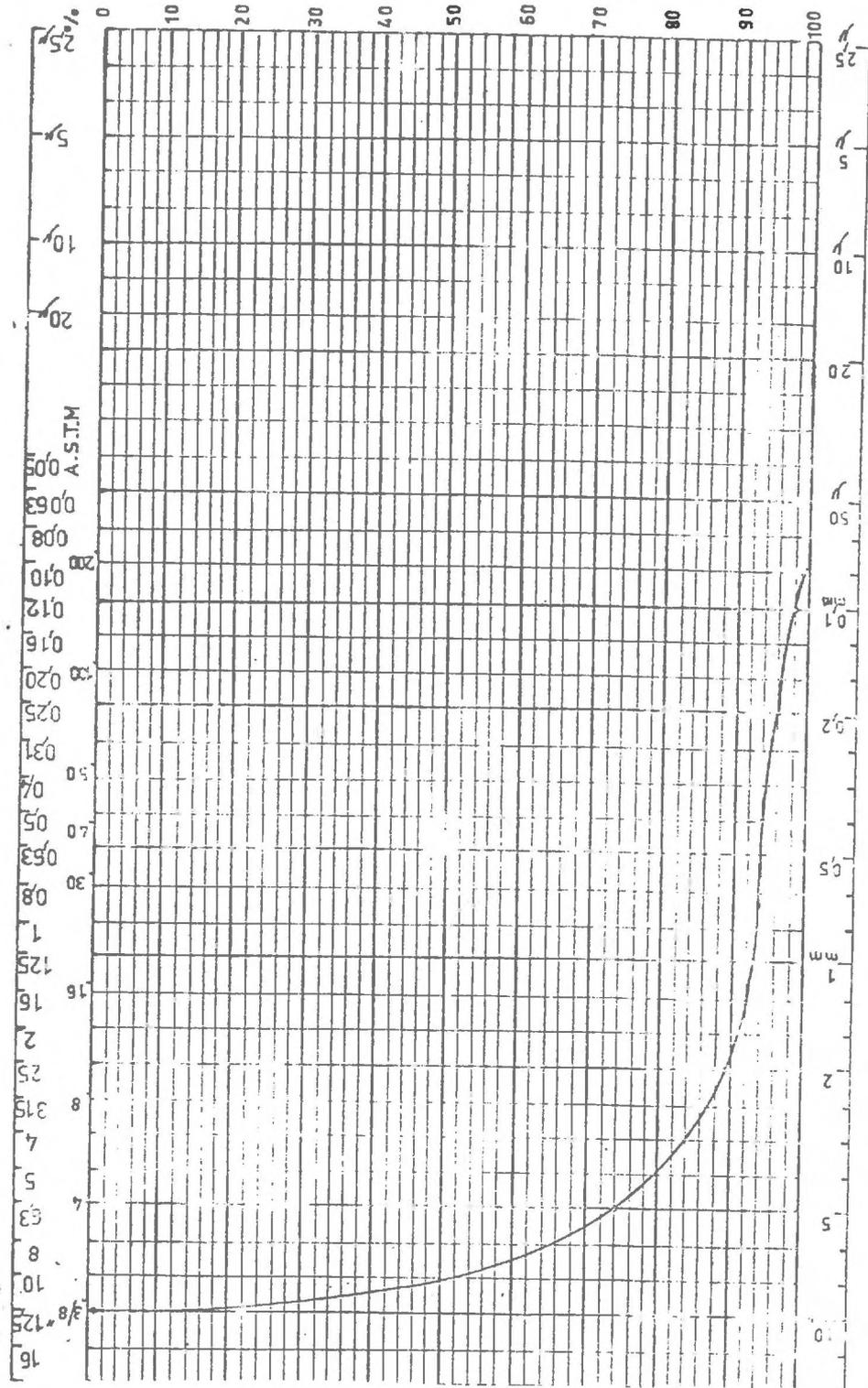


Figure 16 : Courbe granulométrique du terrain de la parcelle expérimentale de BONNAUD entre 3,8 et 4,4 mètres.

Profondeur 4,40 - 5,30  
 N° d'étude Bonnaud (Moulin du Croz)

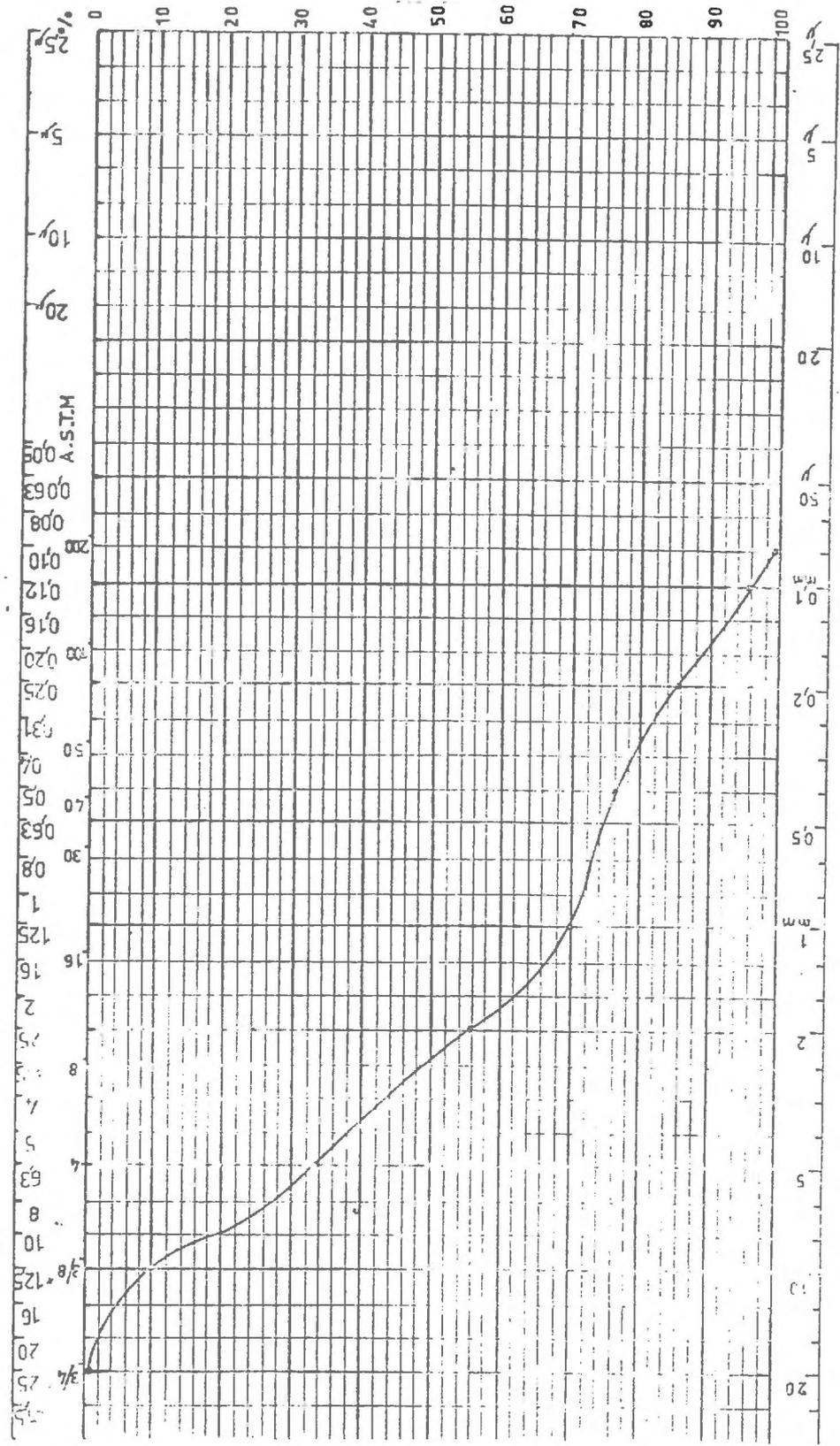


Figure 17 : Courbe granulométrique du terrain de la parcelle expérimentale de BONNAUD entre 4,4 et 5,3 mètres.

Profondeur **5,30 - 5,70**

d'étude BONNAUD (Moulin du Croz)

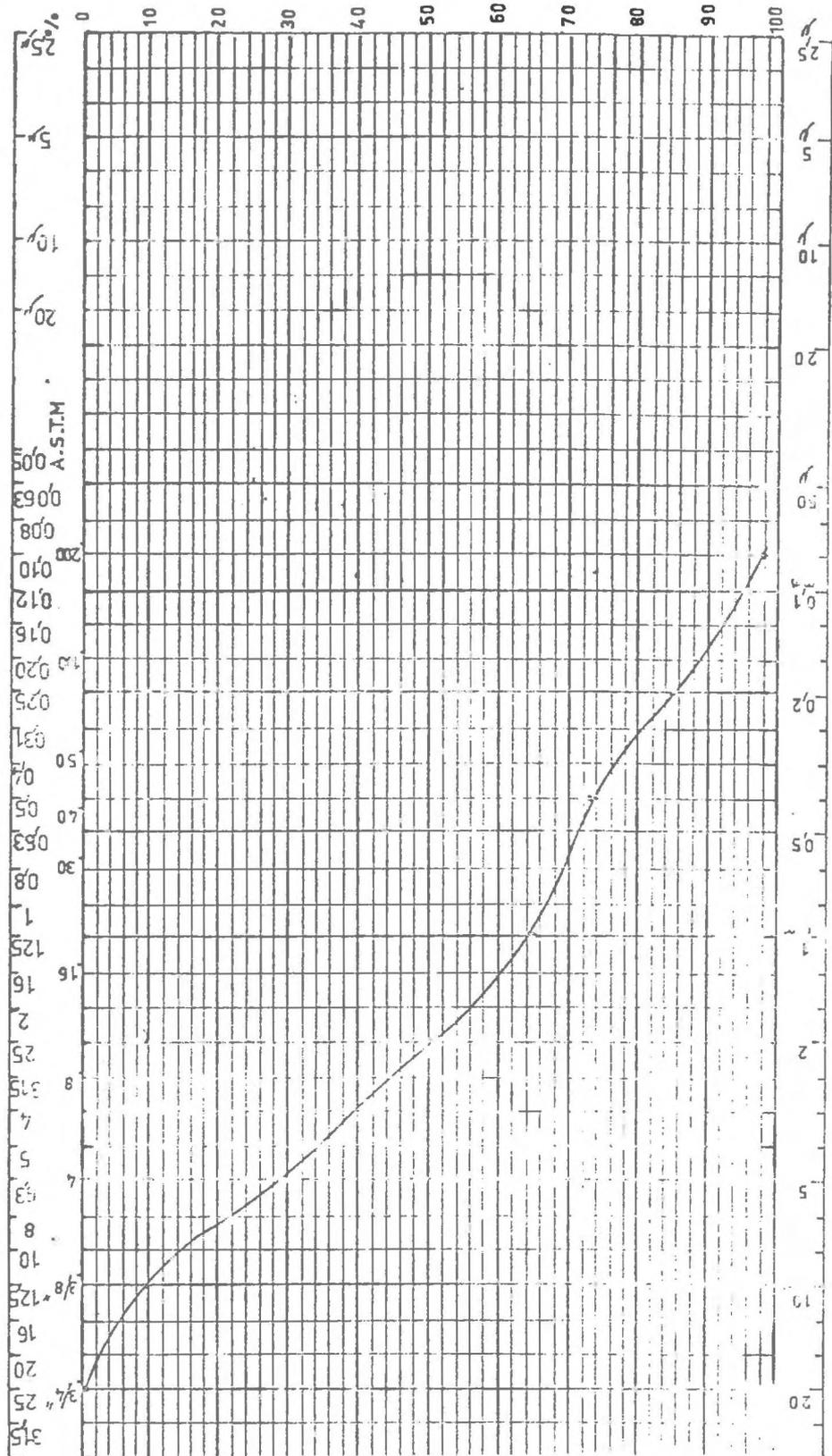


Figure 18 : Courbe granulométrique du terrain de la parcelle expérimentale de BONNAUD entre 5,3 et 5,7 mètres.

Profondeur [5,70 - 6,10]  
 N° d'étude BONNAUD (Moulin du Croz)

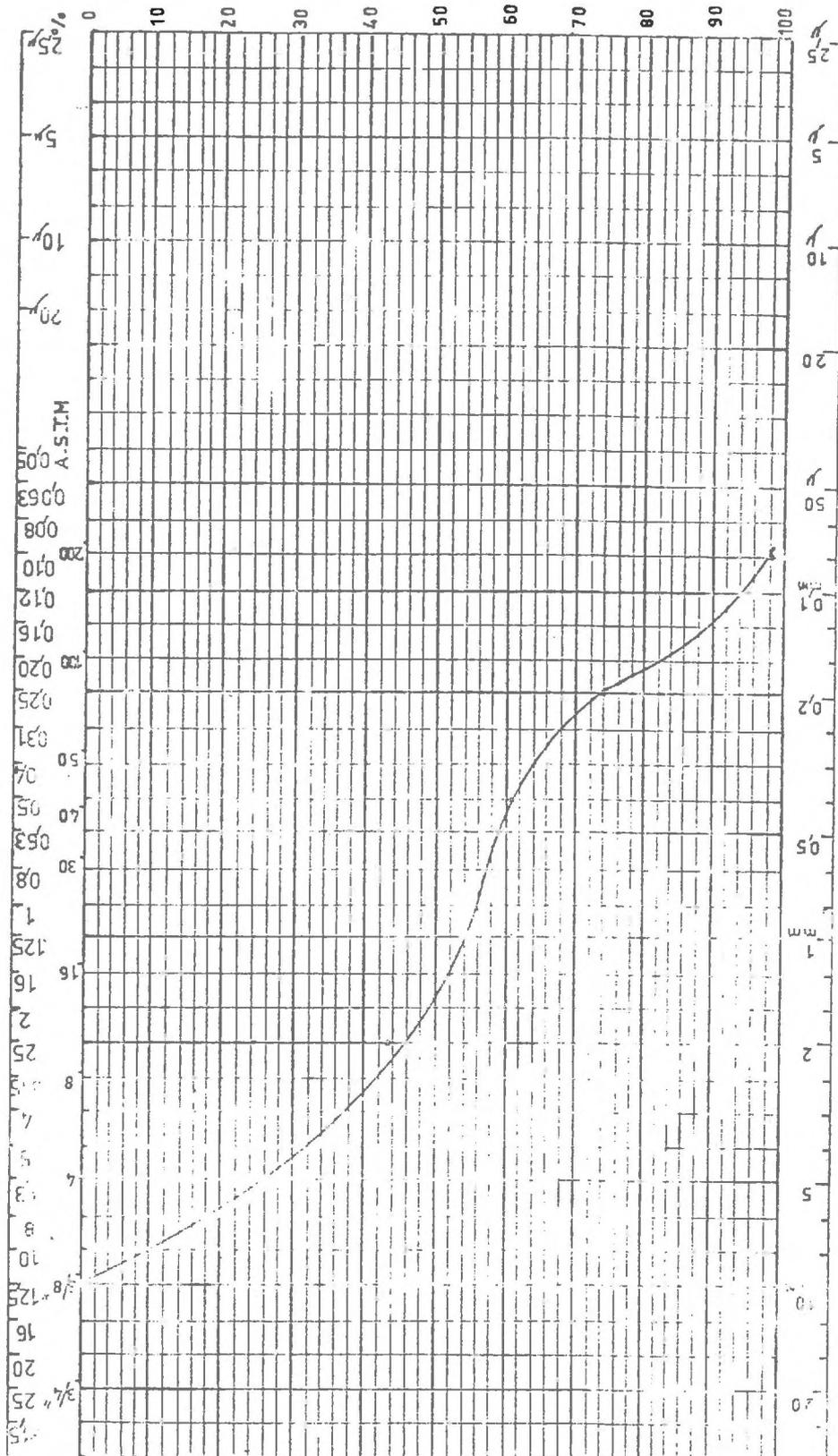


Figure 19 : Courbe granulométrique du terrain de la parcelle expérimentale de BONNAUD entre 5,7 et 6,1 mètres.

- granulométrie : les courbes granulométriques (Fig. 16 à 19) nous donnent :

. le diamètre moyen des grains  $d_{50} = 3 \text{ mm}$

. le coefficient d'uniformité  $\left(\frac{d_{85}}{d_{15}}\right) = 10,7$

- masse volumique :

$$\rho = 2,63 \text{ g/cm}^3$$

- texture :

Les surfaces spécifiques à l'azote sont :

cote	$\sigma \text{ m}^2/\text{g}$	$\bar{\sigma} \text{ m}^2/\text{g}$
3,8-4,4	3,36	5,7
4,4-5,3	5,35	
5,3-5,7	9,00	
5,7-6,1	5,19	

La surface spécifique calculée à partir de la granulométrie

( $\sigma = \frac{6}{\rho d_{50}} = 0,0008 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est bien différente. La présence d'argiles en grande quantité explique cette différence.

## 3.2.- CHOIX ET CARACTERISTIQUES DES SOLUTIONS UTILISEES

### 3.2.1.- CHOIX DES SUBSTANCES SOLUBLES

Le but même de notre étude imposait ce choix. Il s'est porté sur les traceurs de l'eau les plus couramment employés par le GARTHI<sup>(\*)</sup> et par une série de substances caractéristiques de pollution. Nous avons volontairement limité notre étude au domaine des concentrations très faibles rencontrées en hydrologie souterraine (ppb-ppm). A de telles concentrations nous ne considérerons pas les variations de masse volumique et de viscosité par rapport à l'eau.

(\*)Groupe d'Applications des Radioéléments et des Traceurs à l'Hydrologie et à l'Industrie - S.A.R.R. - C.E.N-GRENOBLE.

### a) Les traceurs de l'eau

Nous avons plus particulièrement porté nos efforts sur la famille des colorants xanthéniques, traceurs dont la détection à très faibles concentrations est faite dans les laboratoires du SARR par mesure de fluorescence. Nous étions donc, dans ce seul domaine, maître de nos mesures. Ces traceurs dont la gamme sera vraisemblablement complétée dans les années à venir sont : [MOLINARI (1969)]

- l'uranine
- la Rhodamine B
- la Rhodamine Wt
- la Sulforhodamine G

Nous avons complété cette liste par des substances traçantes réputées pour leur bon comportement :

- l'iodure de sodium
- l'Iode 131 (sous forme iodure de sodium)
- le tritium (eau tritiée)
- le lithium (sous forme carbonate)

Nous avons volontairement écarté les traceurs activables, le coût de leur préparation et de leur mesure étant prohibitif.

### b) Les substances polluantes

Nous avons sélectionné une série de substances caractéristiques de certaines pollutions:

- $\text{Cl}^-$  (sous forme  $\text{NaCl}$ ) représentatif des pollutions liées à la présence de décharges d'ordures ménagères,
- $\text{SO}_4^{=}$  (sous forme  $\text{CuSO}_4$ ) représentatif des pollutions de types industriel et agricole,
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$  (sous forme  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) représentatif des pollutions des industries de traitement de surface,
- $\text{NO}_3^-$  (sous forme  $\text{NaNO}_3$ ) représentatif des pollutions par les engrais ou plus généralement d'une pollution organique après minéralisation de l'azote,
- phénol représentatif des pollutions par les hydrocarbures,
- lindane représentatif des pollutions par les pesticides,
- $\text{Cu}^{++}$  (sous forme  $\text{CuSO}_4$ ) représentatif des pollutions industrielles.

### 3.2.2.- CARACTERISTIQUES DE CES SUBSTANCES

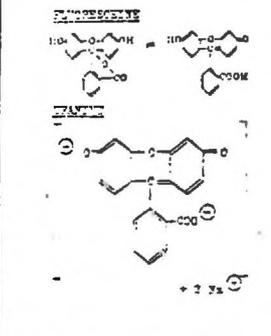
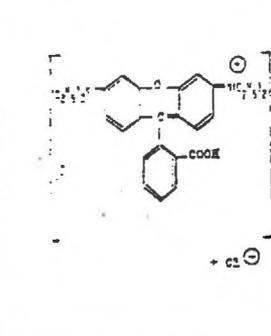
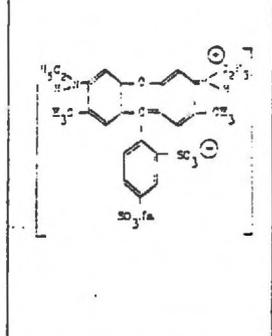
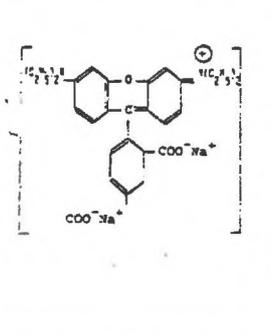
#### a) Traceurs et polluants inorganiques

Le tableau suivant répertorie les coefficients de diffusion moléculaire dans l'eau de ces substances ainsi que leur mode de détection. Les analyses ont été effectuées dans les laboratoires d'analyses du C.E.N.G.

	M (g)	Do cm <sup>2</sup> /s	Réf.	Détection
Eau tritiée	18	2,44.10 <sup>-5</sup>	GAYRAUD (1973)	Spectrométrie à scintillation liquide
I <sup>-</sup>	127	1,13.10 <sup>-5</sup>		Microdétermination catalytique
<sup>131</sup> I <sup>-</sup>	127	1,13.10 <sup>-5</sup>		Spectrométrie gamma
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62	1,92.10 <sup>-5</sup>	KOLTOFF (1952)	Spectrophotométrie
Cl <sup>-</sup>	35,5	2,08.10 <sup>-5</sup>		Spectrophotométrie
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	96	1,08.10 <sup>-5</sup>		Néphélométrie au BaSO <sub>4</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>=</sup>	216	1,07.10 <sup>-5</sup>		Absorption atomique après extraction à la méthyl-isobutyl-cétone
Na <sup>+</sup>	23	1,35.10 <sup>-5</sup>		Absorption atomique
Li <sup>+</sup>	7	1,04.10 <sup>-5</sup>		Spectrométrie d'émission de flamme après extraction à l'éther de pétrole
Cu <sup>++</sup>	63,5	0,72.10 <sup>-5</sup>		Absorption atomique

#### b) traceurs et polluants organiques

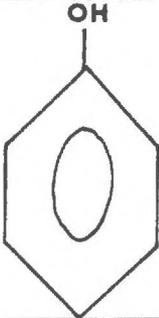
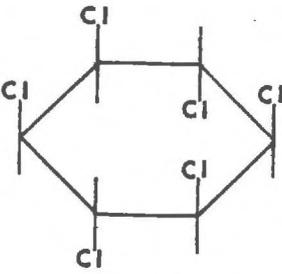
Les caractéristiques physico-chimiques et les méthodes de détections des substances organiques sont répertoriées dans les tableaux ci-après :

Référence colour index	CI 45 350 acid yellow 73	CI 45 170 basic violet 10	CI 45 220 acid red 50	pas de référence
Non commercial	URANINE Fluoresceine sodique Fluoresceine hydraulique	RHODAMINE B	SULPHORHODAMINE G Bright yellowish pink	RHODAMINE WT
DESIGNATION CHIMIQUE	Sodium-résorcinol- phtaléine	WINWIN Tetraethylrhodamine- chlorhydrate	Diethyldiamino-3,6- diméthyl-3,7- phényl-9 xanthylum disulfonate 2,7 sodique	9- (2,4 dicarboxyphenyl) - 6- (diéthylamine) - 3H- xanthène 3 ylidène diéthyl amonium chloride
FORMULE DEVELOPPEE				
FORMULE	$C_{20}H_{10}O_5Na_2$	$C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$	$C_{25}H_{25}O_7N_2S_2Na$	$C_{29}H_{29}O_5N_2Na_2Cl$
POIDS MOLEULAIRE	376,15	479,02	552	566,97
FORME IONIQUE	anion	cation	neutre - cation	neutre - cation
FORME COMMERCIALE	Poudre solution aqueuse	Poudre solution acétique	poudre	solution sodique
LONGUEUR D'ONDE D'ADSOR- TION MAXIMALE LUMINEUSE (nm)	491 (jaune-vert)	554 (rouge)	530	554
LONGUEUR D'ONDE DE FLUO- ESCENCE MAXIMALE	514 (vert)	576 (orange)	560	572
MOLECULE PLANE ASSIMI- ABLE A UN TRIANGLE DE SURFACE	$66, \overset{\circ}{A}^2$	$124,7 \overset{\circ}{A}^2$	$140 \overset{\circ}{A}^2$	$141,8 \overset{\circ}{A}^2$
RAYON DE LA SPHERE E MEME VOLUME	$2,75 \overset{\circ}{A}$	$4 \overset{\circ}{A}$	$4,1 \overset{\circ}{A}$	$4,13 \overset{\circ}{A}$
COEFFICIENT DE [70] DIFFUSION MOLEULAIRE ( $cm^2/s$ )	$0,89.10^{-5}$	$0,61.10^{-5}$	$0,6.10^{-5}$	$0,59.10^{-5}$

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRINCIPAUX TRACEURS FLUORESCENTS

Note :

Pour les colorants xanthéniques nous n'avons pas trouvé de références bibliographiques donnant le coefficient de diffusion moléculaire en solution aqueuse. Dans ce cas nous avons déterminé  $D_o$ , à partir de la formule de STOCKES-EINSTEIN.

	Phénol	Lindane
Formule développée		
M (g)	94	291
$D_o$ (cm <sup>2</sup> /s)	$0,84 \cdot 10^{-5}$ [HOBLER T.]	$1,24 \cdot 10^{-5}$ [KOLTOFF (1952)]
Détection	Spectrophotométrie après extraction au chloroforme	Chromatographie en phase gazeuse

CARACTERISTIQUES DES POLLUANTS ORGANIQUES3.2.3.- NATURE DES EAUXa) au laboratoire

Pour s'affranchir des fluctuations dans la composition des eaux, pour tous les essais en cuve et sur colonne, nous avons utilisé de l'eau désionisée et distillée dont le pH était de 5,5. Nous n'avons pas systématiquement mesuré le pH de l'eau après sa mise en contact avec le matériau. Les quelques contrôles effectués lors des mesures de fluorescence d'uranine (sur laquelle le pH a une grande incidence [ANDRE, MOLINARI (1976)]) ont montré des variations notables du pH notamment avec le calcaire ou l'échantillon de terrain de BONNAUD (pH  $\approx$  7).

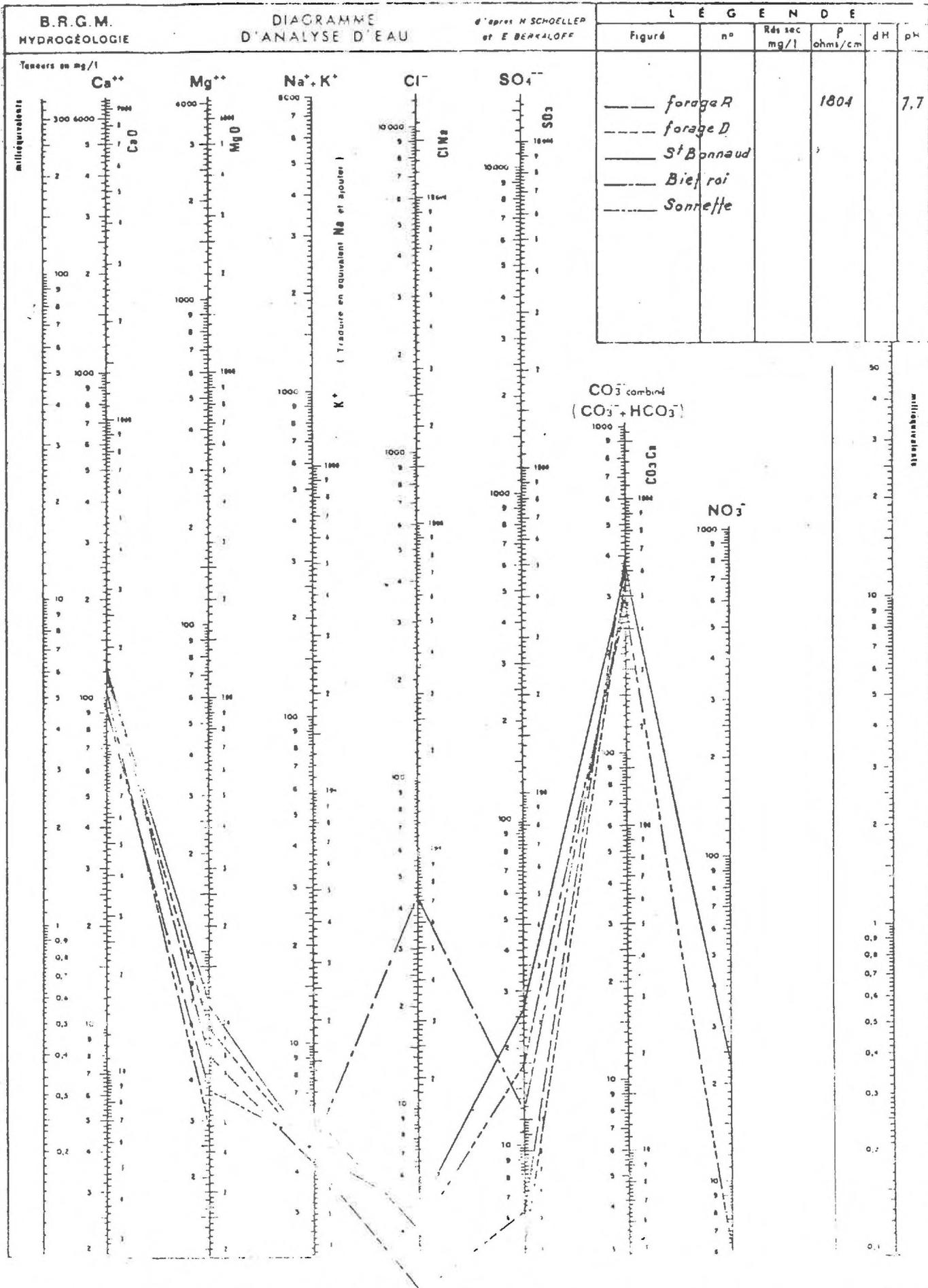


Figure 20 : Composition chimique de l'eau de la parcelle expérimentale de BONNAUD

Nous sommes conscients de l'influence que peut avoir la géochimie des eaux sur le pH et sur la composition des eaux en régissant partiellement la densité des sites de sorption et l'échangéabilité des ions. Une étude ultérieure pourrait en montrer l'importance.

b) sur le site expérimental

Les échantillons d'eau prélevés sur le site de BONNAUD ont été analysés pour les éléments majeurs. En portant les concentrations des ions sur un diagramme SCHOELLER-BERKALOFF (Fig. 20) nous constatons que ces eaux sont de type carbonaté calcique, de pH = 7,7.

---

ETUDE EN STATIQUE

**CHAPITRE 4**  
**ETUDE EXPERIMENTALE EN STATIQUE**  
**DES PROCESSUS DE FIXATION SUR LES MATERIAUX-MODELES**

Dans le temps imparti à notre étude, il eût été prétentieux de vouloir étudier les phénomènes de rétention de chaque couple matériau-solution. Aussi, nous avons pris le parti de tester la fixation en cuve sur les différents matériaux-modèles des éléments de la famille des traceurs-colorants xanthéniques.

Ce choix, comme nous l'avons déjà mentionné, a été guidé par les commodités analytiques et par l'emploi de plus en plus répandu de ces traceurs en hydrologie et même en hydrogéologie.

#### 4.1.- APPAREILLAGE - ETUDES PRELIMINAIRES

##### 4.1.1.- DESCRIPTION SOMMAIRE DU SPECTROFLUORIMETRE ET DE SON FONCTIONNEMENT

La figure suivante montre les différents composants du système optique du spectrifluorimètre "TURNER 430" utilisé pour notre étude :

- la source lumineuse : c'est une lampe Xenon fournissant un fort spectre continu de 250 nm à 700 nm
- les monochromateurs à réseaux  $R_1$  et  $R_2$
- la cellule de mesure
- un photomultiplicateur et son alimentation
- un enregistreur.

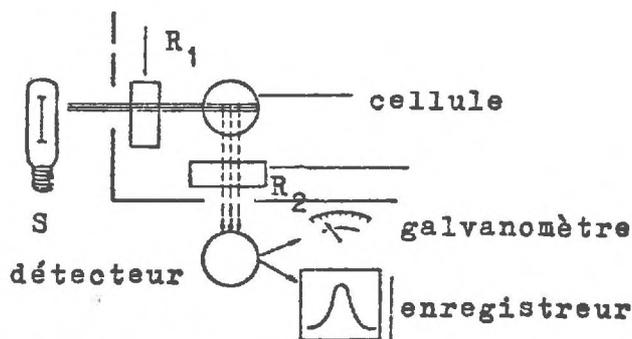


Figure 21 : Schéma simplifié du spectrofluorimètre "TURNER 430" (d'après TURNER (1970))

Dans une mesure spectrofluorimétrique classique, la longueur d'onde d'excitation est laissée fixe, à la valeur maximale d'absorption du produit à analyser. En explorant les longueurs d'onde d'émission nous obtenons un spectre de fluorescence.

Partant du fait que, pour tous les traceurs xanthéniques, la différence entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission est pratiquement la même (entre 20 et 25 nm), BEHRENS (1970) du Laboratoire d'hydrogéologie de Munich a proposé de faire varier parallèlement la valeur de la longueur d'onde d'excitation et d'émission en gardant entre elles une différence  $\Delta\lambda$  de l'ordre de 25 nm, correspondant à la différence de longueur d'onde entre pic d'excitation et pic d'émission de tous les traceurs xanthéniques.

Nous obtenons ainsi des "spectres combinés" à pas constant (excitation, émission) qui présentent divers avantages [CHARRIERE (1974)]. Pour obtenir de tels spectres les expérimentateurs du SARR ont été amenés à modifier le spectrofluorimètre "TURNER 430". Cette modification consiste à relier cinématiquement par un train d'engrenages amovibles les axes de rotation des deux monochromateurs.

La mesure de la concentration d'un échantillon de traceur fluorescent se fera en mesurant la hauteur de son pic caractéristique après étalonnage de l'appareil. La précision de la mesure ainsi réalisée est de l'ordre de 1 %.

Il convient de noter que les mesures de concentration des premières expériences, effectuées sur la bentonite, ont été faites avec un simple fluorimètre donc qu'elles sont moins précises.

#### 4.1.2.- ETUDES PRELIMINAIRES

Afin d'amplifier les phénomènes pouvant gêner l'expérimentation, les premiers essais ont été effectués avec :

- la bentonite, montmorillonite réputée pour sa capacité de rétention et la diversité des phénomènes de rétention mis en jeu (adsorption, échange...);
- la Rhodamine B : colorant xanthénique cationique.

Avec ces substances, nous avons mis au point un mode opératoire auquel nous nous sommes tenus par la suite.

#### a) Influence de l'oxygène de l'air

FEUERSTEIN et SELLECK (1963) avaient montré que l'agitation d'une solution de traceur fluorescent à l'abri de la lumière et en présence d'air provoquait une diminution de l'intensité de fluorescence. Ceci fut aussi constaté par STRICH (1971).

Nous avons pu vérifier ce phénomène, certainement dû à une oxydation [ANDRE, MOLINARI (1976)], avec une solution de Rhodamine B à  $4,5 \cdot 10^{-7}$  M/l. Un volume de 250 ml de cette solution agitée à l'air, à l'abri de la lumière, à 25°C, perd 30 % d'intensité de fluorescence en 70 heures.

Pour éliminer ce phénomène, nous avons travaillé sous une atmosphère inerte d'azote.

#### b) Agitation

Pour augmenter les surfaces offertes aux processus de rétention, nous créons une agitation du système matériau-solution avec des barreaux magnétiques gainés de Téflon. La forte abrasion du Téflon qui s'est manifestée ; entraînant la non reproductibilité et la non réversibilité des rétentions, nous a conduit à substituer ces barreaux à des barreaux magnétiques recouverts d'une gaine de verre.

#### c) Séparation matériau-solution

Nous avons initialement pensé à une filtration sous pression pour séparer le matériau de la solution. Mais, quelle que soit la qualité et la nature du filtre microporeux utilisé (ester de cellulose, Nylon, Téflon), la fixation de la Rhodamine B sur ce filtre est considérable et, de plus, non reproductible (dépendant du colmatage du filtre et de la vitesse de filtration). La méthode de séparation adoptée fut finalement la centrifugation, qui a l'avantage de ne pas faire intervenir d'élément extérieur au système solution-solide. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas des mesures instantanées de fixation qui, nous le verrons, auraient été utiles pour l'obtention de courbes cinétiques.

#### d) Quantités en présence

Il nous a fallu faire une distinction entre les matériaux argileux et les autres lors des mises en contact solution-solide et notamment dans le choix du rapport "masse solution/masse solide".

- Pour le quartz, le calcaire et les autres matériaux polycomposés, nous avons fixé ce rapport à 20. RANÇON (1972) n'a expérimentalement observé aucune différence dans les quantités de soluté fixées par gramme de substrat en faisant varier ce rapport de 1 à 100.
- Si pour les argiles, nous avons conservé cette même valeur de 20 pour le rapport, nous aurions obtenu un gel délicat à manipuler. De plus, les quantités fixées sur les argiles sont parfois si importantes que les concentrations de soluté restant en solution seraient en dessous du seuil de détection. C'est pourquoi, pour les argiles, nous avons utilisé une mise en contact par l'intermédiaire d'une suspension à 3 g d'argile par litre d'eau.

#### 4.1.3.- CONDITIONS OPERATOIRES ADOPTEES - INCERTITUDES SUR LES MESURES

##### a) Conditions opératoires en sorption

Suivant la densité et la taille des particules du matériau sorbant, nous avons adopté des méthodes de mise en contact différentes.

Comme nous venons de le mentionner en 4.1.2.d, il est aisé avec une argile d'obtenir une suspension homogène. Ce ne sera plus le cas avec un sable, un calcaire ou un matériau hétérogène dont les particules sont plus grosses et plus denses. Dans ce cas, le matériau a été pesé et mouillé avant la mise en contact avec la solution.

Hormis cette première étape expérimentale, les conditions opératoires ont été les mêmes, quel que soit le solide étudié :

- dans un erlenmeyer sont mis dans l'ordre :

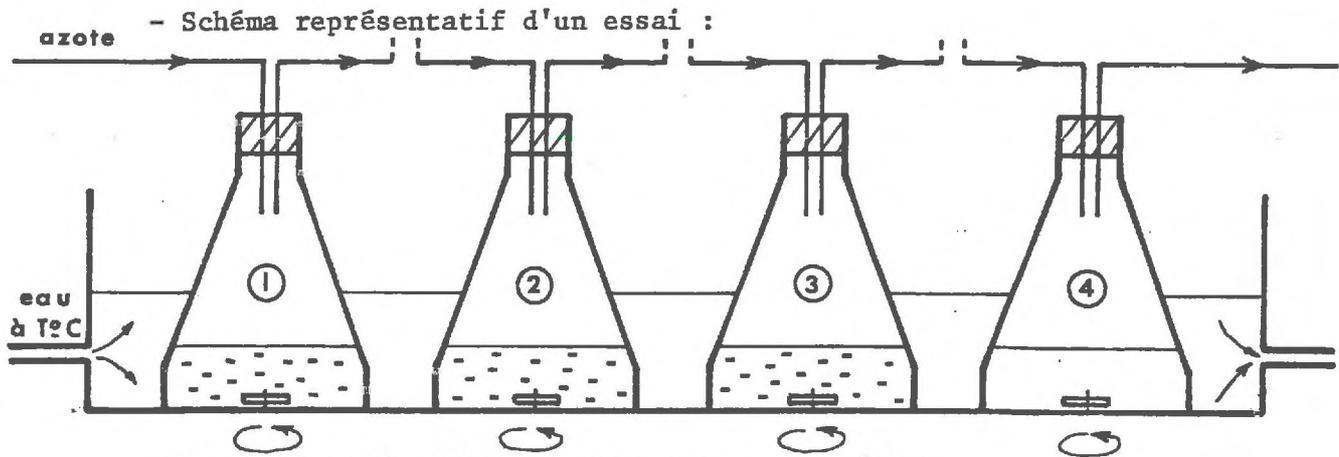
	Cas des argiles	Cas des matériaux plus denses
mise en contact	200 ml de suspension homogène	10 g (ou plus) de matériau 50 ml d'eau
	50 ml de la solution traçante	200 ml de solution traçante

Notes :

.Le matériau est déjà dans l'eau lors de la mise en contact pour tenter de reproduire les conditions naturelles et permettre l'agitation assurant une homogénéisation immédiate.

.Le volume total de solution obtenu est important pour minimiser les erreurs commises sur les volumes et pour pouvoir négliger l'influence d'une prise d'essai (10 ml) sur l'ensemble du système.

- En noircissant les erlenmeyers avec du ruban adhésif noir opaque, nous nous sommes affranchis de l'influence de la lumière et de la photodégradation [FEUERSTEIN, SELLECK (1963)].
- L'agitation est réalisée par des barreaux magnétiques tournants gainés de verre (étant donné le mauvais comportement du Téflon : cf. 4.1.2.b).
- Les essais sont effectués sous atmosphère inerte d'azote (4.1.2.a)
- Les erlenmeyers sont plongés dans un bain thermorégularisé (température constante de 20°C).
- La durée de contact a été fixée à 8 heures pour tous les essais ayant pour objet la détermination d'isotherme (cf. 4.1.4.b)
- Les prises d'essais (10 ml) sont, avant analyse, centrifugées (4.1.2.c) pendant 15 mn à 5000 tours/mn (rayon de giration = 10 cm).



- ① matériau + eau (bruit de fond de la mesure)
- ② } matériau + solution traçante
- ③ }
- ④ eau + solution traçante (concentration initiale)

- Les mesures des échantillons centrifugés sont faites au spectrofluorimètre par la méthode du pas constant décrite en 4.1.1.. Nous obtenons ainsi la concentration  $c^0$  (en ④) connaissant le bruit de fond de l'eau, et les concentrations  $c$  pendant ou après fixation (en ② et ③), leur bruit de fond étant mesuré en ①.

La quantité  $c_s$  fixée à un instant quelconque par gramme de solide est :

$$c_s = \frac{q}{G} = \frac{(c^0 - c) V}{G} ; \quad \begin{array}{l} V : \text{volume total de solution (l)} \\ G : \text{masse de solide (g)} \end{array}$$

#### b) Conditions opératoires en désorption

La durée de désorption a été fixée à 8 heures comme en sorption.

L'expérience de désorption ne débute que lorsqu'aucune variation de concentration n'est plus décelable à la sorption.

Soit  $c_1$  la concentration à l'équilibre dans ② et ③ et  $c_1^0$  la concentration initiale en ④ dans un volume  $V_1$ . Nous ajoutons alors un volume égal d'eau à chacun des erlenmeyers et attendons l'atteinte d'un nouvel équilibre.

Par mesure des nouveaux échantillons, nous obtenons une concentration  $c_2$  dans (2) et (3) et  $c_2^0$  dans (4) dans un volume  $V_2$ . Les solutions ayant été en contact avec l'air lors des premières prises d'échantillons  $\frac{V_1}{V} c_1^0 - c_2^0 = \Delta c$  permet de connaître la dégradation des solutions due à ce contact (cf. 4.1.2.a). Nous pouvons penser que cette dégradation a été identique dans chaque erlenmeyer. La concentration initiale réelle dans (2) et (3) serait donc  $c_1' = \frac{V_1}{V_2} c_1 - \Delta c$ . Nous en déduisons la quantité qui s'est désorbée :

$$q' = \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} c_1 - \Delta c \right) - c_2 \right] V_2.$$

Connaissant la quantité initialement fixée :

$$q_1 = (c_1^0 - c_1) V_1,$$

La quantité restant fixée à l'équilibre est :

$$q_2 = q_1 - q'.$$

Nous supposons que la masse de matériau change peu et donc que la quantité de soluté restant fixée par gramme de solide en  $c_2$  est

$$c_{s2} = \frac{q_2}{G} = \frac{q_1 - q'}{G}$$

En répétant cette opération plusieurs fois, nous obtenons une suite d'équilibres définissant une isotherme de désorption issue de l'équilibre de fixation  $(c_1, \frac{q_1}{G})$ .

### c) Calcul d'erreur sur les mesures de fixations

La quantité retenue par le matériau à un instant donné s'obtient par différence entre la concentration initiale et la concentration à cet instant

$$\frac{(c^0 - c) V}{G} = \frac{q}{G} = c_s$$

$c_s$  = quantité fixée (M par gramme de matériau)

$c^0$  = concentration initiale (M par litre)

$c$  = concentration (M par litre)

$V$  = volume total

$G$  = masse de matériau (g).

L'incertitude relative faite sur la quantité fixée est donc :

$$\frac{\Delta c_s}{c_s} = \frac{c^0}{c^0 - c} \frac{\Delta c^0}{c^0} + \frac{c}{c^0 - c} \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta G}{G} .$$

Evaluons les différentes erreurs relatives

-  $\frac{\Delta G}{G} \neq 0$ , les pesées étant effectuées à la balance de précision

-  $\frac{\Delta V}{V} \approx 2\%$ , somme des erreurs relatives sur les différents volumes

-  $\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta c^0}{c^0} \approx 1\%$ , erreur due à l'utilisation d'un graphe log-log pour l'étalonnage.

Nous aurons donc :

$$\frac{\Delta c_s}{c_s} = \left[ \frac{c^0 + c}{c^0 - c} + 2 \right] \% .$$

Nous voyons que cette erreur peut être considérable si la fixation est faible, c'est-à-dire si  $c^0$  et  $c$  sont très voisins. D'une façon générale elle est de l'ordre de 10 à 20 %.

Comme nous l'avons déjà mentionné en 4.1.1., pour les premiers essais effectués avec la Rhodamine B, les mesures de concentrations ont été faites par des mesures fluorimétriques bien moins précises que par spectrofluorimétrie. Dans ce cas l'erreur sur l'évaluation de  $c_s$  est encore plus importante.

Nous pouvons facilement concevoir dans ces conditions qu'il vaut mieux tenir compte de la reproductibilité des essais dans les représentations graphiques de ces expériences.

#### 4.1.4.- TENTATIVE D'OBTENTION DE COURBES CINÉTIQUES DE SORPTION

Un test préalable nous ayant montré que la cinétique de fixation de la Rhodamine B sur la bentonite était très rapide (l'équilibre semblant atteint après 15 minutes), nous avons dû modifier les conditions opératoires pour en tenter l'étude.

##### a) Conditions opératoires spéciales

Pour cette étude de la cinétique de fixation, l'analyse des échantillons doit être faite très rapidement ce qui exclut pour les premières mesures :

- la centrifugation dont la durée d'efficacité minimale est de 5 minutes ;
- le travail à faibles concentrations, car dans ces conditions, la diffusion TYNDALL par les particules du matériau en suspension est très importante ;
- l'atmosphère d'azote, la première prise devant être faite après une minute de contact.

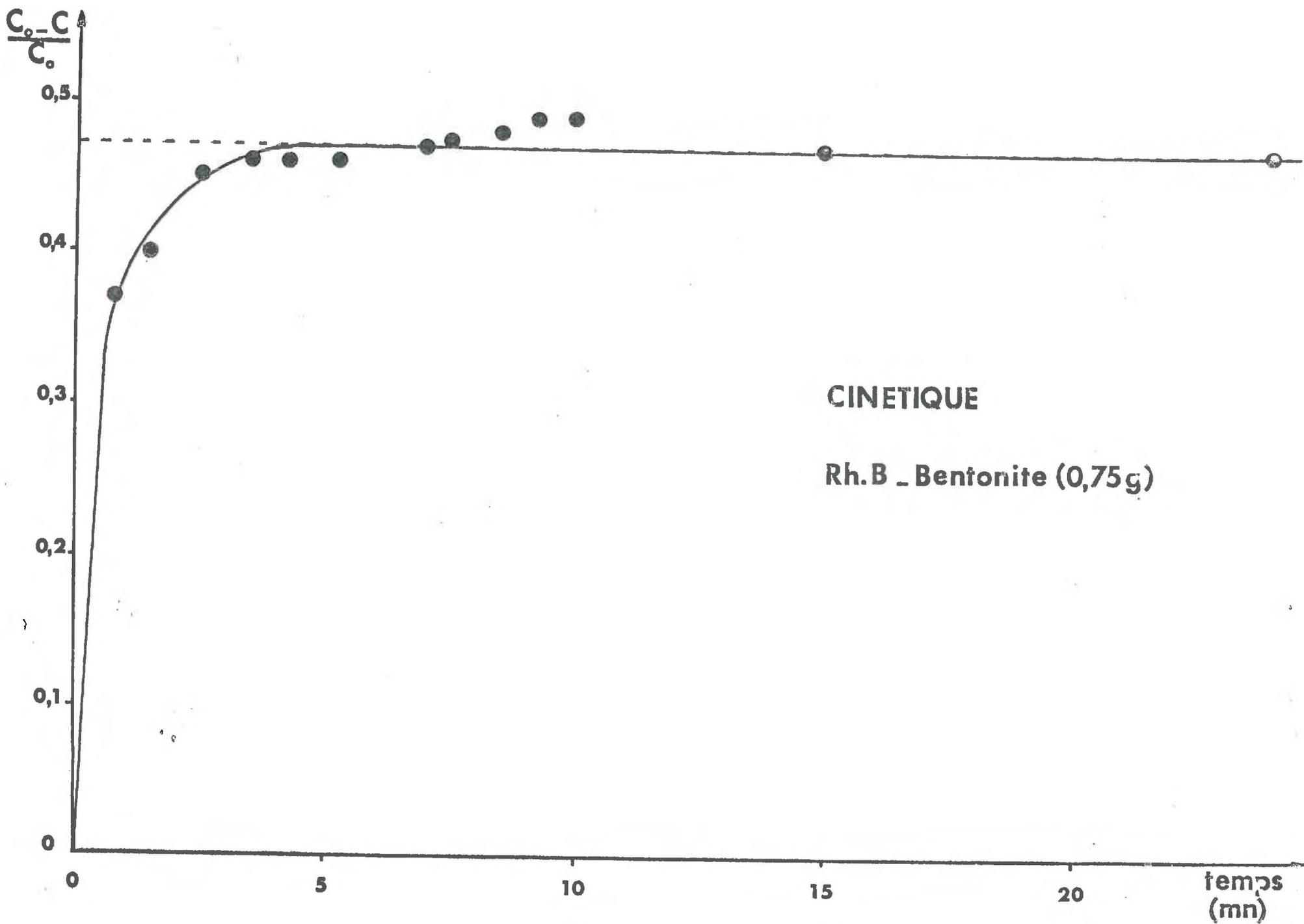
Nous concevons aisément qu'il faudra accorder à ces résultats une valeur plus qualitative que quantitative de la cinétique de sorption.

##### b) Résultats

Nous avons tracé dans ces conditions plusieurs courbes cinétiques de la fixation de la Rhodamine B sur la bentonite qui présentent toutes la même forme que celle de la figure 23. La rapidité de la fixation est évidente, l'équilibre étant atteint après 5 minutes de contact.

Ceci confirme les résultats que nous attendions (2.1.1.a) et nous laisse supposer que la majorité de la rétention se fait par un échange d'ions dont la cinétique est souvent très rapide.

Il aurait été intéressant de poursuivre ces études de cinétique avec les autres substances, mais les difficultés expérimentales et le temps imparti à cette étude nous y firent renoncer. Pour toutes les substances colorantes utilisées et quel que soit le matériau, nous ne décelons plus de variations de la concentration en solution après 8 heures de



CINETIQUE  
Rh.B - Bentonite (0,75g)

Figure 23 : Cinétique de fixation à 20°C de la Rhodamine B sur la bentonite

contact ; ce délai a été adopté par précaution comme temps d'atteinte de l'équilibre tant en fixation qu'en désorption pour tracer les isothermes.

## 4.2.- OBTENTION D'ISOTHERMES AVEC LES MATERIAUX MODELES - ANALYSE QUALITATIVE

### 4.2.1.- CATALOGUE D'ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION

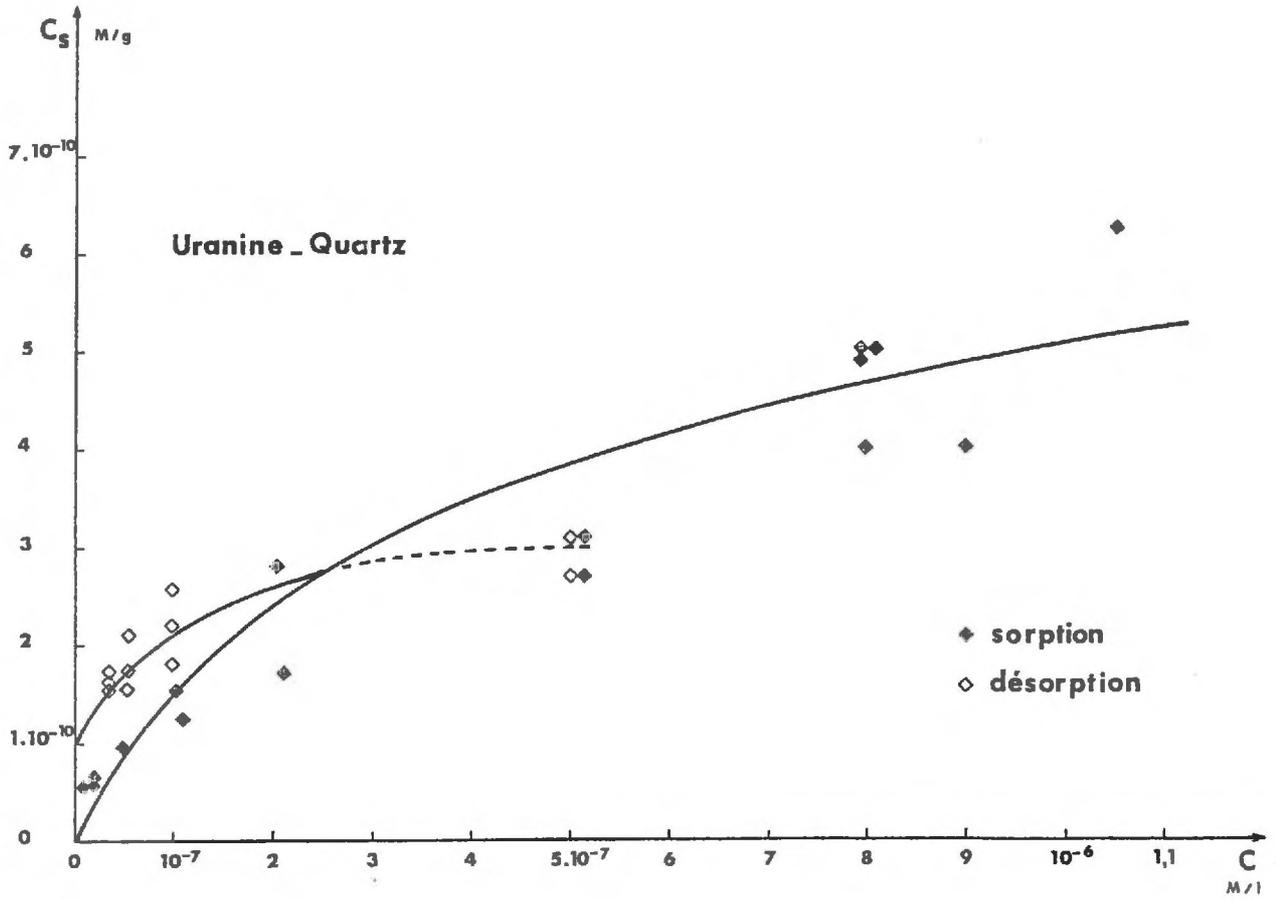
L'étude des cinétiques de fixation se révélant difficile à entreprendre, nous avons porté nos efforts sur l'étude à l'équilibre par obtention d'isothermes de sorption-désorption dans les conditions précédemment décrites ( 4.1.3.a et b). La systématisation de ces essais nous a permis de constituer un catalogue des isothermes de fixation et de désorption des différents traceurs fluorescents avec les matériaux-modèles décrits en 3.1.2.

La différenciation des isothermes de fixation et de désorption est probablement due à notre mode d'expérimentation car, du point de vue thermodynamique, tout équilibre est réversible. Aussi quand nous parlerons de non-réversibilité, il faudrait spécifier "non-réversibilité apparente dans nos conditions expérimentales

Traceurs Matériaux	Uranine	Rhodamine B	Rhodamine Wt	Sulforhodamine G
Quartz	Figure 24 N.R	Figure 27 R	Figure 31 N.R	Figure 35 N.R
Calcaire	Pas de fixation décelable	Figure 28 R	Figure 32 N.R	Figure 36 N.R
Kaolinite	Figure 25 N.R	Figure 29 N.R	Figure 33 N.R	Figure 37 N.R
Bentonite	Figure 26 R	Figure 30 N.R	Figure 34 R	Figure 38 R

R : réversibilité

N.R : non-réversibilité



**Figure 24** : Isothermes de sorption et de désorption à  $20^\circ C$  de l'uranine sur le quartz

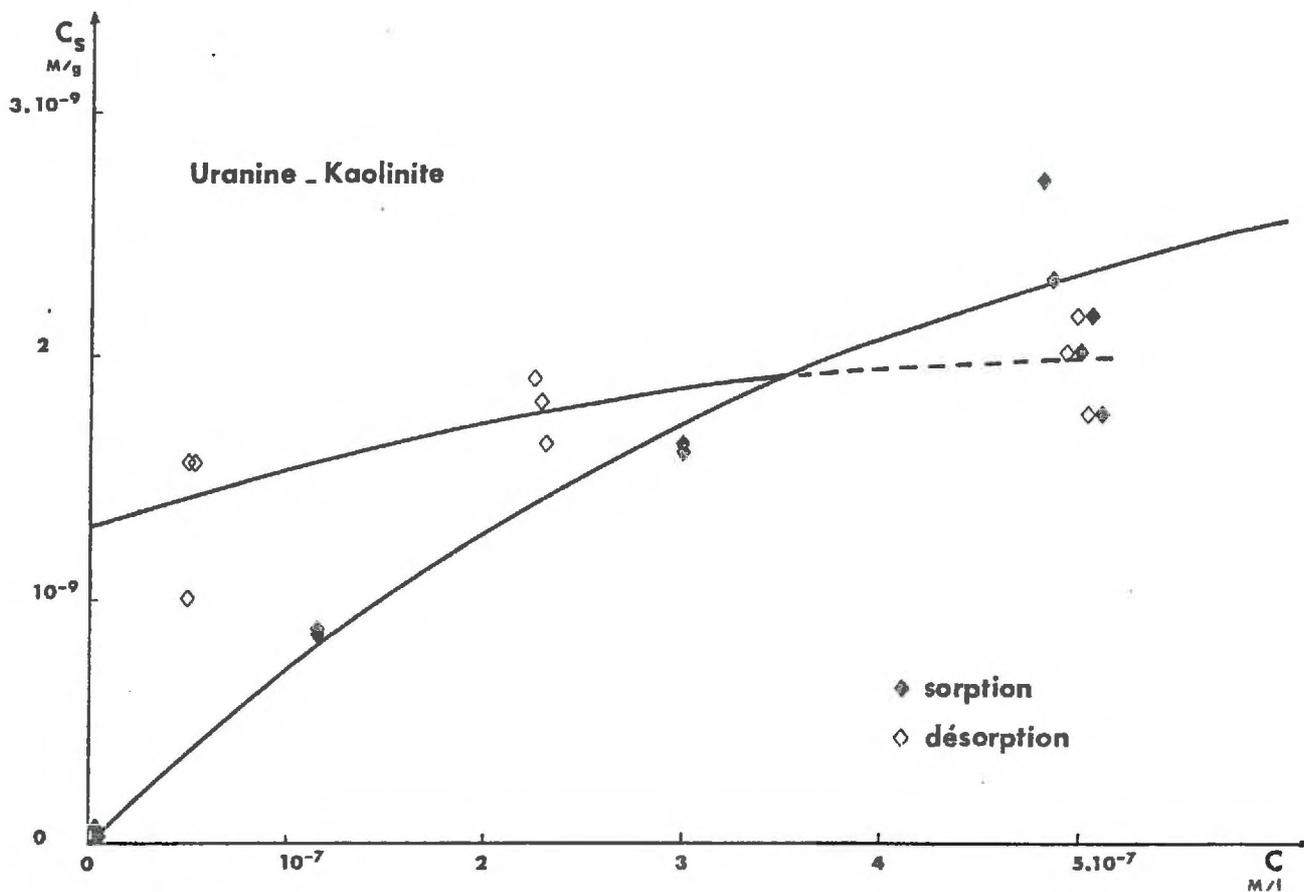


Figure 25 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de l'uranine sur la kaolinite.

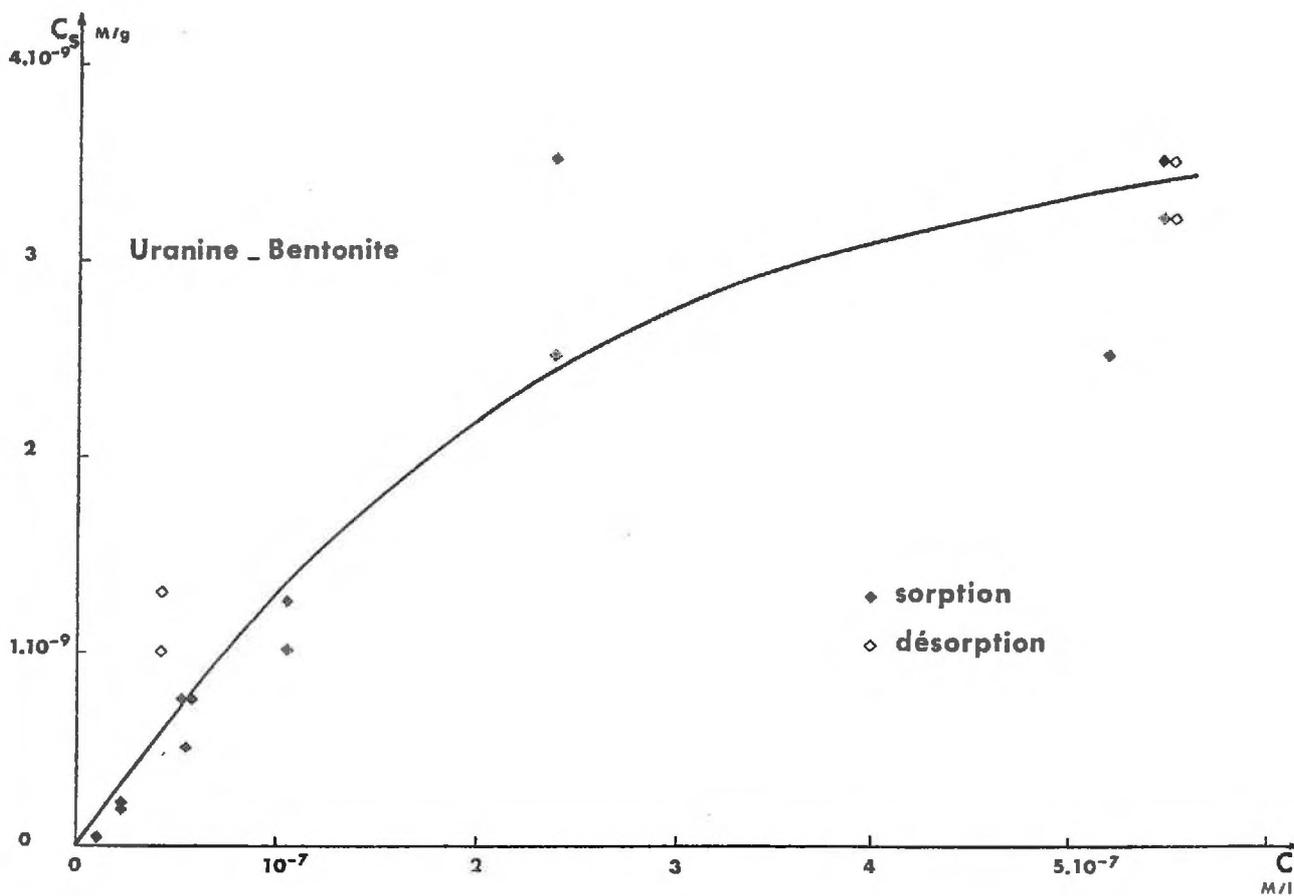
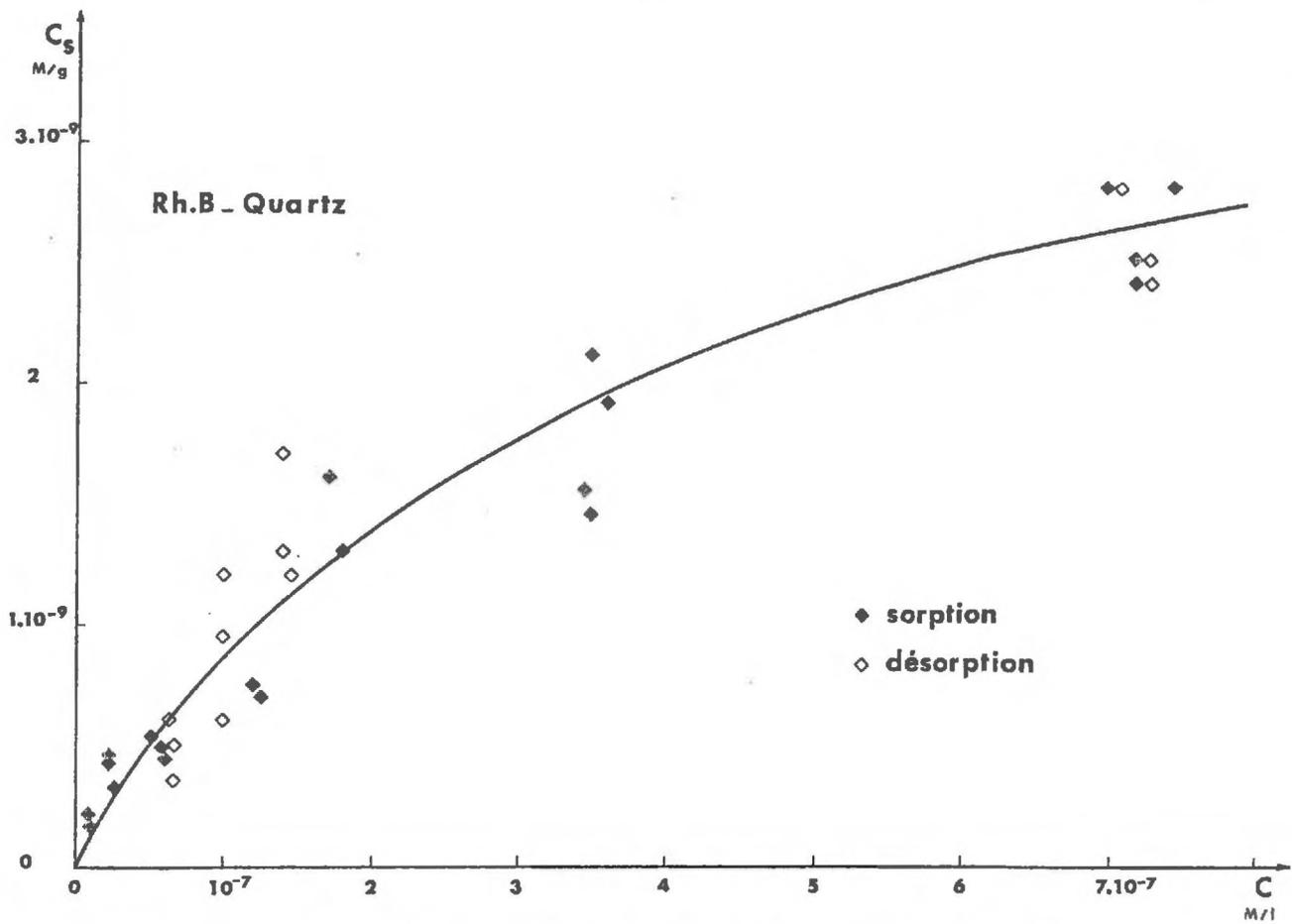
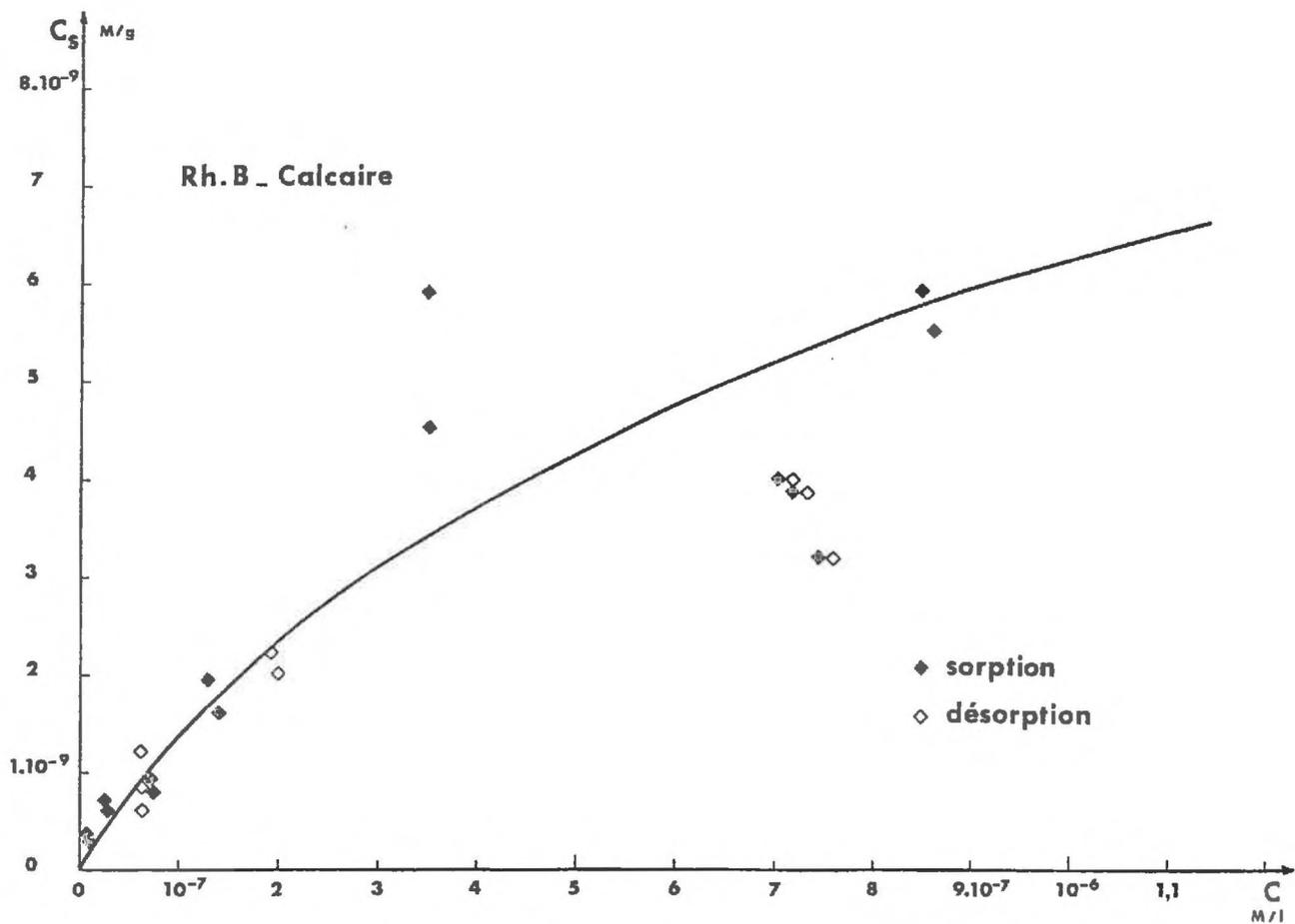


Figure 26 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de l'uranine sur la bentonite.



**Figure 27** : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B sur le quartz



**Figure 28** : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B sur le calcaire.

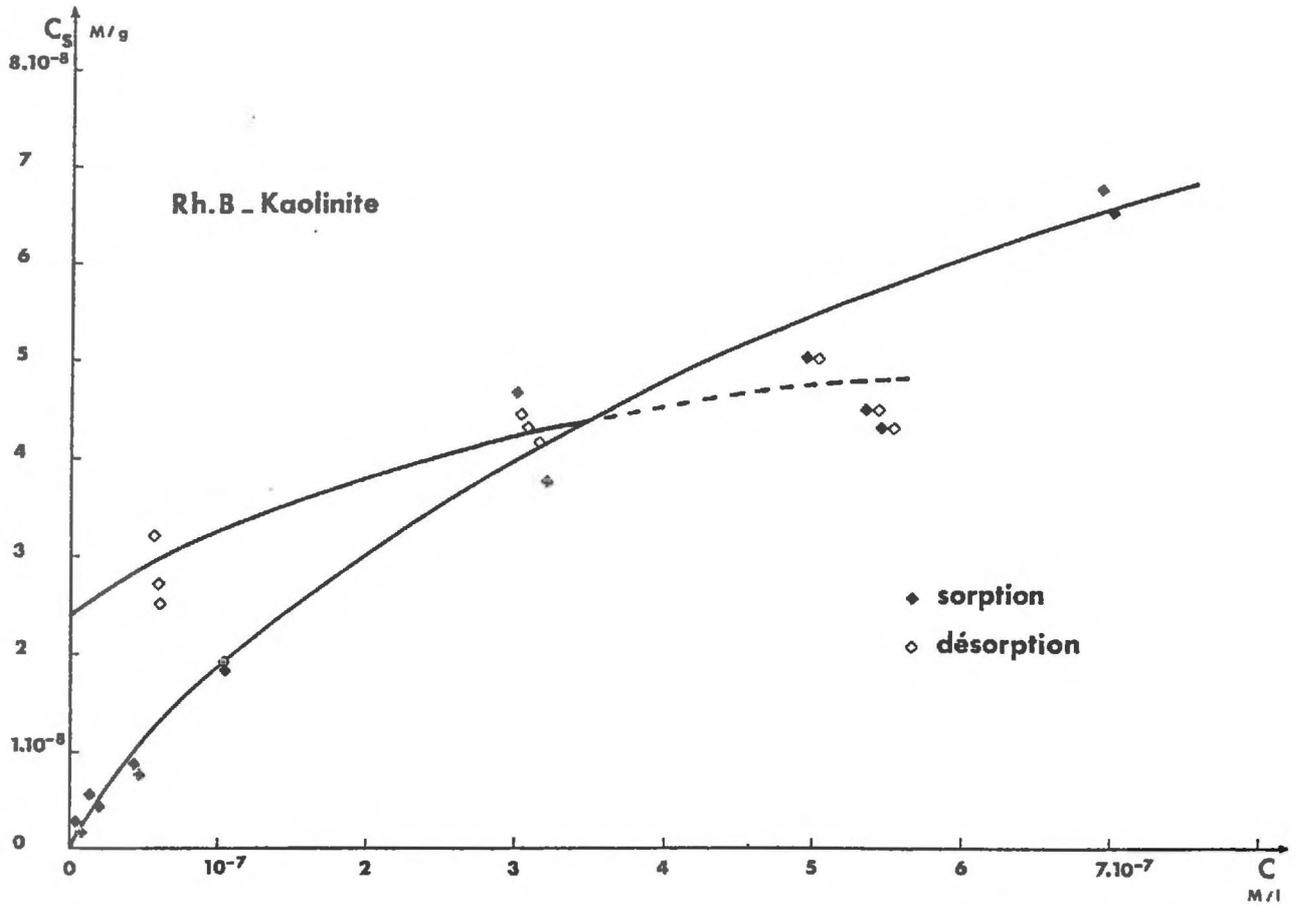


Figure 29 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B sur la kaolinite.

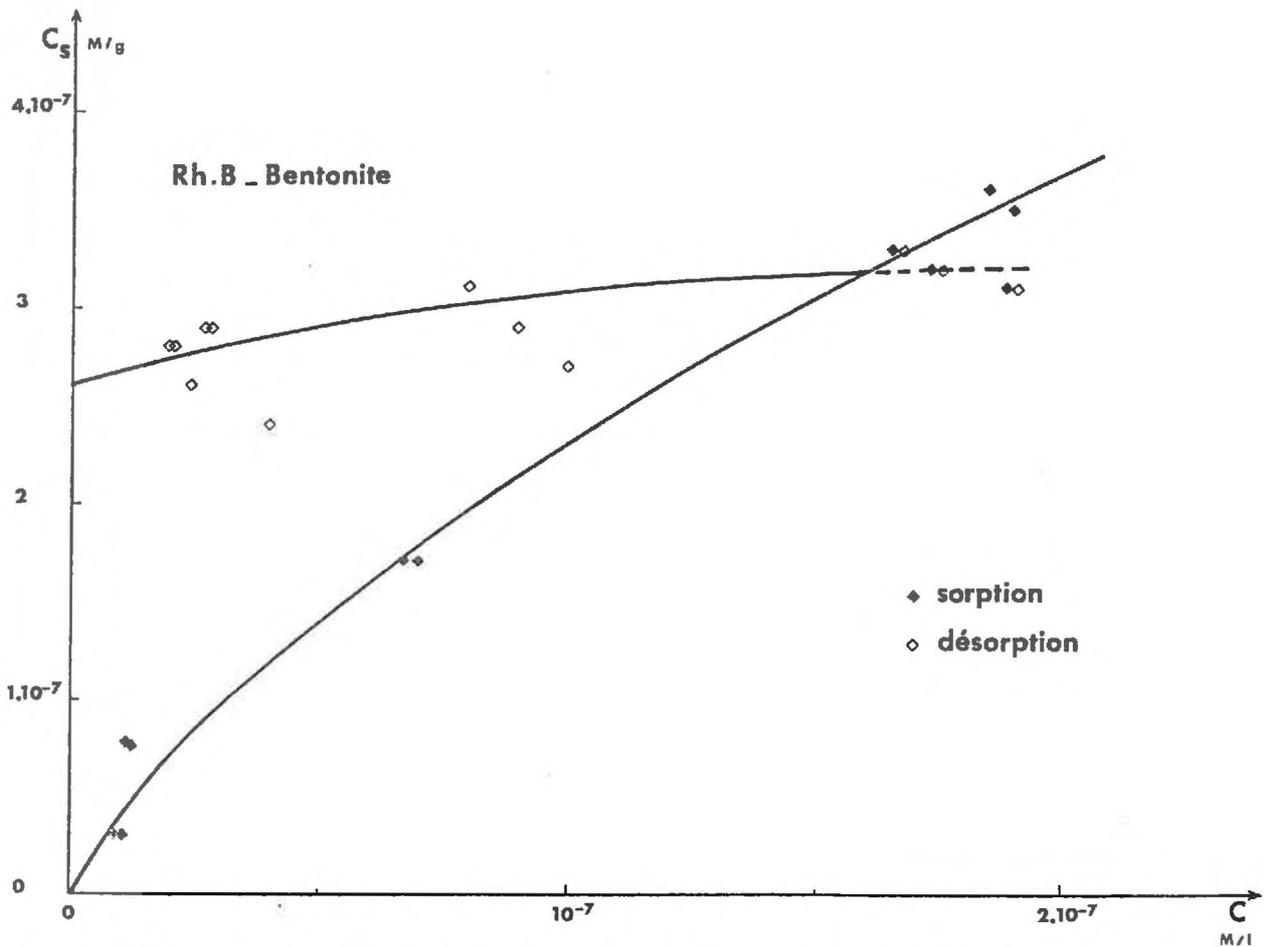


Figure 30 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B sur la bentonite.

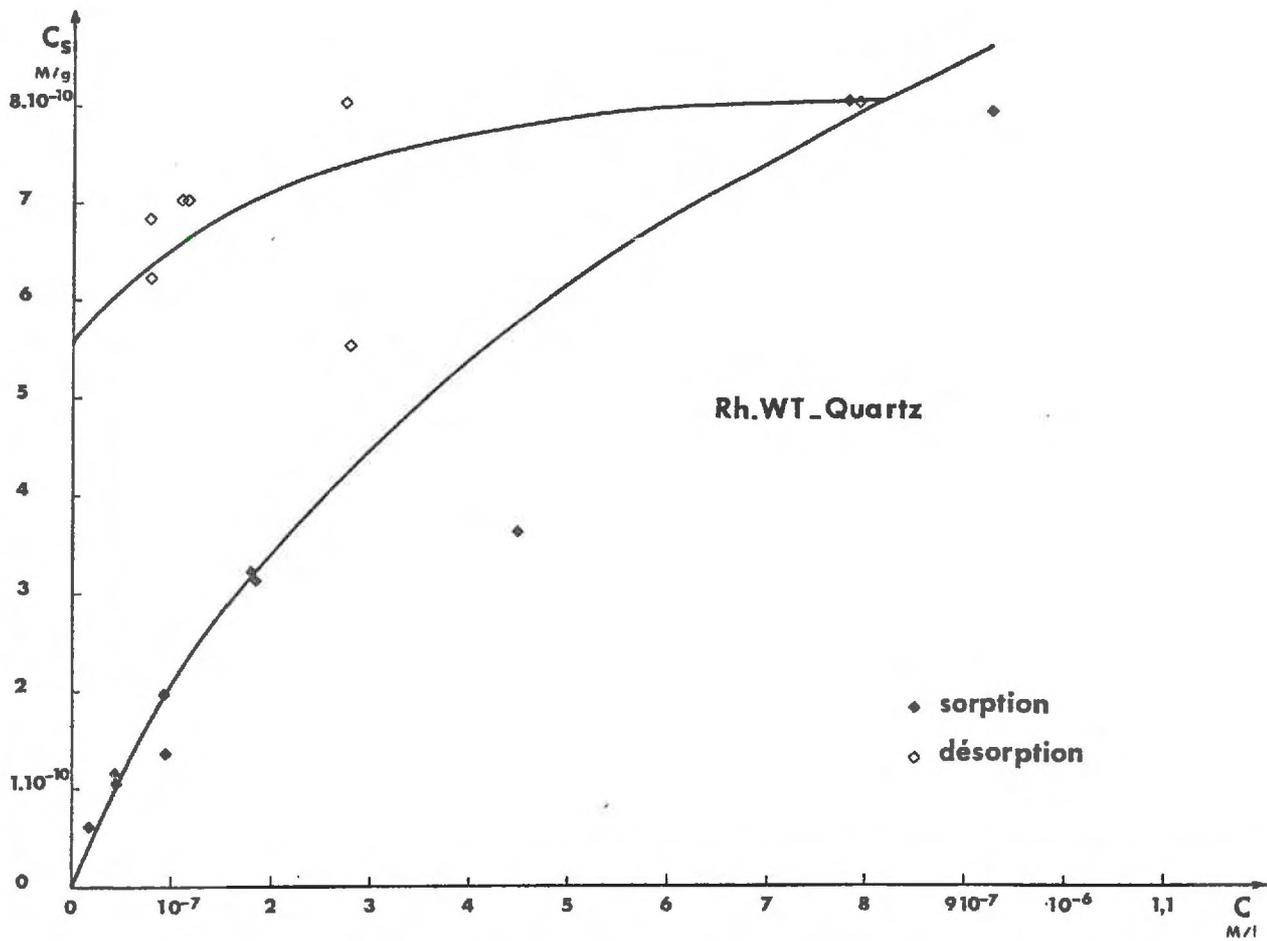


Figure 31 : Isothermes de sorption et de désorption à 20° C de la Rhodamine Wt sur le quartz.

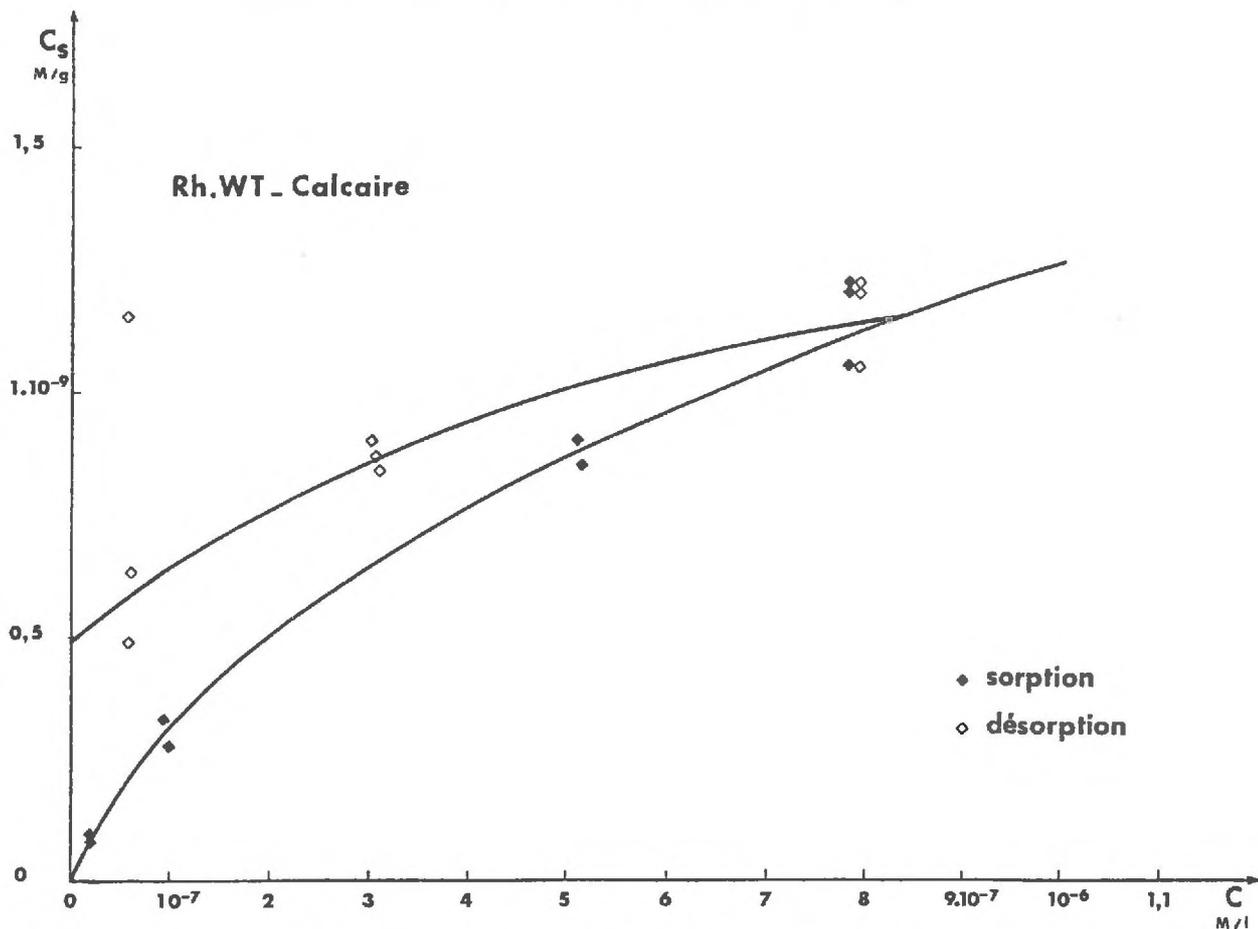


Figure 32 : Isothermes de sorption et de désorption à 20° C de la Rhodamine Wt sur le calcaire.

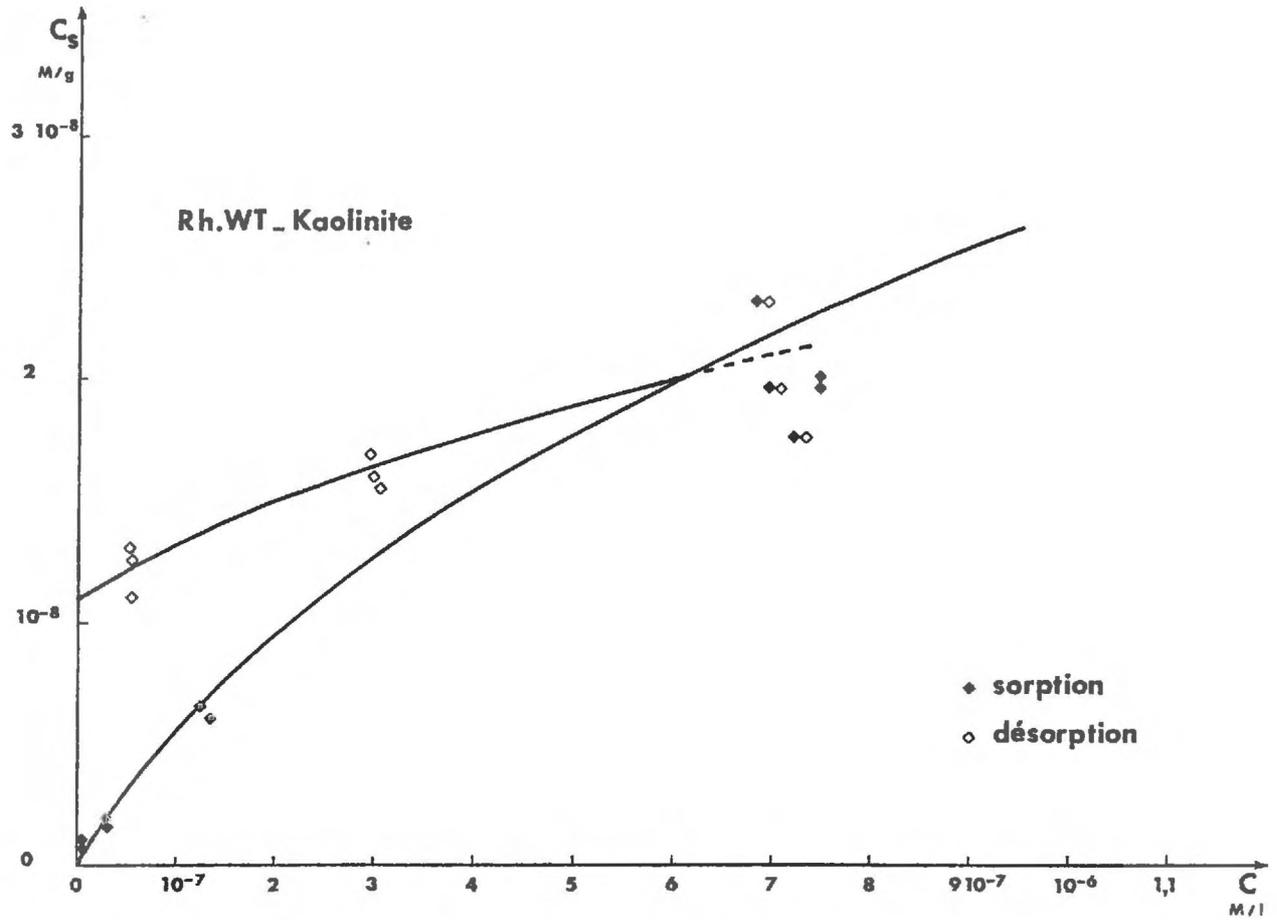


Figure 33 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine Wt sur la kaolinite.

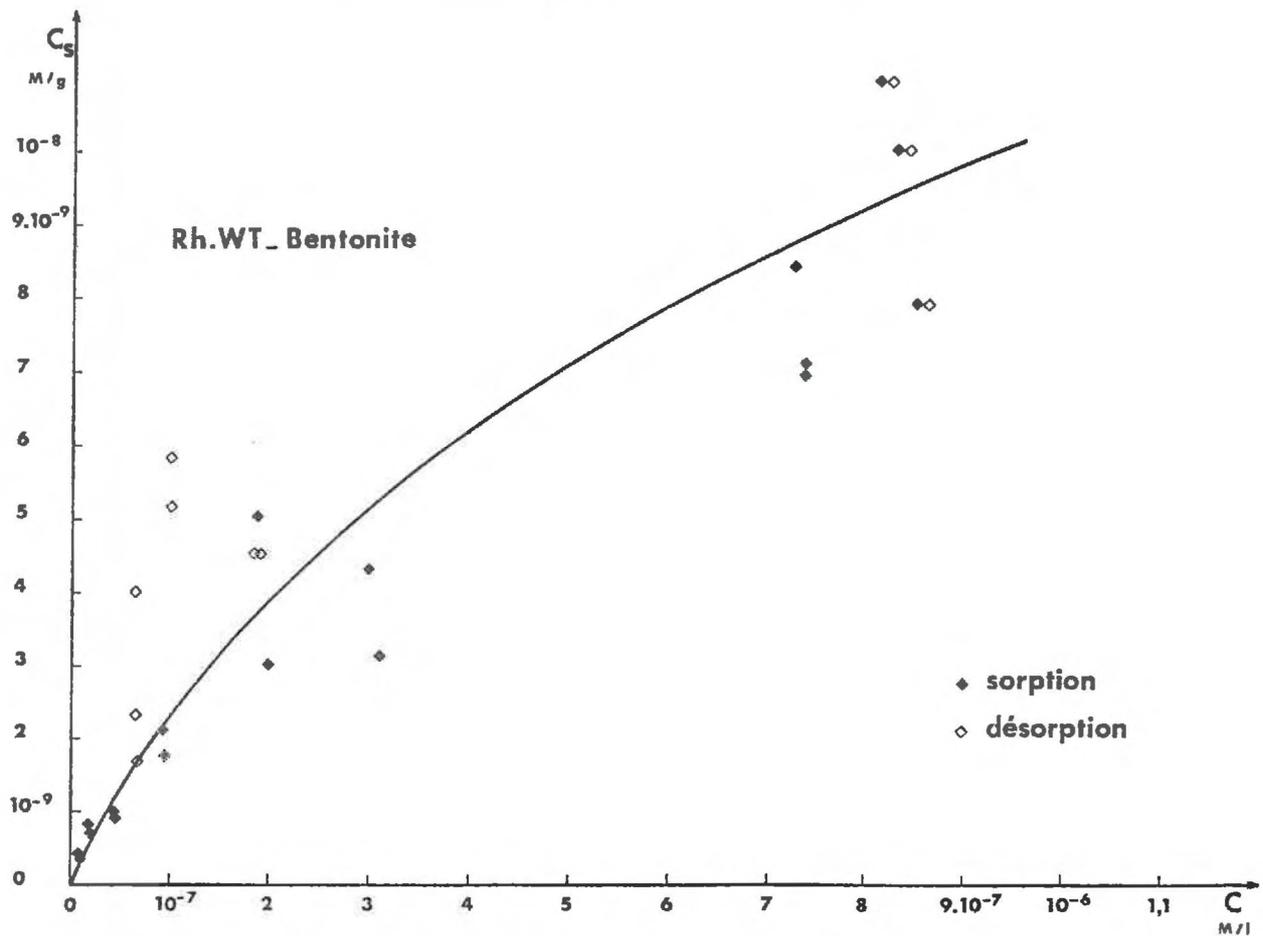


Figure 34 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine Wt sur le bentonite.

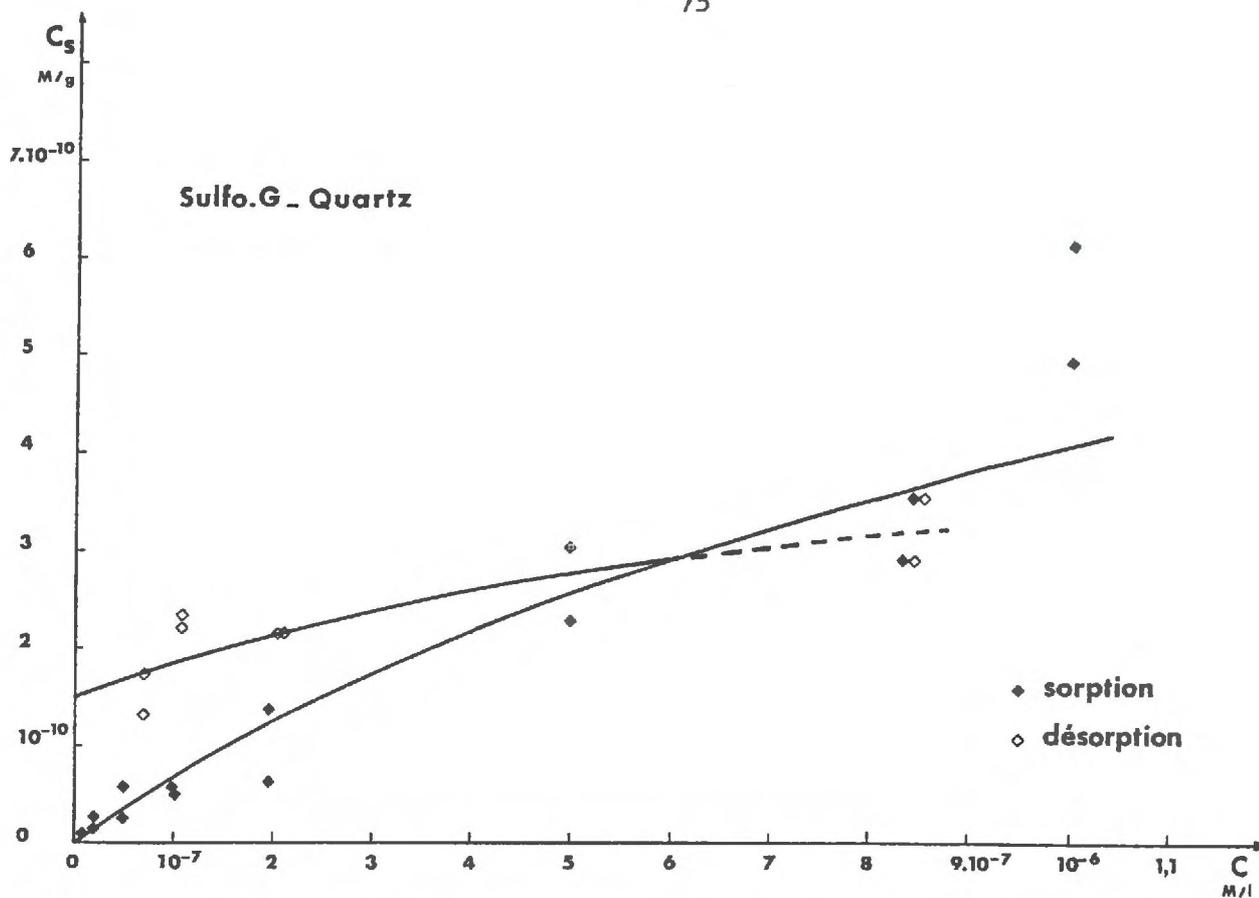


Figure 35 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Sulforhodamine G sur le quartz.

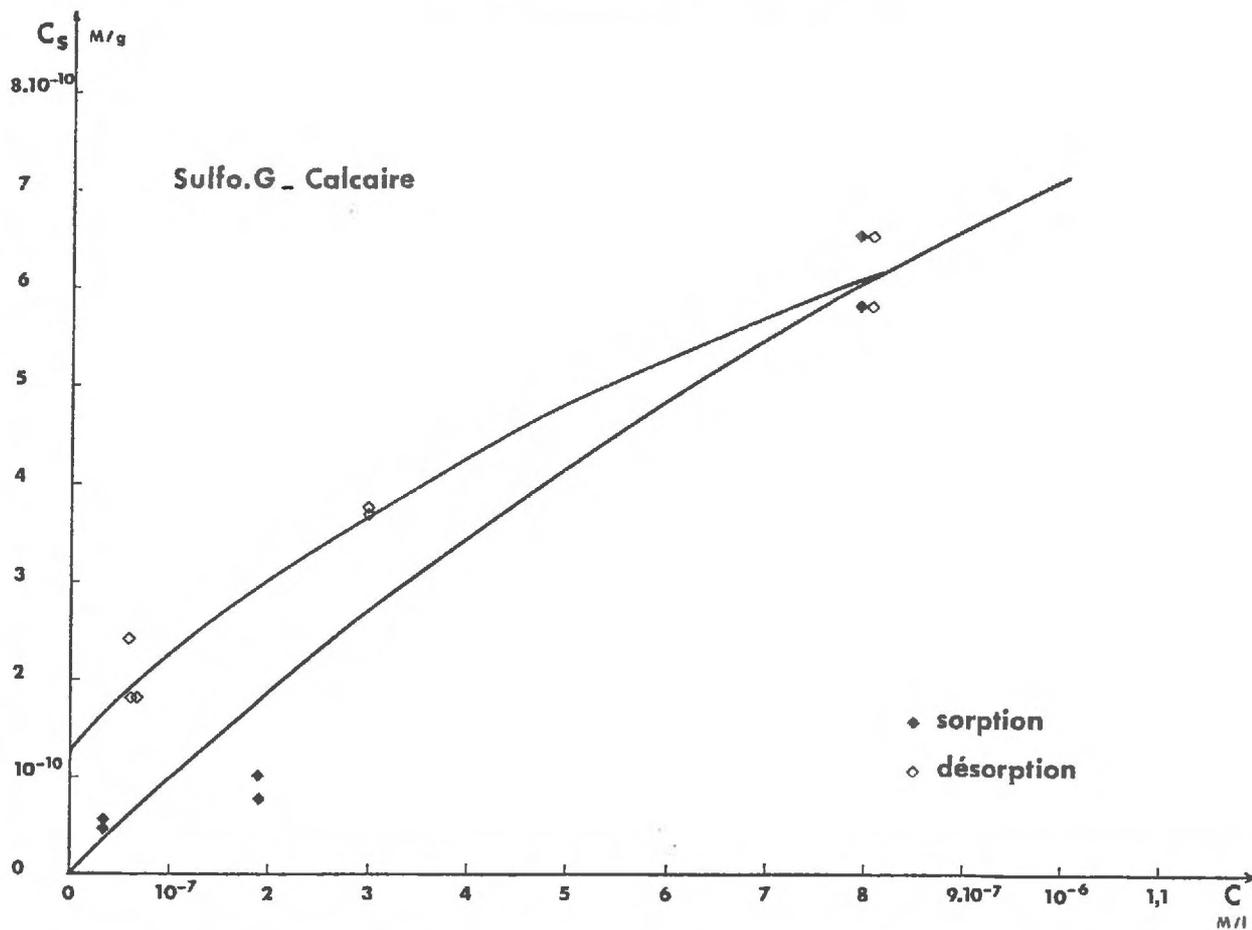
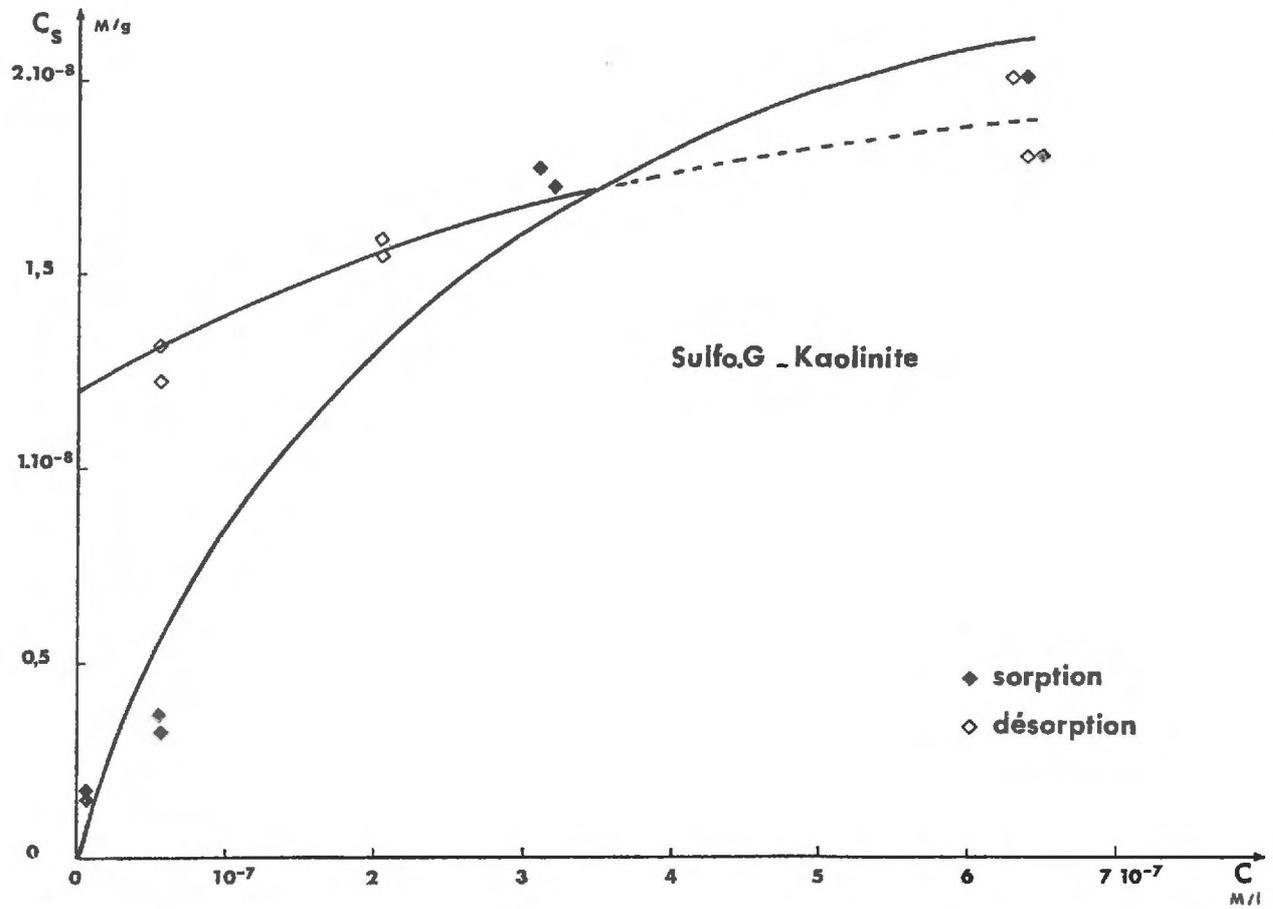
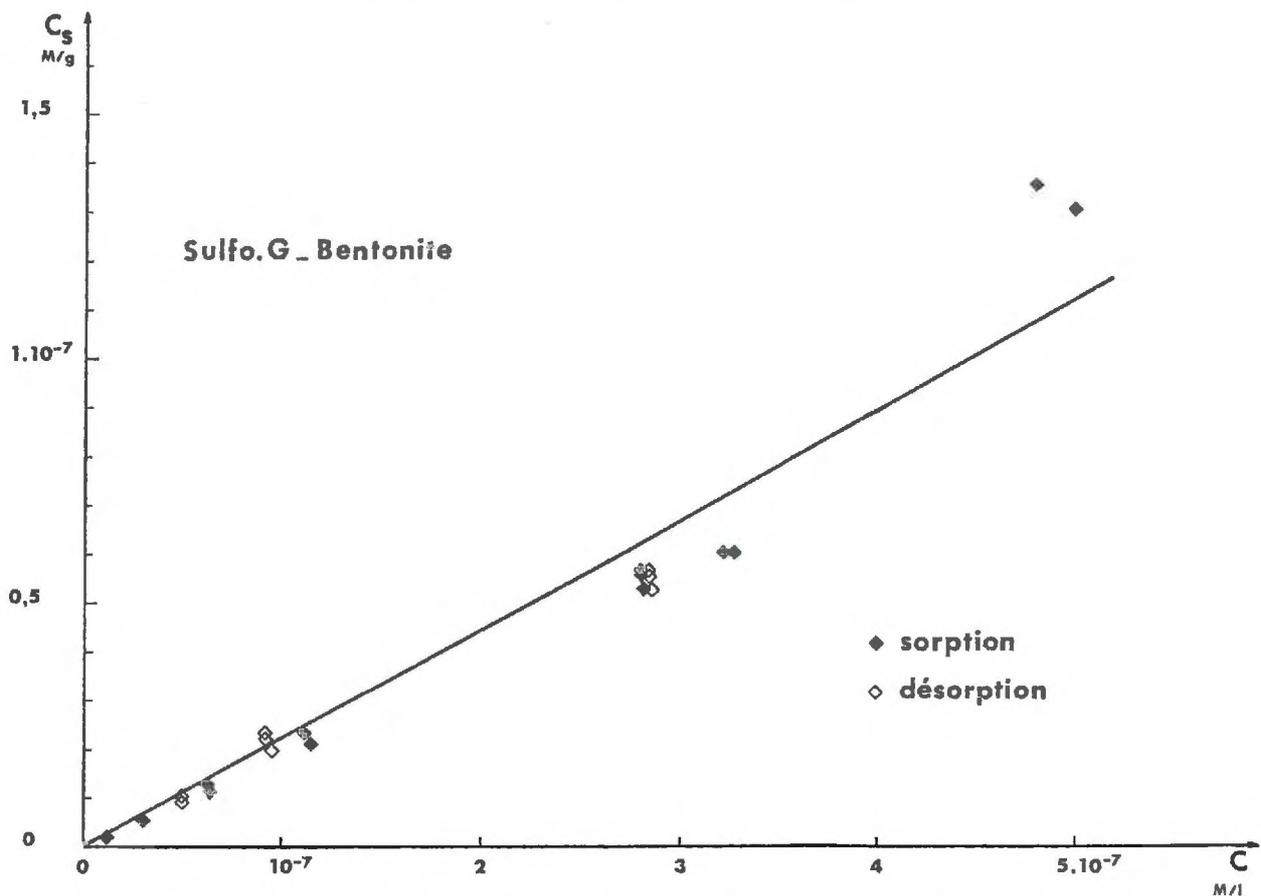


Figure 36 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Sulforhodamine G sur le calcaire.



**Figure 37** : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Sulforhodamine G sur la kaolinite.



**Figure 38** : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Sulforhodamine G sur la bentonite.

Il faut pour expliquer les résultats obtenus tenir compte :

- de la nature de la molécule qui se fixe
  - . anionique (Uranine)
  - . amphotère (Rhodamine Wt - Sulforhodamine G)
  - . cationique (Rhodamine B)
- de la nature du sorbant
  - . état de la surface
  - . possibilité de dissolution
  - . présence de cations échangeables
- de la composition de la solution de contact
  - . nature du pH
  - . présence d'autres cations et d'autres anions.

En fait ces 3 facteurs interfèrent entre eux : La nature de la molécule de traceur par exemple dépend du pH de la solution qui lui-même dépend de la présence d'autres cations en solution donc de la présence de cations échangeables dans les matériaux (ou de la dissolution éventuelle de ces matériaux).

Il aurait fallu pour appréhender les processus étudier simultanément les variations de tous ces paramètres et notamment la distribution de tous les ions en solution.

Nous pouvons néanmoins tenter de donner des explications à un certain nombre de résultats mais en précisant bien qu'elles seront du domaine de la spéculation livresque étant donné les incertitudes sur les mesures effectuées.

#### 4.2.2.- ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION AVEC LE QUARTZ

(Fig. 39)

Le quartz étant de la silice relativement pure nous pensons que les processus de fixation sont essentiellement dûs à des phénomènes de surface.

Le broyage de la silice permet la formation de groupes silanols superficiels suivant une réaction que l'on peut schématiser par :

[FRIPIAT (1971)].

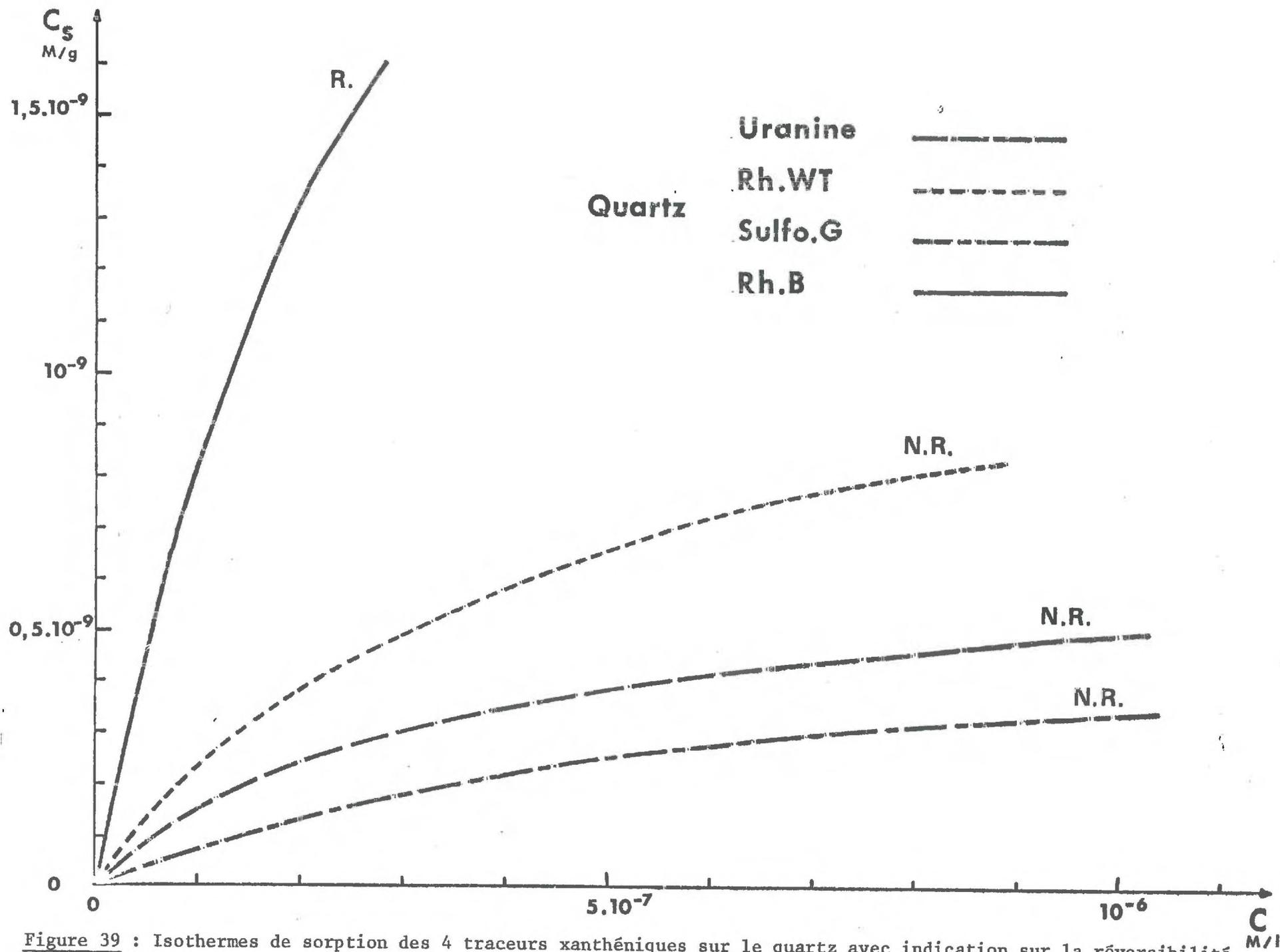
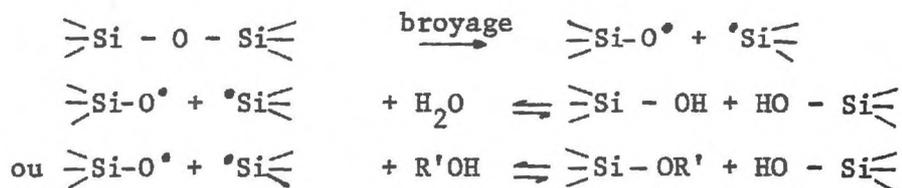


Figure 39 : Isothermes de sorption des 4 traceurs xanthéniques sur le quartz avec indication sur la réversibilité

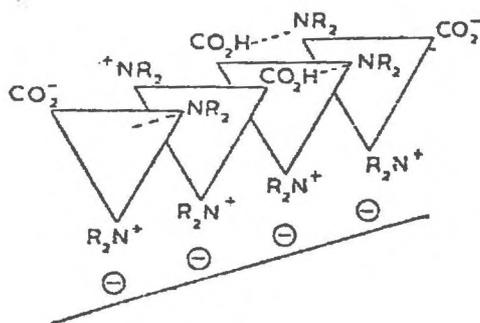


R' étant un radical quelconque à tendance électropositive.

Les - OH de surface peuvent alors s'échanger et donner lieu à un équilibre avec les substances anioniques (uranine) ou amphotères (Rhodamine Wt et Sulforhodamine G). Un ajout d'eau distillée (désorption) n'apporte aucun ion supplémentaire au système mais modifie la solution et change le pH. Cependant la variation de la concentration en  $\text{OH}^-$  (ou d'un autre anion) dans la solution n'est pas suffisamment forte pour modifier l'équilibre établi et dans ces conditions la fixation des anions paraît irréversible. Nous pensons que nous aurions observé une réversibilité de la fixation de ces substances sur la silice en ajoutant une eau quelconque (apportant d'autres anions) ou simplement en augmentant le pH (augmentation importante de la concentration en  $\text{OH}^-$  pouvant déplacer les autres substances anioniques).

La fixation des substances à caractère cationique peut s'expliquer par l'existence de sites négatifs sur la silice.

GILES (1964) schématise la fixation de la Rhodamine B de la façon suivante:



Il suppose que la monocouche de Rhodamine B est répartie et stabilisée par liaison intermoléculaire ( $-\text{N}^+\text{Et}_2$ ) d'une molécule et le groupe ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) de la molécule voisine, le second groupe ( $=\text{N}^+\text{Et}_2$ ) étant disponible pour former la liaison "ion-ion" avec la surface. Cette orientation "de champ" des molécules à la surface expliquerait l'importance de la quantité de Rhodamine B fixée.

La réversibilité peut s'expliquer par une compétition entre les molécules fixées et les autres cations, dont  $H^+$ , de la solution.

Il apparaît donc que, dans nos conditions, la non-réversibilité de la sorption sur le quartz de l'uranine, de la Sulforhodamine G et de la Rhodamine Wt serait plutôt due aux formes anioniques de ces substances

#### 4.2.3.- ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION AVEC LE CALCAIRE

(Fig. 40)

Le calcaire se dissout probablement partiellement, augmentant le pH de la solution et introduisant une importante quantité de  $Ca^{++}$  en phase liquide.

Nous pensons que les mécanismes de fixation sur le calcaire seraient analogues à ceux invoqués pour le quartz.

La non fixation apparente de l'uranine peut s'expliquer par la compétition avec les autres anions ( $CO_3^{=}$  et  $OH^-$ ) au cours d'un phénomène d'échange anionique.

Remarque :

L'absence de fixation de l'uranine sur le calcaire confortera le choix des hydrogéologues utilisant ce traceur en milieu karstique mais ils devront tenir compte des fortes variations possibles du pH dans les mesures de fluorescence de l'aliquote et des échantillons recueillis.

#### 4.2.4.- ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION SUR LA KAOLINITE

(Fig. 41)

Au vu des isothermes, nous pouvons penser que les processus de fixation sur la kaolinite sont identiques pour les 4 traceurs.

Etant donné le faible écartement des feuillets de la kaolinite (3.1.2.c) les grosses molécules organiques de traceur ne pourront y pénétrer. Nous pouvons penser que la rétention est due à la rupture lors du broyage des liaisons de bordure du feuillet de kaolinite, ce qui fait apparaître des valences libres.

La figure 6 montre de quelle façon le broyage de la kaolinite fait apparaître des sites de fixation aussi bien pour les molécules cationiques que pour les molécules anioniques.



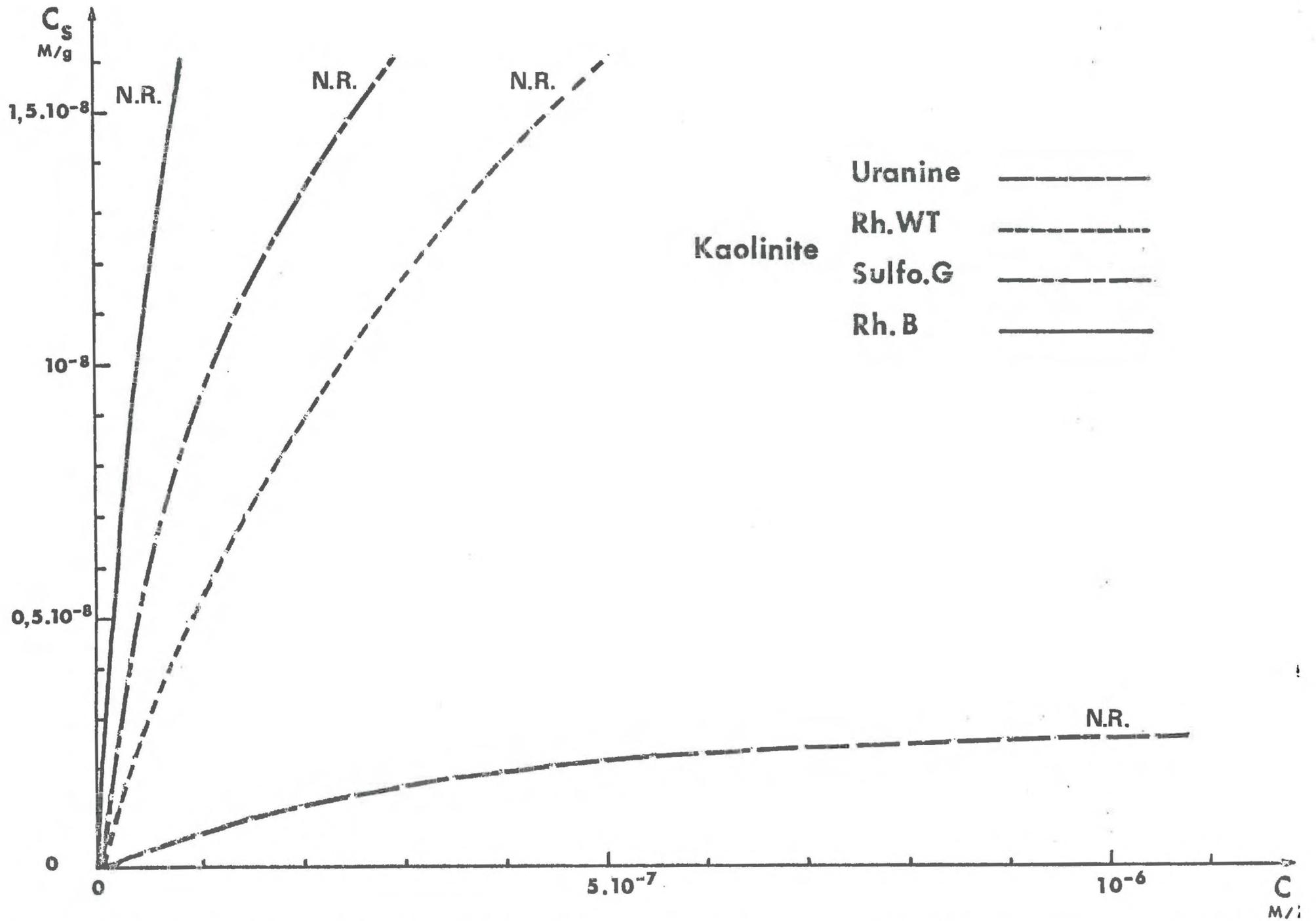


Figure 41 : Isothermes de sorption des 4 traceurs xanthéniques sur la kaolinite avec indication sur la réversibilité

Cette rétention est probablement d'autant plus forte que la molécule a un caractère électropositif plus marqué.

#### 4.2.5.- ISOTHERMES DE FIXATION ET DE DESORPTION SUR LA BENTONITE

(Fig. 42)

L'écartement des feuillets d'argile est grand dans ce cas et aux processus de rétention envisagés avec la kaolinite viennent s'ajouter d'autres possibilités de fixation. Certaines molécules cationiques peuvent pénétrer à l'intérieur des feuillets et se substituer aux cations échangeables ou se fixer sur des sites provenant de substitutions internes.

D'autre part au contact de l'eau distillée, la bentonite échangera ses cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) avec les  $\text{H}^+$  de l'eau, tamponnant ainsi la solution à un pH basique.

La prédominance des  $\text{OH}^-$  en solution expliquerait la réversibilité des fixations de type anionique.

L'encombrement stérique de la Sulforhodamine G et de la Rhodamine Wt les empêcherait de pénétrer entre les feuillets de la bentonite. Leur fixation se ferait donc en bordure des feuillets.

La présence d'autres cations en solution expliquerait la réversibilité de cette fixation externe.

La Rhodamine B par contre pourrait pénétrer dans l'interfeuille, se substituer aux cations échangeables et se fixer, et s'y trouver bloquer.

#### 4.2.6.- CONCLUSION DE L'ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS

Les paramètres intervenant dans ces interactions matériaux-solutions sont tellement nombreux que chaque expérience suivant ces conditions de réalisation peut être un cas particulier. Nous pouvons néanmoins dégager 2 points qui nous paraissent essentiels :

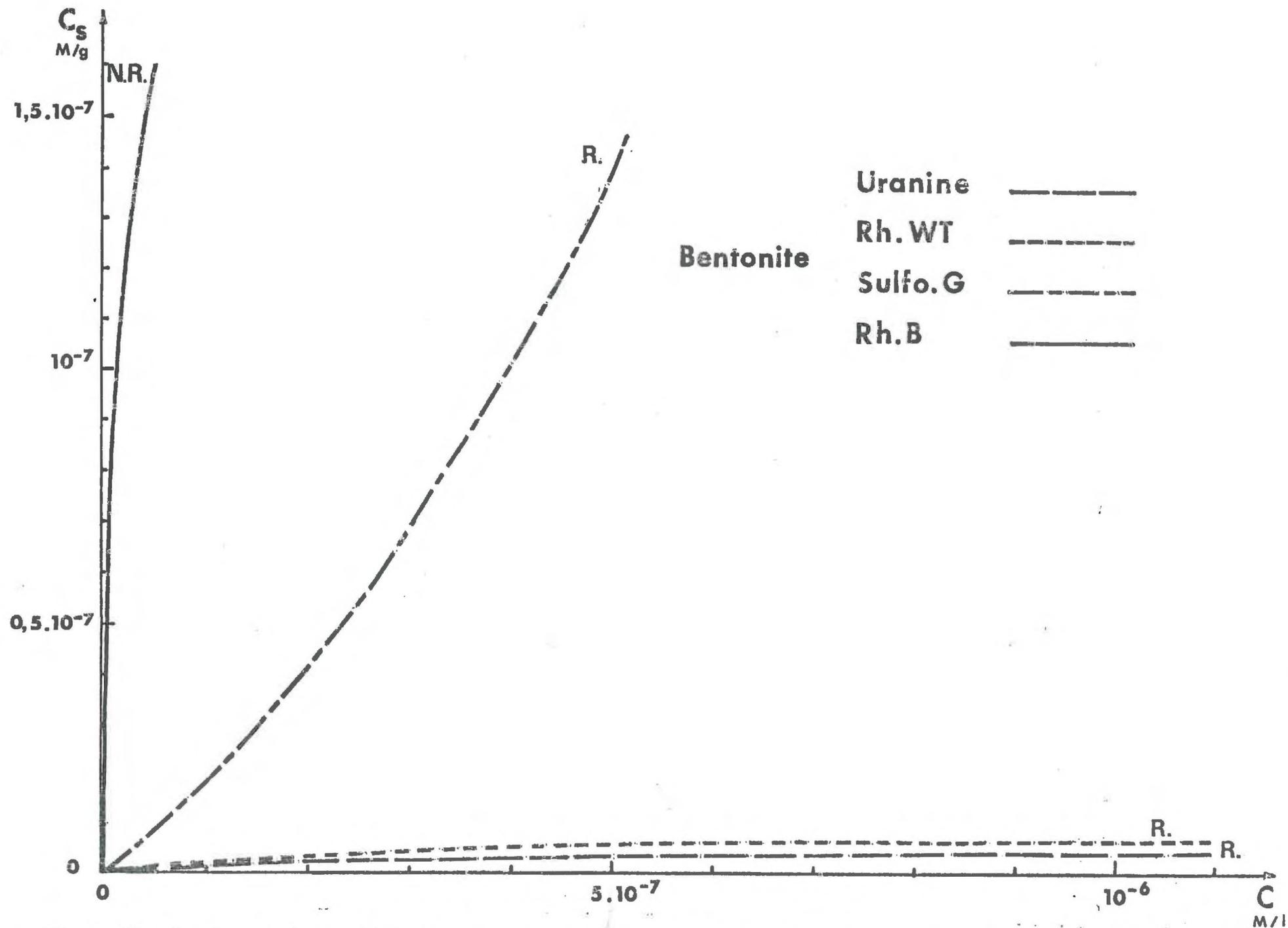


Figure 42 : Isothermes de sorption des 4 traceurs xanthéniques sur la bentonite avec indication sur la réversibilité

- Dans la sorption d'une substance en solution sur un solide quelconque, le phénomène d'échange ionique semble être le phénomène prédominant, bien que nous ne l'ayons pas prouvé.
- la connaissance de l'évolution de toutes les espèces ioniques existant en solution est nécessaire pour la compréhension des mécanismes d'échange

Il faut aussi noter, pour les praticiens, que les espèces anioniques s'échangeront peu à pH élevé mais que leur fixation peut être importante aux faibles pH.

### 4.3.- ANALYSE QUANTITATIVE DES SORPTIONS-DESORPTIONS AVEC LES MATERIAUX MODELES

#### 4.3.1.- REPRESENTATION ALGEBRIQUE DES ISOTHERMES DE FIXATION GLOBALE

N'ayant pas fait de mesures d'échange d'ions, nous ne pouvons pas dire quelle est la part de la fixation qui revient à l'échange et à l'adsorption physique ou chimique. Il est donc difficile de faire un choix pour la représentation quantitative des isothermes de fixation.

Nous avons d'abord été tenté de voir si nos résultats répondaient au modèle d'adsorption de LANGMUIR et vérifiaient la relation  $c_s = \frac{Ac}{1+Bc}$ . Les coefficients de corrélations étant pour la plupart inférieurs à 0,9 nous avons abandonné cette représentation.

Sa représentativité des phénomènes d'adsorption, d'échange et de la probabilité d'occupation des sites de surfaces hétérogènes [APPEL (1973)] nous ont conduit à tester l'équation de FREUNDLICH. Cette relation autrefois empirique a l'avantage de bien s'adapter à la grande gamme des concentrations utilisées dans notre étude et à la diversité des processus de rétention qui peuvent avoir lieu (cf. chapitre 2).

Les points représentatifs de nos essais s'alignant bien sur un tracé log-log, nous avons choisi comme représentation quantitative l'équation

$$c_s = K c^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\alpha \geq 1).$$

Le tableau suivant donne les équations de FREUNDLICH des différentes isothermes de notre catalogue.

$c_s$  (M/g.solide)

$c$  (M/l.solution)

	Quartz $c_s$	Calcaire $c_s$	Kaolinite $c_s$	Bentonite $c_s$
Uranine	$1,1 \cdot 10^{-6} c^{0,55}$ N R	sorption non décelable	$4 \cdot 10^{-4} c^{0,83}$ N R	$5,8 \cdot 10^{-4} c^{0,83}$ R
Rh. Wt	$1,3 \cdot 10^{-5} c^{0,69}$ N R	$1,5 \cdot 10^{-5} c^{0,68}$ N R	$1,2 \cdot 10^{-3} c^{0,77}$ N R	$1,5 \cdot 10^{-4} c^{0,69}$ R
Rh. B	$1,8 \cdot 10^{-5} c^{0,62}$ R	$1 \cdot 10^{-4} c^{0,7}$ R	$1,7 \cdot 10^{-3} c^{0,71}$ N R	$6 \cdot 10^{-2} c^{0,77}$ N R
Sulfo.G	$3,4 \cdot 10^{-5} c^{0,82}$ N R	$1,8 \cdot 10^{-4} c^{0,91}$ N R	$3,3 \cdot 10^{-4} c^{0,64}$ N R	$3 \cdot 10^{-1} c^{1,02}$ R
	Figures   43   44	Figure 45	Figures   46   47	Figures   48   49

R : réversible

NR : non-réversible

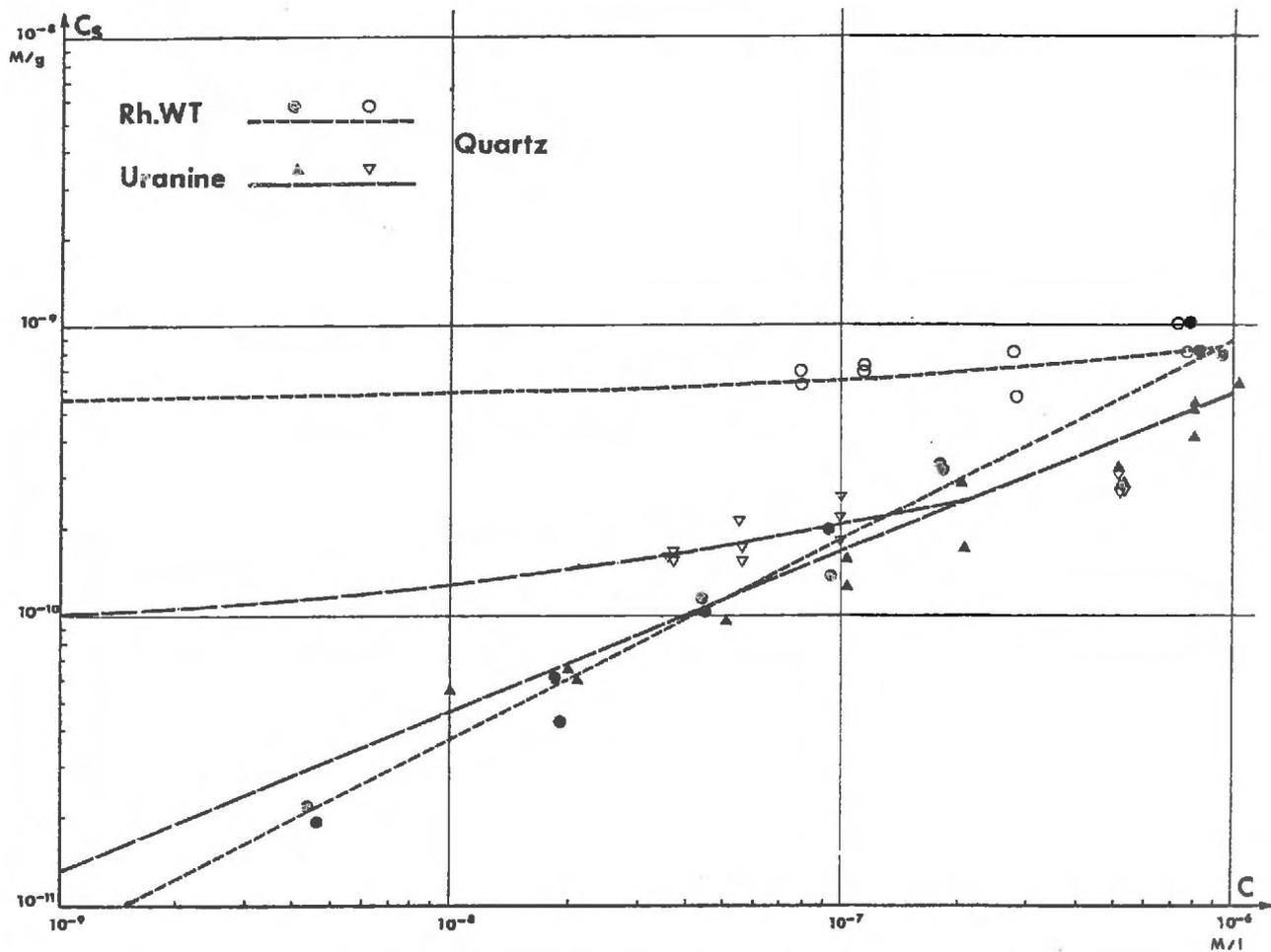
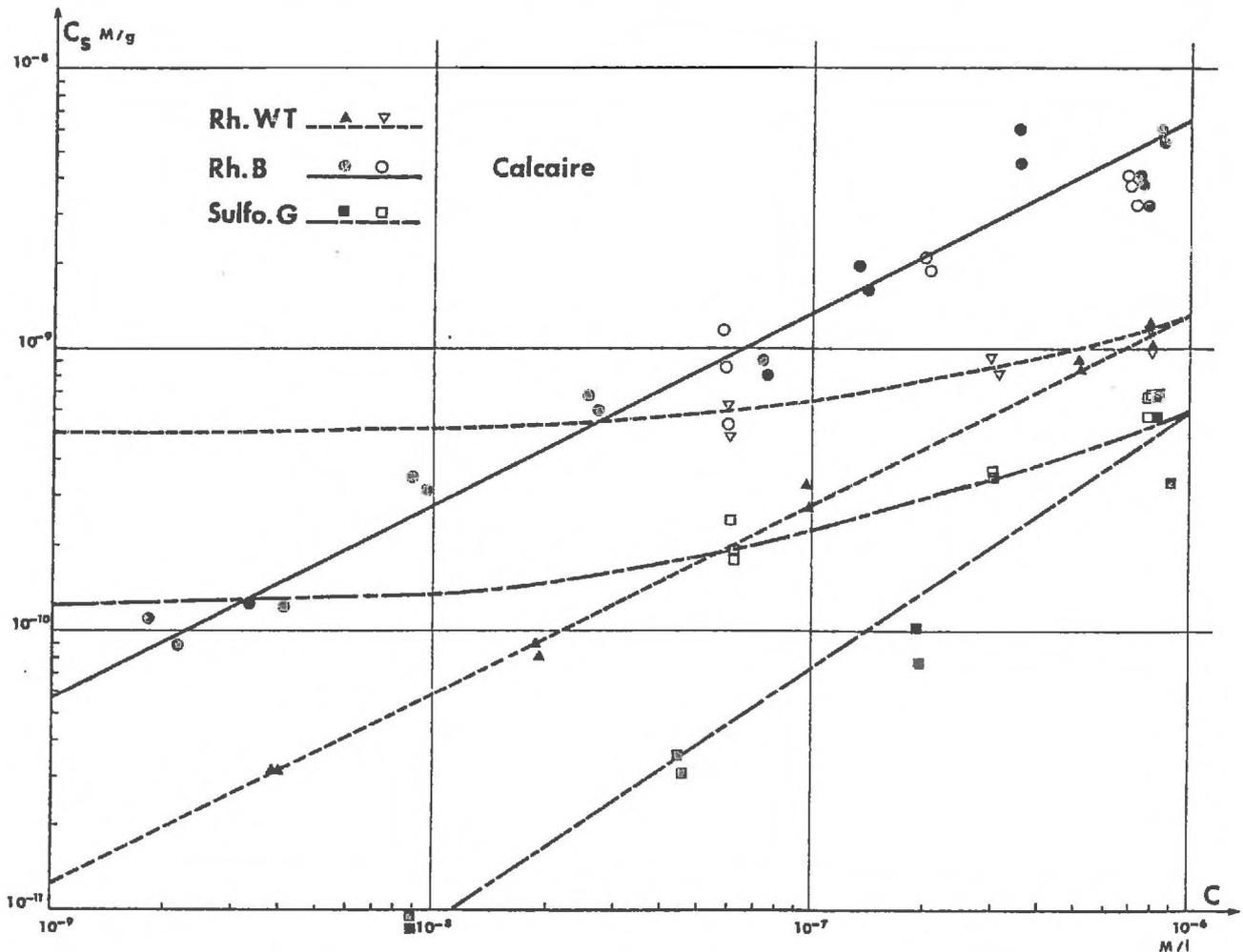
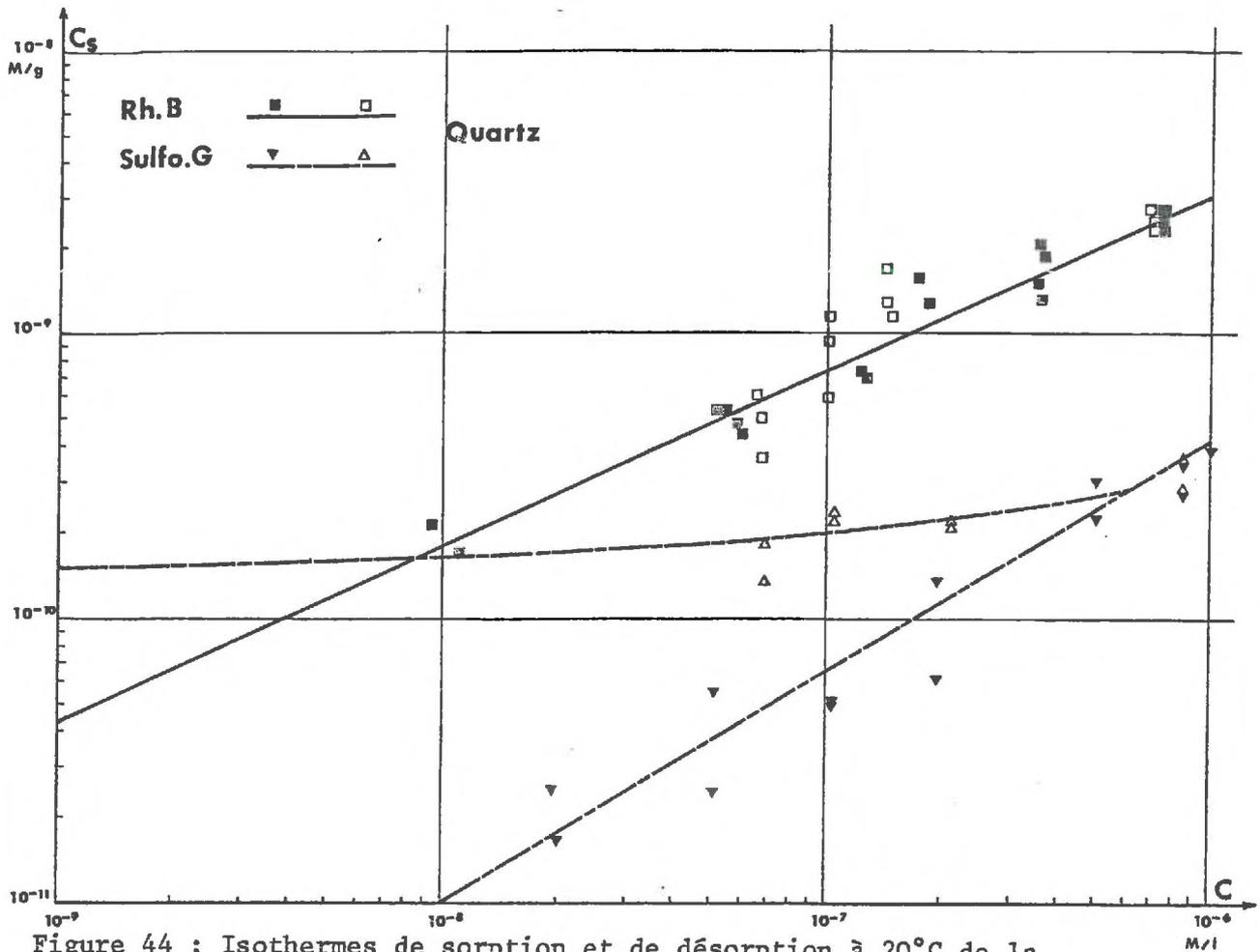


Figure 43 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C  
de l'uranine et de la Rhodamine Wt sur le quartz



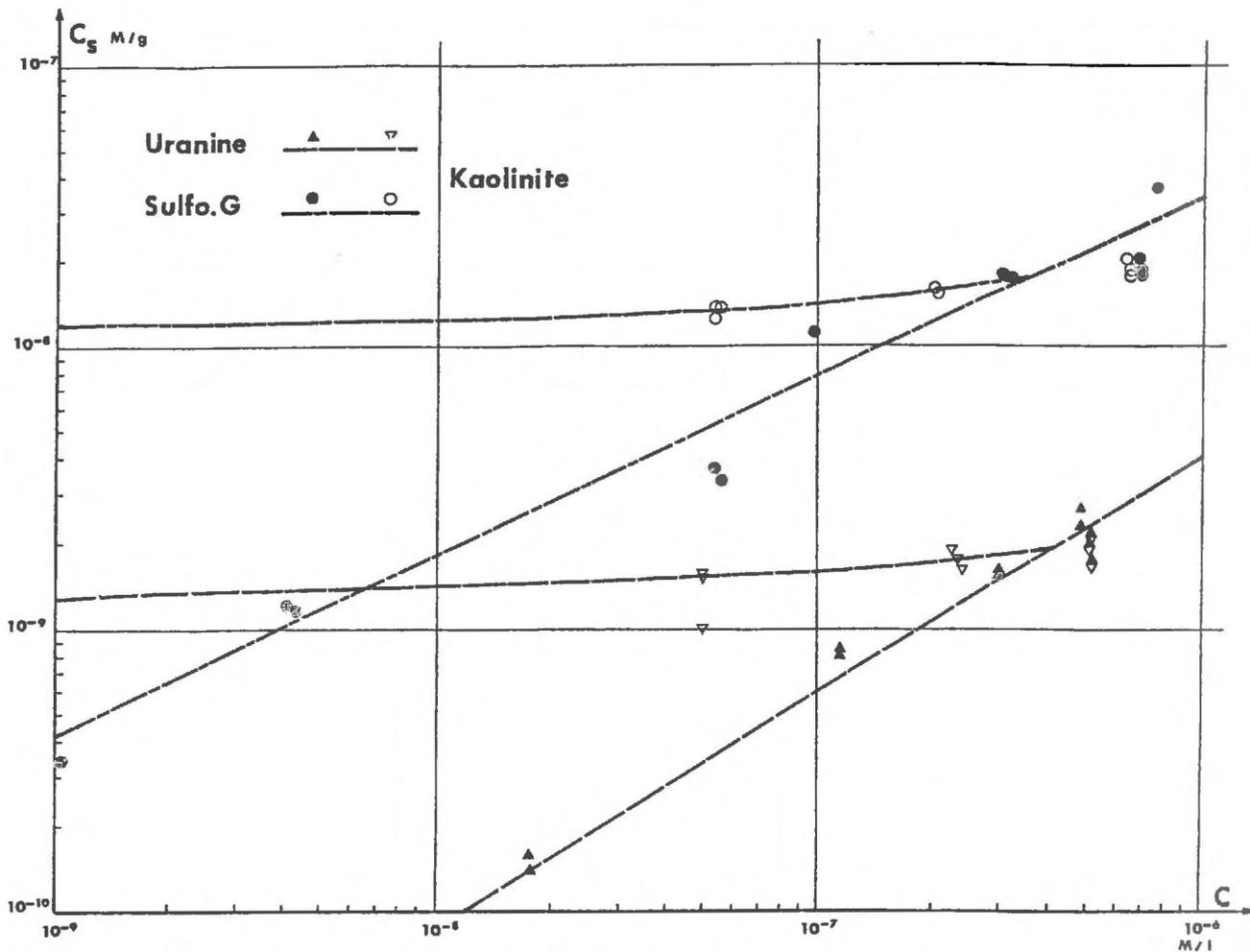


Figure 46 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de l'uranine et de la Sulforhodamine G sur la kaolinite

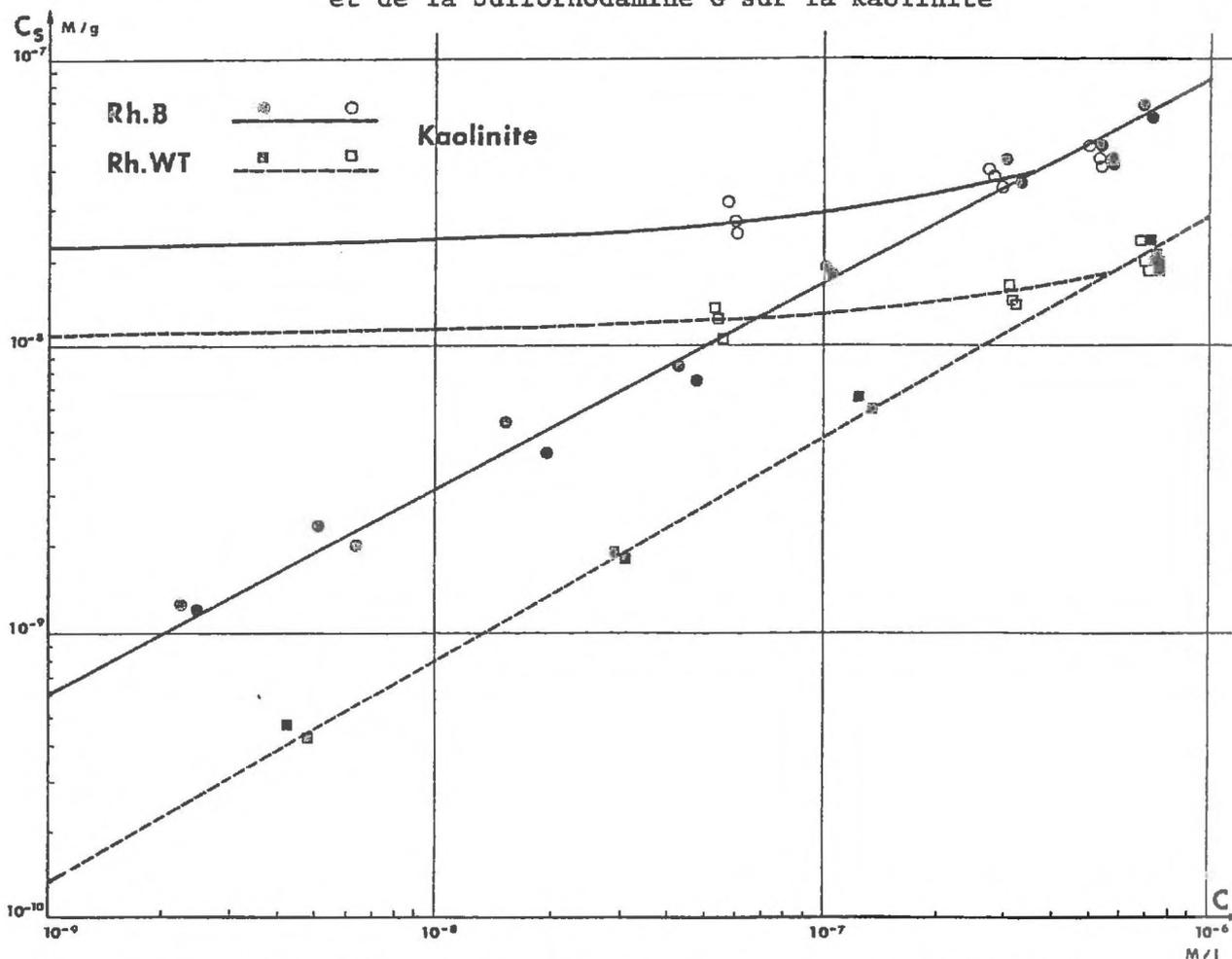


Figure 47 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B et de la Rhodamine Wt sur la kaolinite

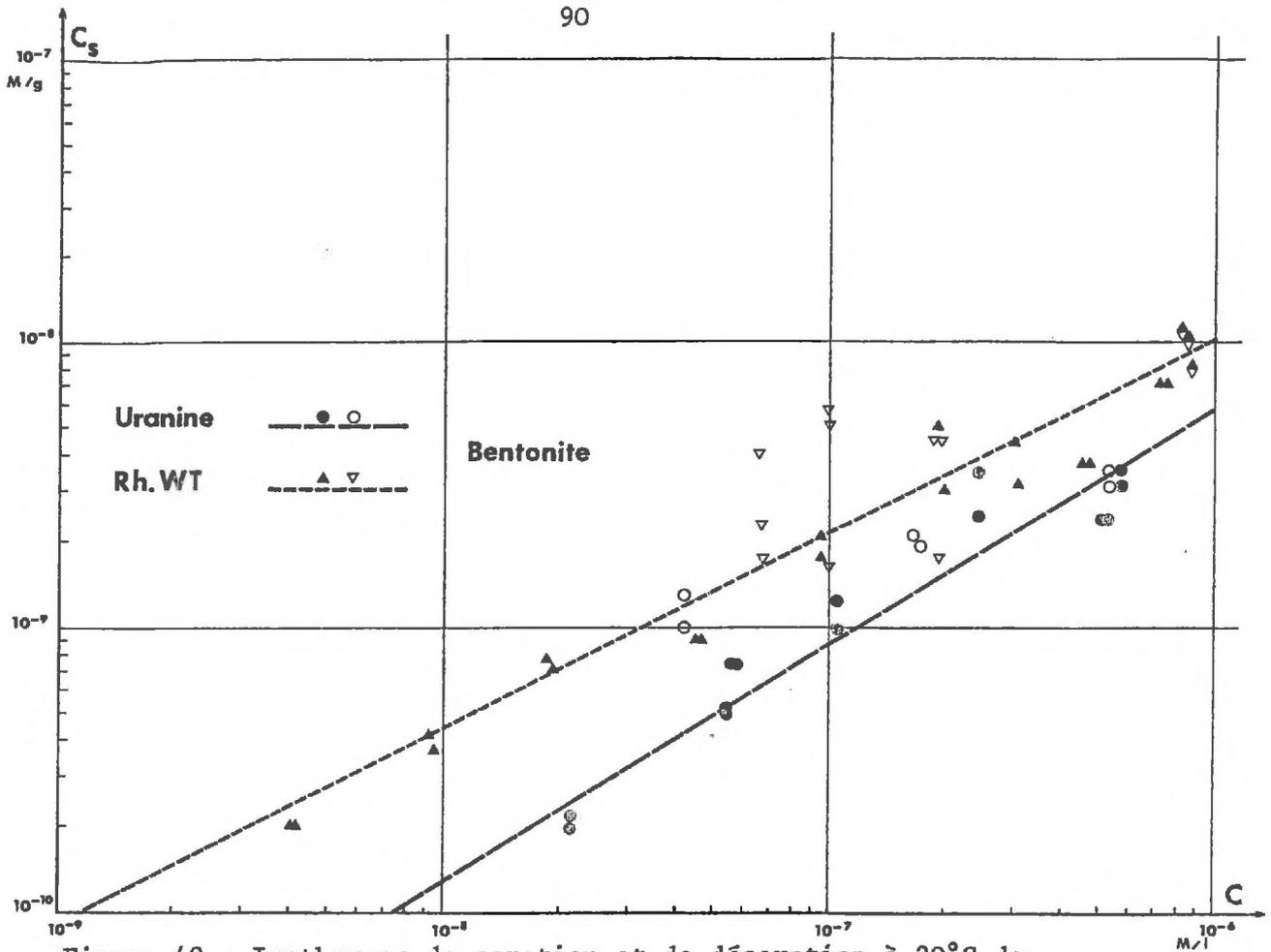


Figure 48 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de l'uranine et de la Rhodamine Wt sur la bentonite

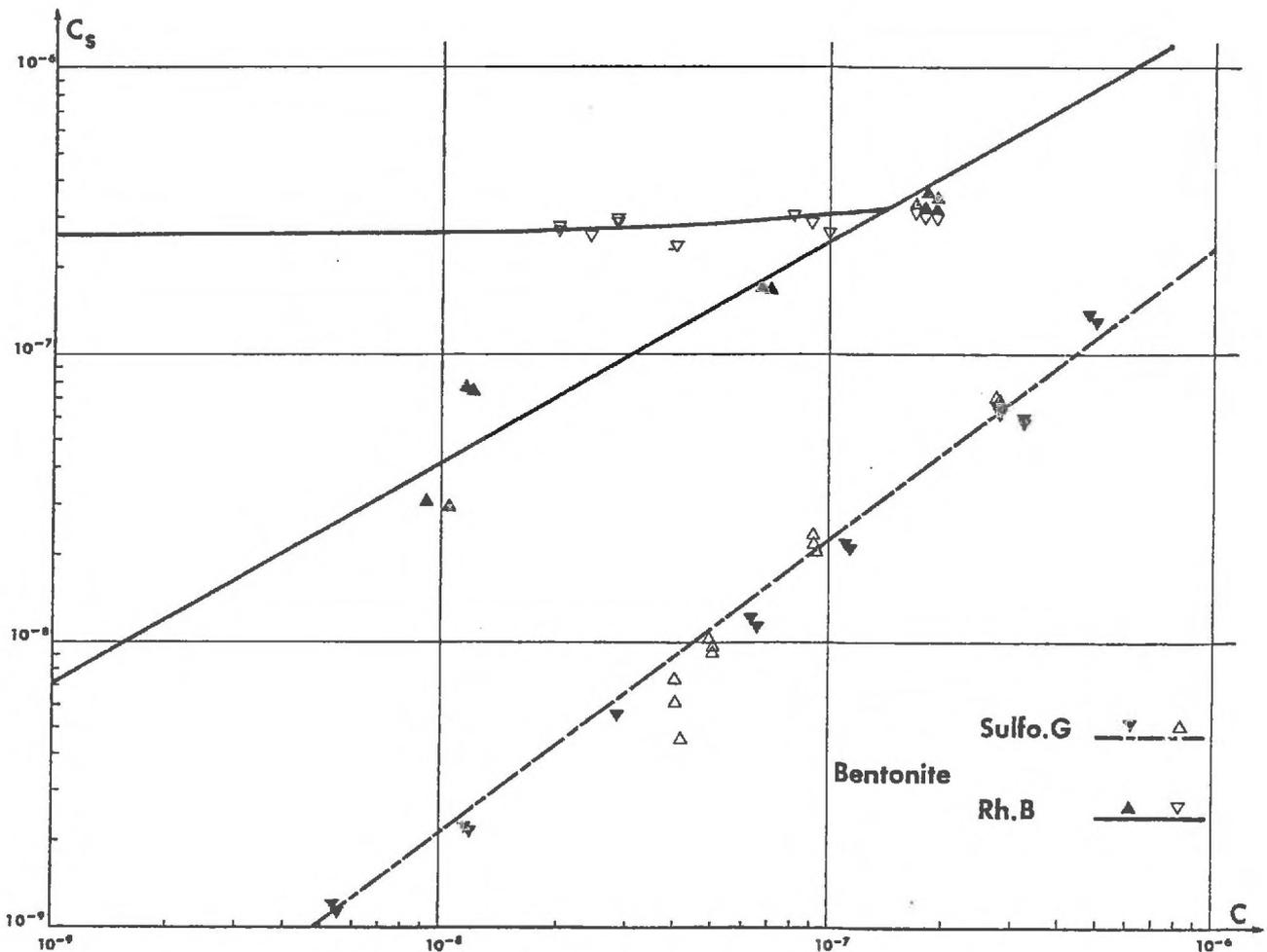


Figure 49 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Sulforhodamine G et de la Rhodamine B sur la bentonite

Nous voyons que la plupart des isothermes obtenues sont assez éloignées de la linéarité bien que tous les exposants de FREUNDLICH soient relativement élevés ( $\geq 0,7$ ).

Le tableau suivant donne une idée des taux de recouvrement atteints pour une concentration à l'équilibre en solution de  $5.10^{-7}$  M/l.

$\theta$  = taux de recouvrement de la surface mesurée par la méthode B E T  
(cf. 3.1.2.)

$\theta'$  = taux de recouvrement de la surface calculée à partir du diamètre moyen des grains (cf.3.1.2.)

	Q u a r t z		Calcaire		Kaolinite	Bentonite
	$\theta$	$\theta'$	$\theta$	$\theta'$	$\theta$	$\theta$
Uranine	$5,5.10^{-4}$	$8,8.10^{-3}$			$4,7.10^{-5}$	$2,3.10^{-5}$
Rh. Wt	$1,8.10^{-3}$	$2,9.10^{-2}$	$9,4.10^{-4}$	$9,5.10^{-2}$	$7,2.10^{-4}$	$9,9.10^{-5}$
Rh. B	$6,2.10^{-3}$	$9,9.10^{-2}$	$4,1.10^{-3}$	$4,2.10^{-1}$	$2,1.10^{-3}$	$2,3.10^{-2}$
Sulfo.G	$7,2.10^{-4}$	$1,1.10^{-2}$	$3,9.10^{-4}$	$4.10^{-2}$	$1,3.10^{-3}$	$1,6.10^{-3}$

Note :

Rappelons que  $\theta = \frac{n^s N^o \sigma_o}{\sigma}$

$n^s$  = nombre de moles fixées par gramme

$N^o$  = nombre d'Avogadro

$\sigma_o$  = surface d'une molécule

$\sigma$  = surface du matériau par gramme

Nous distinguons bien sur ce tableau les trois types de molécules dont nous avons différencié les comportements dans l'analyse qualitative des résultats (4.2.1.).

- molécule anionique : l'uranine est pour tous les matériaux le tra-  
ceur le moins retenu
- molécules amphotères: la Rhodamine Wt et la Sulforhodamine G ont,  
pour les matériaux sans feuillets gonflants, des taux de fixation  
à peu près semblables, supérieurs à celui de l'uranine.
- molécule cationique : la sorption de la Rhodamine B est nettement  
supérieure à celle des autres traceurs xanthéniques étudiés.

#### 4.3.2.- REPRESENTATION ALGEBRIQUE DES ISOTHERMES DE DESORPTION

Ces isothermes ont été obtenues dans certaines conditions expérimentales. A d'autres conditions auraient probablement correspondu d'autres isothermes.

En effet si la rétention est due à un échange d'ions, nous avons vu en 2.3.1. (où nous supposons que le matériau contenait un seul ion échangeable A), que la quantité fixée était :

$$c_s = K \frac{[A]^{\frac{n}{P'}}}{[A]^{\frac{n'}{P'}}} c^{\frac{P}{P'}}$$

Les ions A en solution ont été chassés du solide par des ions traceurs et par conséquent

$$[A] \cdot V = c_s \times G$$

V = volume de solution

G = masse de solide

Nous pouvons donc écrire :

$$c_s = K \frac{[A]^{\frac{n}{P'}}}{\frac{c_s}{c_s} \frac{G}{G} \frac{n'}{P'}} V^{\frac{n'}{P'}} c^{\frac{P}{P'}}$$

$$c_s^{1 + \frac{n'}{P'}} = K [A]^{\frac{n}{P'}} \frac{V}{G} \frac{n'}{P'} c^{\frac{P}{P'}}$$

Nous voyons par cette relation, que, pour une même concentration  $c$  en solution, la quantité  $c_s$  retenue par le solide dépend du rapport  $\frac{V}{G}$  (volume de solution sur masse de matériau).

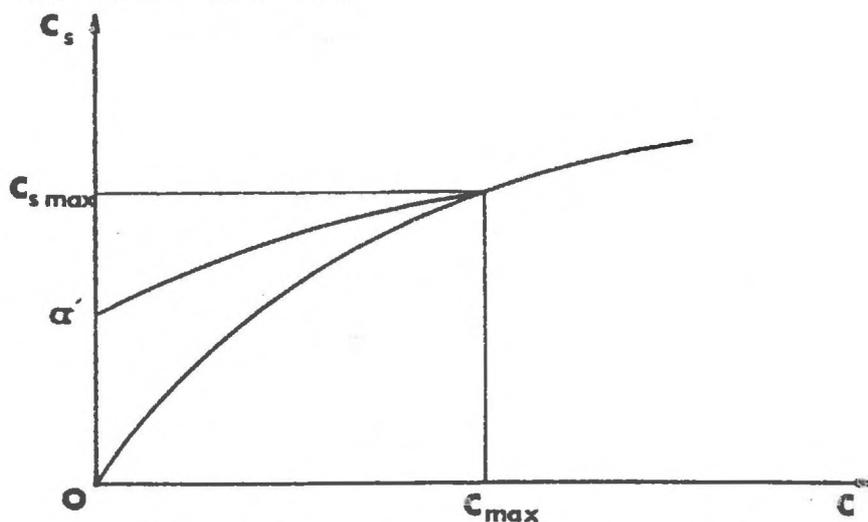
La connaissance de la distribution des autres ions en solution que ceux du traceur nous aurait sans doute permis d'interpréter les isothermes de fixation en considérant simultanément tous les équilibres d'échange entre le matériau et les ions de la solution.

N'ayant pas ces données à notre disposition nous avons fait un certain nombre d'hypothèses, sans doute fausses, pour interpréter nos résultats.

Soit  $(c_{\max}, c_{s\max})$  un équilibre de fixation. Ajoutons une certaine quantité d'eau et attendons l'atteinte d'un nouvel équilibre. Renouvelons cette expérience avec différentes quantités d'eau définissant ainsi une série d'équilibres.

Si les points représentatifs de ces équilibres ne sont pas situés sur l'isotherme de fixation, nous avons supposé que nous avons défini une nouvelle isotherme dite de désorption.

Si cette isotherme est fort différente de l'isotherme de fixation nous avons supposé que c'est parce qu'une partie de la fixation initiale était irréversible ( $\alpha$ )



Pour connaître la quantité restant fixée lorsque la concentration à l'équilibre tend vers zéro (dilution infinie), nous avons adopté pour l'isotherme de désorption la représentation parabolique :

$$c_s = \alpha' + \beta'c + \gamma'c^2 \text{ (pour } c \leq c_{\max} \text{)}.$$

Le tableau suivant donne les différentes équations obtenues pour les isothermes de désorption.

$$c_s \text{ (M/g.solide)}$$

$$c \text{ (M/l.solution)}$$

		$c_s = \alpha' + \beta'c + \gamma'c^2$ ( $c \leq c_{\max}$ )			
		Quartz	Calcaire	Kaolinite	Bentonite
Uranine	$c_{\max} = 5.10^{-7}$	Fixation		$c_{\max} = 5,1.10^{-7}$	$c_{\max} = 5,5.10^{-7}$
	$\alpha' = 1.10^{-10}$ $\beta' = 1,4.10^{-3}$ $\gamma' = -2.10^{+3}$	Non décelable		$\alpha' = 1,3.10^{-9}$ $\beta' = 2,3.10^{-3}$ $\gamma' = -2.10^{+3}$	Réversibilité
Rh.Wt	$c_{\max} = 7,7.10^{-7}$	$c_{\max} = 7,9.10^{-7}$		$c_{\max} = 7,1.10^{-7}$	$c_{\max} = 8,5.10^{-7}$
	$\alpha' = 5,6.10^{-10}$ $\beta' = 1,1.10^{-3}$ $\gamma' = -8,6.10^{+2}$	$\alpha' = 4,9.10^{-10}$ $\beta' = 1,6.10^{-3}$ $\gamma' = -9.10^{+2}$		$\alpha' = 1,1.10^{-8}$ $\beta' = 2,4.10^{-2}$ $\gamma' = -1,6.10^{+4}$	Réversibilité
Rh.B	$c_{\max} = 7.10^{-7}$	$c_{\max} = 7,25.10^{-7}$		$c_{\max} = 5,3.10^{-7}$	$c_{\max} = 1,8.10^{-7}$
	Réversibilité	Réversibilité		$\alpha' = 2,4.10^{-8}$ $\beta' = 8,3.10^{-2}$ $\gamma' = 7,9.10^{+4}$	$\alpha' = 1,6.10^{-7}$ $\beta' = 6,9.10^{-1}$ $\gamma' = -2.10^{+6}$
Sulfo.G	$c_{\max} = 8,5.10^{-7}$	$c_{\max} = 8.10^{-7}$		$c_{\max} = 6,5.10^{-7}$	$c_{\max} = 2,75.10^{-7}$
	$\alpha' = 1,5.10^{-10}$ $\beta' = 3,2.10^{-4}$ $\gamma' = -1,6.10^{+2}$	$\alpha' = 1,2.10^{-10}$ $\beta' = 1,2.10^{-3}$ $\gamma' = -7,5.10^{+2}$		$\alpha' = 1,2.10^{-8}$ $\beta' = 1,8.10^{-2}$ $\gamma' = -1,3.10^{+4}$	Réversibilité
		Figures   43   44	Figure 45	Figures   46   47	Figures   48   49

#### 4.3.3.- ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE

Par définition une quantité de soluté fixée réversiblement sur un solide ne dépend, à l'équilibre, que de la quantité de soluté restant en solution.

Par contre la quantité fixée de façon irréversible dépend d'après nos hypothèses de l'équilibre de sorption où commence la désorption.

VAN GENUCHTEN (1974) et GAYRAUD (1973) ont montré que tous les isothermes de désorption sont parallèles quel que soit l'équilibre de sorption initialement atteint. Dans ce cas, la quantité fixée réversiblement qui ne dépend que de la concentration en solution, est donnée par :

$$c_R = \beta'c + \gamma'c^2$$

L'ordonnée à l'origine  $\alpha'$  de l'isotherme de désorption représente la quantité fixée irréversiblement de l'état d'équilibre de fixation initial.

Nous pouvons donc tracer pour chaque couple matériau-traceur, l'isotherme unique de fixation réversible

$$c_R = \beta'c + \gamma'c^2 \neq K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}$$

pour garder la représentation de FREUNDLICH.

Par contre il ne serait pas possible de tracer une isotherme de fixation irréversible puisque, pour une concentration en solution, la quantité fixée irréversiblement pourrait prendre une infinité de valeurs dépendant de l'état antérieur du système.

CANDY (1976) a décomposé de façon analogue l'adsorption du benzène au cours de l'hydrogénation catalytique du benzène gazeux sur le nickel de RANEY, mais il y a dans ce cas consommation du benzène.

4.3.4.- EQUATIONS DES ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE AVEC LES MATERIAUX MODELES

Le tableau suivant donne les équations des isothermes de fixation réversible sous leur représentation de FREUNDLICH

$$c_R = \beta'c + \gamma'c^2 \approx K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}$$

$c_R$  (M/g.solide)

$c$  (M/l.solution)

	Quartz $c_R$	Calcaire $c_R$	Kaolinite $c_R$	Bentonite $c_R$
Uranine	$3,8 \cdot 10^{-5} c^{0,81}$	Non décelable	$1,3 \cdot 10^{-3} c^{0,77}$	$5,8 \cdot 10^{-4} c^{0,83}$
Rh. Wt	$6,6 \cdot 10^{-4} c^{0,97}$	$1,15 \cdot 10^{-3} c^{0,98}$	$2 \cdot 10^{-2} c^{0,98}$	$1,5 \cdot 10^{-4} c^{0,69}$
Rh. B	$1,8 \cdot 10^{-5} c^{0,62}$	$1 \cdot 10^{-4} c^{0,7}$	$4,5 \cdot 10^{-2} c^{0,97}$	$1,9 \cdot 10^{-1} c^{0,93}$
Sulfo.G	$2,2 \cdot 10^{-4} c^{0,98}$	$1,4 \cdot 10^{-3} c^{1,01}$	$1,1 \cdot 10^{-2} c^{0,97}$	$3 \cdot 10^{-1} c^{1,02}$
	Figure 50	Figure 51	Figure 52	Figure 53

Nous avons ainsi établi un nouveau catalogue : celui des isothermes de fixation réversible.

Nous avons, comme en 4.3.1., dressé le tableau donnant les taux de recouvrement réversible pour une concentration à l'équilibre en solution de  $5 \cdot 10^{-7}$  M/l.

$\theta_R$  : taux de recouvrement réversible de la surface mesurée par la méthode B E T

$\theta'_R$  : taux de recouvrement réversible de la surface calculée à partir du diamètre moyen des grains.

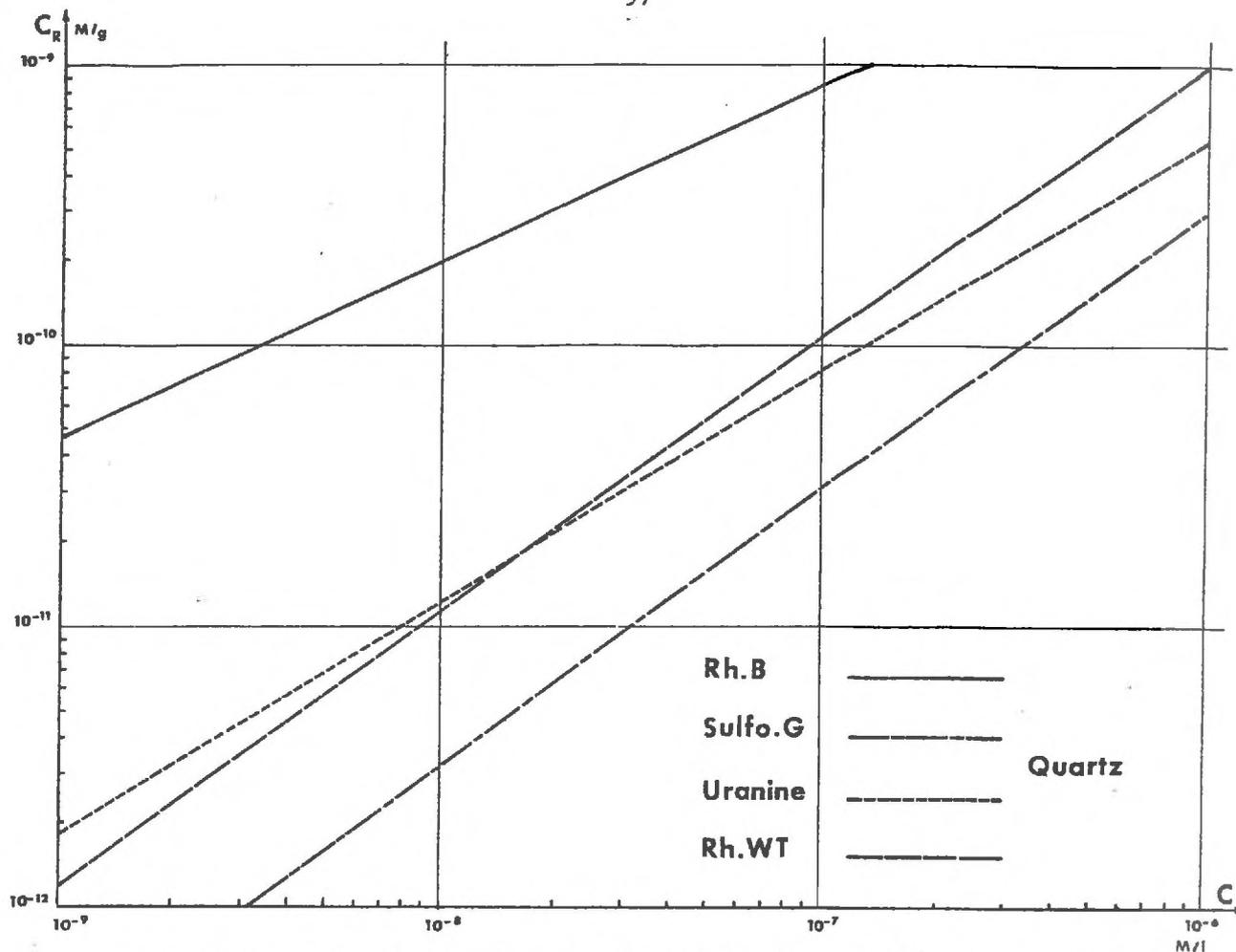


Figure 50 : Isothermes de sorption réversible à 20°C des 4 traceurs xanthéniques sur le quartz.

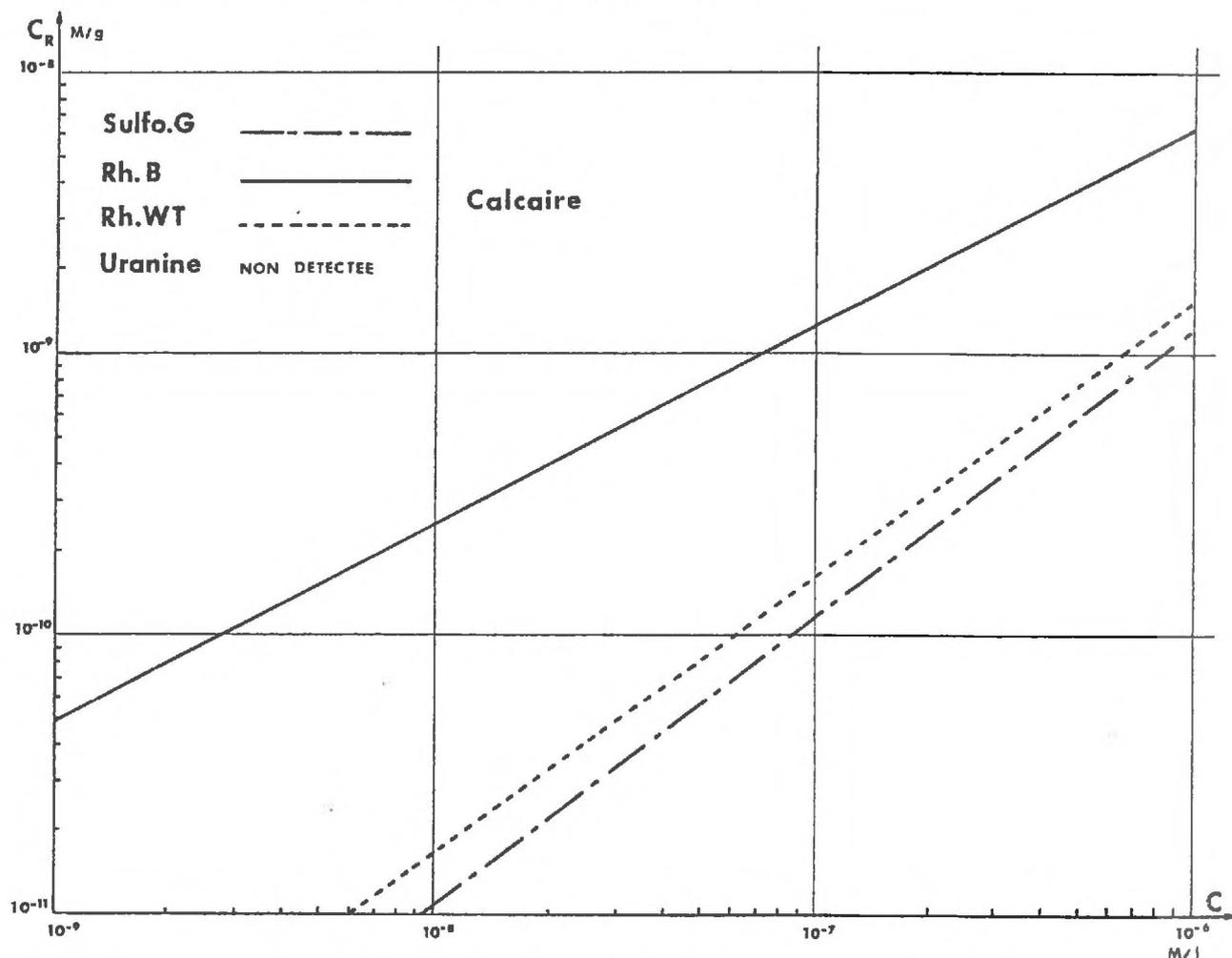


Figure 51 : Isothermes de sorption réversible à 20°C des 4 traceurs xanthéniques sur le calcaire.

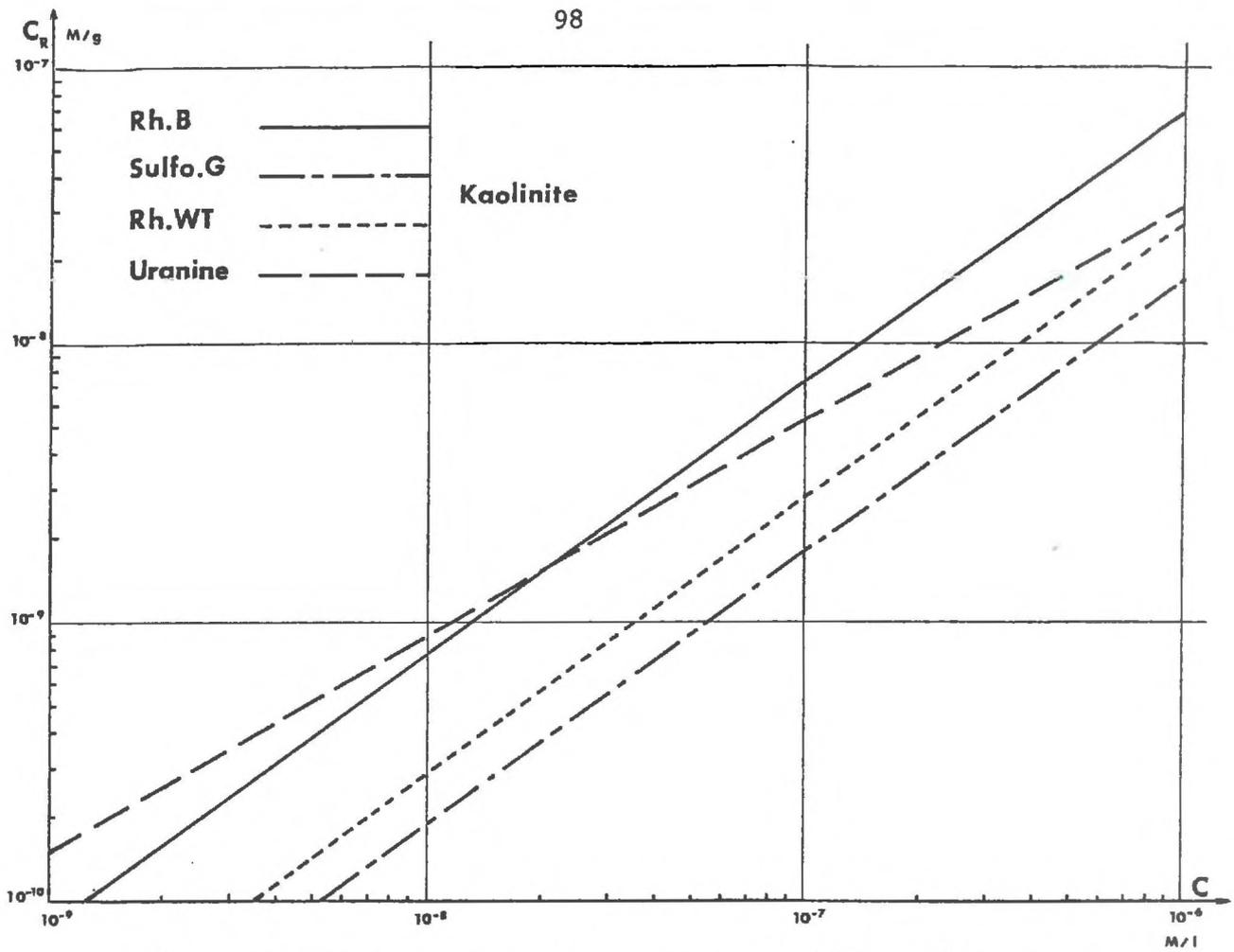


Figure 52 : Isothermes de sorption réversible à 20°C des 4 traceurs xanthéniques sur la kaolinite.

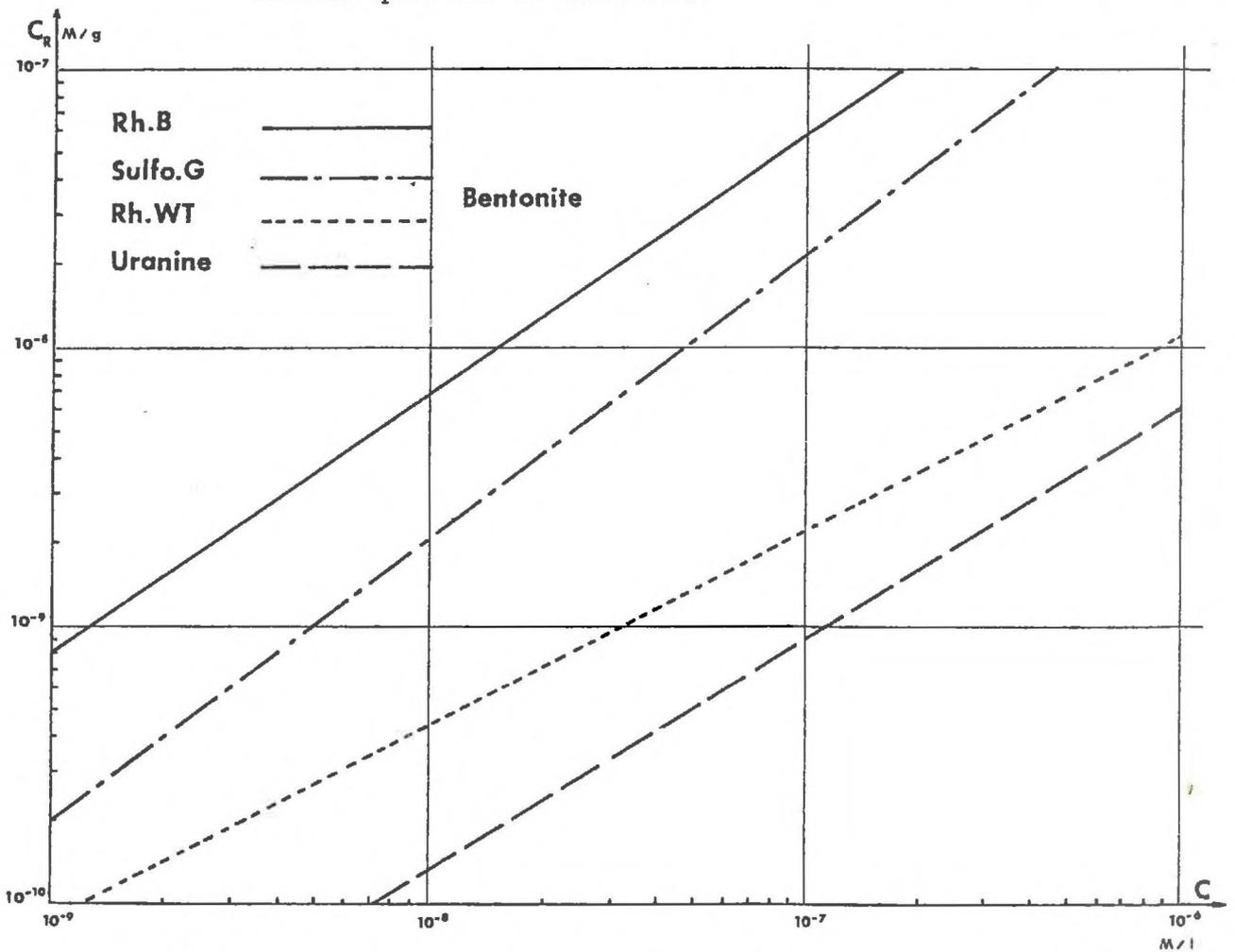


Figure 53 : Isothermes de sorption réversible à 20°C des 4 traceurs xanthéniques sur la bentonite.

	Q u a r t z		Calcaire		Kaolinite	Bentonite
	$\theta_R$	$\theta'_R$	$\theta_R$	$\theta'_R$	$\theta_R$	$\theta_R$
Uranine	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	Sorption non détectée		$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Rh. Wt	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$
Rh. B	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Sulfo.G	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Nous voyons sur ce tableau que l'uranine, la Rhodamine Wt et la Sulforhodamine G ont des fixations réversibles comparables entre elles sur le quartz, le calcaire et la kaolinite.

Le taux de recouvrement réversible de la Rhodamine B sur ces mêmes matériaux est une fois encore plus élevé. Ceci est dû probablement à son caractère électropositif marqué et à la possibilité qu'elle a de se sorber "de champ".

Les recouvrements plus importants de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur la bentonite montrent bien son affinité sorptive pour les molécules cationiques.

---

## CHAPITRE 5

EXPLOITATION DES CATALOGUES D'ISOTHERMES —  
ISOTHERMES EXPERIMENTALES ET COMPOSITES  
DES 2 MATERIAUX POLYCOMPOSES

### 5.1.- POSSIBILITE DE COMPOSITION D'ISOTHERMES DE FIXATION REVERSIBLE

#### 5.1.1.- RAPPELS THEORIQUES

La thermodynamique statistique a démontré [APPEL (1973)] que dans l'équation de FREUNDLICH appliquée à l'adsorption réversible de gaz, le coefficient K (pour  $c = 1$ ) est indicateur de la capacité d'adsorption et le coefficient  $\frac{1}{\alpha}$  inversement proportionnel à l'énergie moyenne de sorption.

RANÇON (1972) a montré que, dans un large domaine de granulométrie, le coefficient de partage, assimilable à K, est inversement proportionnel au diamètre moyen des grains d'un sorbant.

Ce résultat est en accord avec la théorie puisque le coefficient de partage est proportionnel à la surface d'échange du matériau. Cette surface, si les grains de sorbant sont assimilables à des sphères, est :

$$\sigma = \frac{6}{\rho d}$$

$\rho$  : densité du matériau  
 $d$  : diamètre des grains

Nous référant à ces travaux et nos résultats ayant tous été obtenus dans les mêmes conditions, nous avons pensé qu'il devrait être possible de composer une isotherme de fixation réversible d'un matériau et d'une substance en solution à partir :

- de sa composition minéralogique,
- des isothermes de fixation réversible de la substance avec chacun de ses constituants,
- de sa granulométrie moyenne et de celles des matériaux composites à défaut des surfaces et des microgranulométries.

### 5.1.2.- HYPOTHESES SUR L'ETABLISSEMENT D'ISOTHERMES COMPOSITE

Soient une substance (polluant ou traceur) et un matériau X de composition et de granulométrie (diamètre moyen des particules) connues. Supposons que nous connaissions les isothermes obtenues dans les mêmes conditions expérimentales de la substance considérée avec les différents constituants de X établis avec une granulométrie différente.

Constituants de X	Pourcentage dans X	Diamètre moyen des particules	Equation des isothermes
(1)	$f_1$	$d_1$	$c_s = K_1 c \frac{1}{\alpha_1}$
(2)	$f_2$	$d_2$	$c_s = K_2 c \frac{1}{\alpha_2}$
(3)	$f_3$	$d_3$	$c_s = K_3 c \frac{1}{\alpha_3}$
(4)	$f_4$	$d_4$	$c_s = K_4 c \frac{1}{\alpha_4}$
X	$1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$	d	?

Nous pensons qu'il est alors possible de connaître de façon approximative l'équation des isothermes de fixation, correspondant aux mêmes conditions expérimentales, de la substance considérée avec le matériau X. Pour cela, nous pondérerons l'influence relative de chacun des constituants par son pourcentage dans le matériau X et par une correction due à la différence entre les granulométries. Dans le cas présent :

$$c_s = f_1 \cdot \frac{d_1}{d} \cdot K_1 \cdot c \frac{1}{\alpha_1} + f_2 \cdot \frac{d_2}{d} \cdot K_2 \cdot c \frac{1}{\alpha_2} + f_3 \cdot \frac{d_3}{d} \cdot K_3 \cdot c \frac{1}{\alpha_3} + f_4 \cdot \frac{d_4}{d} \cdot K_4 \cdot c \frac{1}{\alpha_4}.$$

En fait, il n'est pas possible d'évaluer le diamètre moyen des particules d'argile qui s'agglomèrent facilement. Aussi, si certains constituants de X sont argileux, nous ne leur appliquerons pas la correction granulométrique. Nous supposerons que les particules d'argile du matériau polycomposé X et celles des matériaux modèles sont identiques et nous ne ferons qu'une correction pondérale.

Dans ce cas, si  $i$  représente les constituants non argileux et si  $j$  représente les constituants argileux

$$c_s = \sum_i f_i \frac{d_i}{d} K_i c^{\frac{1}{\alpha_i}} + \sum_j f_j K_j c^{\frac{1}{\alpha_j}} \approx K_s c^{\frac{1}{\alpha}}$$

Nous insistons sur le fait que nos hypothèses ne sont valables qu'en cas de réversibilité des isothermes de fixation.

Hélas, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant (5.2.2.-), la plupart des isothermes de fixation des traceurs xanthéniques sur des matériaux polycomposés ne sont pas réversibles. En toute rigueur la méthode de composition que nous proposons ne serait donc pas applicable.

Nonobstant, et à titre purement indicatif, nous appliquerons la méthode même lorsqu'il n'y a pas réversibilité apparente de la fixation. Nous l'appliquerons non seulement aux isothermes de fixation globale mais aussi aux isothermes que nous avons appelé "de fixation réversible".

## 5.2.- ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC LES MATERIAUX POLYCOMPOSES

Le mode d'obtention des isothermes de fixation globale, de désorption et de fixation réversible, a été le même que pour les matériaux modèles.

### 5.2.1.- ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC LE SABLE DE L'ISERE

#### a) Uranine

Comme sur les matériaux modèles, l'uranine est peu fixée sur le sable de l'Isère et de plus, de manière totalement réversible.

L'isotherme de fixation mise sous la représentation de FREUNDLICH est :

$$c_s = c_R = 6,2 \cdot 10^{-7} c^{0,49}$$

$c_s$  : Figure 54 -  $c_R$  : Figure 56

#### b) Rhodamine Wt

Sa sorption est à peu près 4 fois plus importante que celle de l'uranine et est nettement moins réversible.

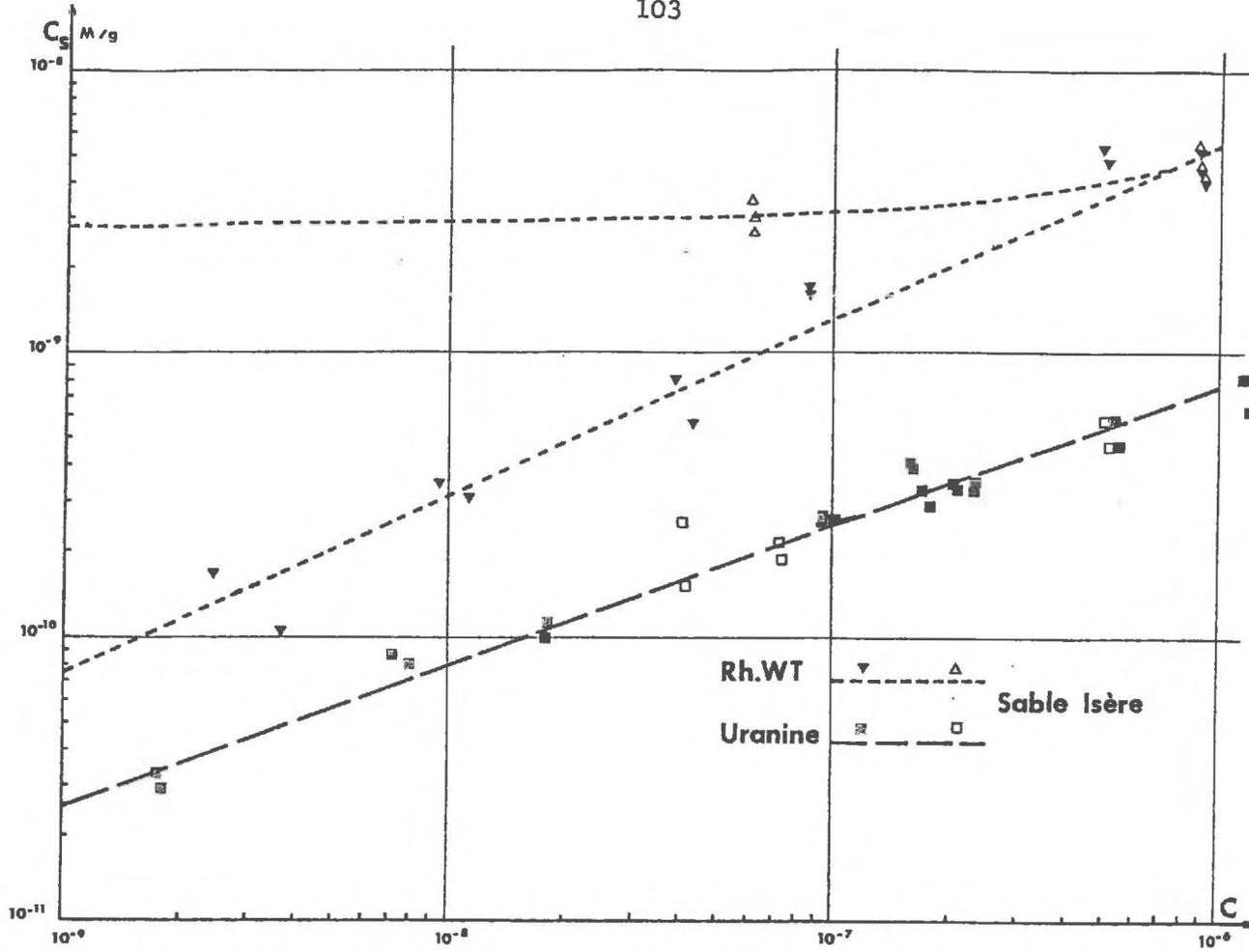


Figure 54 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine Wt et de l'uranine sur le sable de l'Isère

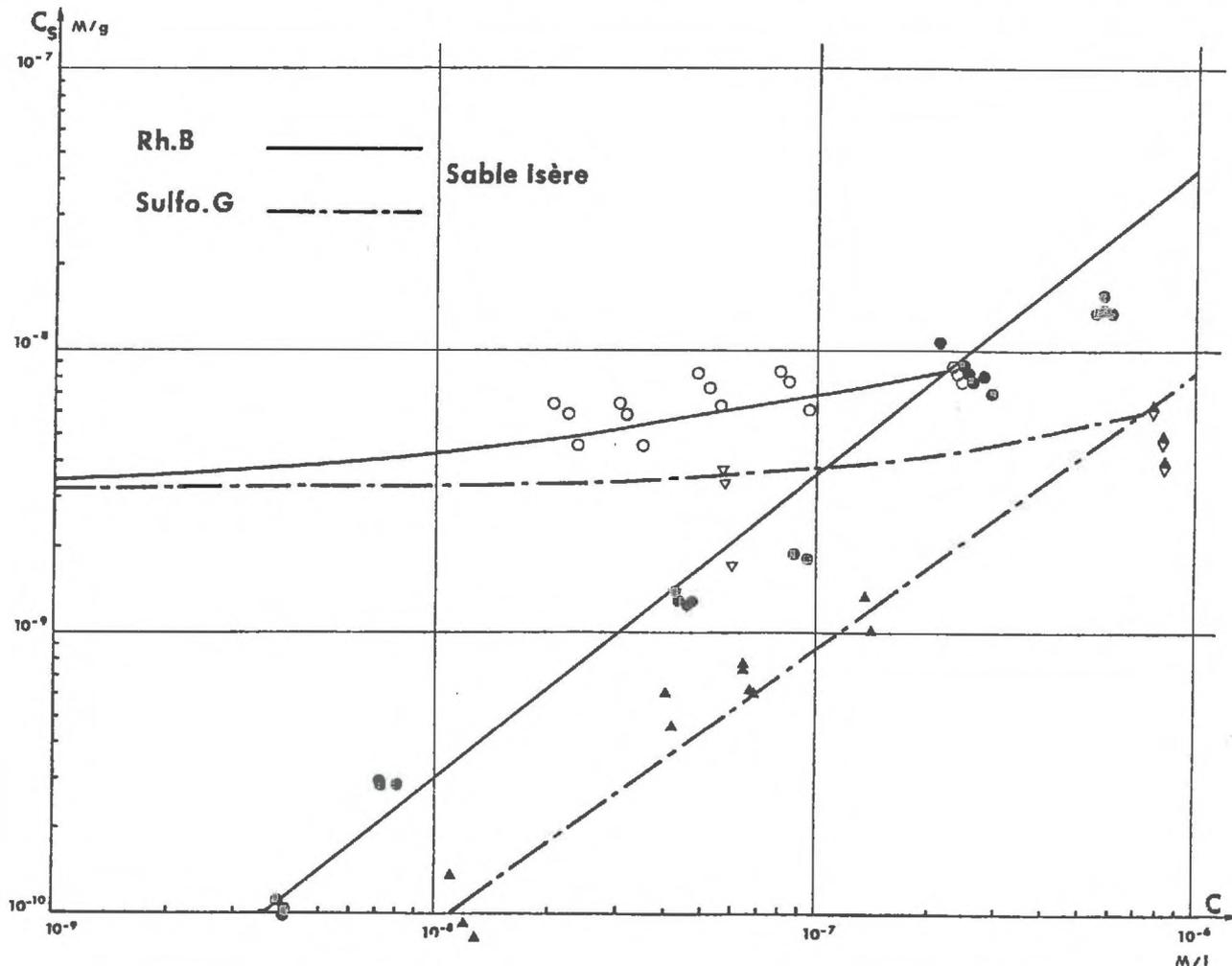


Figure 55 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur le sable de l'Isère

Fixation totale M/g. solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g. solide
$c_s = 3.10^{-5} c^{0,62}$	$c_{\max} = 8,8.10^{-7} M/1$ ----- $\alpha' = 2,8.10^{-9}$ $\beta' = 4,1.10^{-3}$ $\gamma' = 2,4.10^3$	$c_R = 3,1.10^{-3} c^{0,99}$
Figure 54		Figure 56

c) Rhodamine B

Elle présente une sorption très importante et si la désorption existe, la quantité qui demeure fixée reste très importante.

Fixation totale M/g.solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g. solide
$c_s = 0,14 c^{1,08}$	$c_{\max} = 2,5.10^{-7} M/1$ ----- $\alpha' = 3,4.10^{-9}$ $\beta' = 9.10^{-3}$ $\gamma' = 4,1.10^{-3}$	$c_R = 7,4.10^{-3} c^{0,99}$
Figure 55		Figure 56

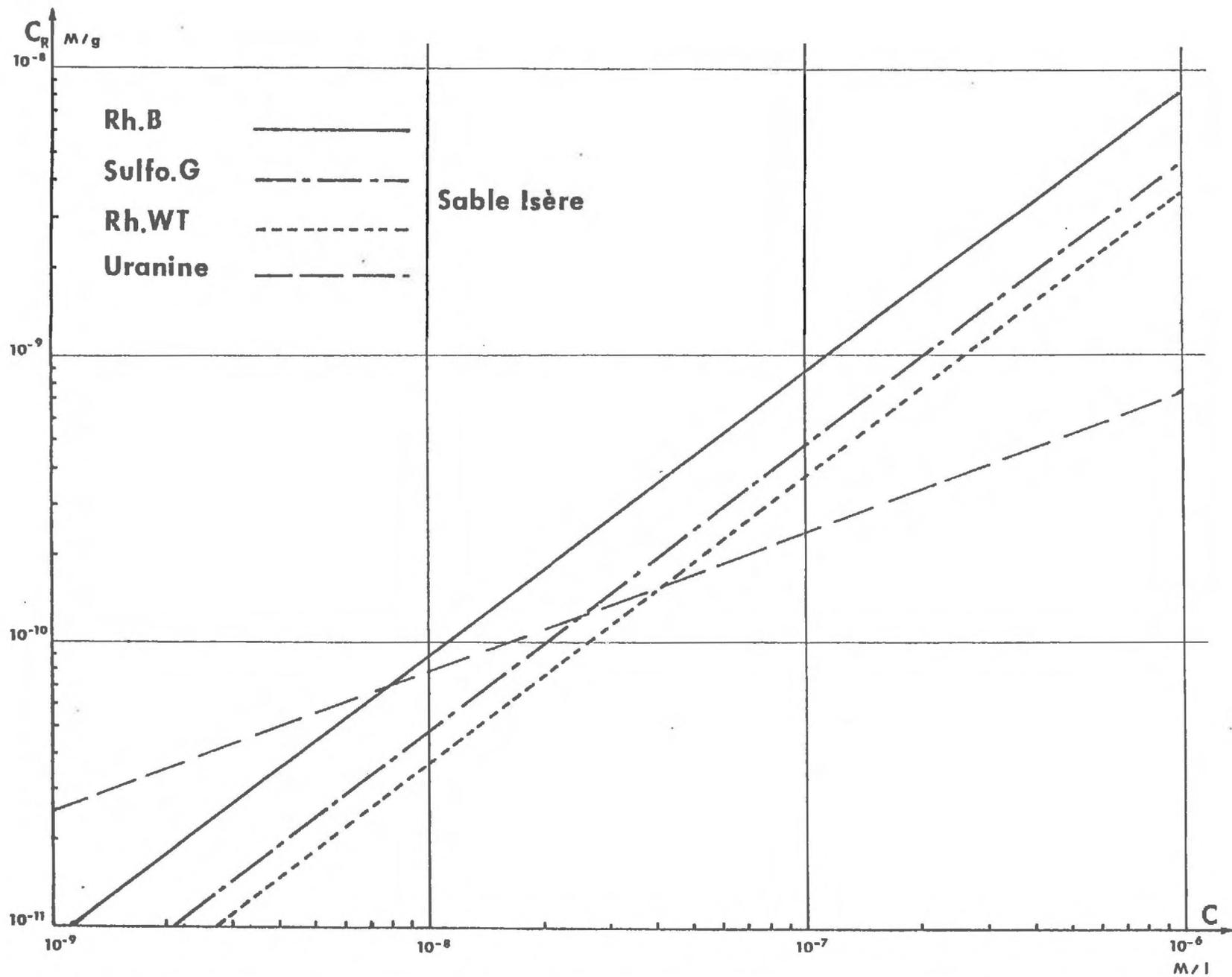


Figure 56 : Isothermes de sorption réversible à 20°C des 4 traceurs xanthéniques sur le sable de l'Isère

d) Sulforhodamine G

Son comportement ressemble à celui de la Rhodamine Wt tant en sorption qu'en désorption.

Fixation totale M/g. solide	Désorption M/g. solide	Fixation réversible M/g. solide
$c_s = 5,6 \cdot 10^{-3} c^{0,97}$	$c_{\max} = 8 \cdot 10^{-7}$	$c_R = 4 \cdot 10^{-3} c^{0,99}$
	$\alpha' = 3,2 \cdot 10^{-9}$ $\beta' = 5,2 \cdot 10^{-3}$ $\gamma' = 3 \cdot 10^3$	
Figure 55		Figure 56

e) Récapitulation des isothermes de fixation

Sur la Figure 56 nous avons représenté les isothermes de fixation réversible des 4 colorants xanthéniques sur le sable de l'Isère calculées à partir des résultats expérimentaux.

Nous pouvons d'autre part établir, pour une étude comparative avec les résultats qui seront obtenus par les essais dynamiques, l'ordre de fixation globale décroissante de ces traceurs (Figure 57).

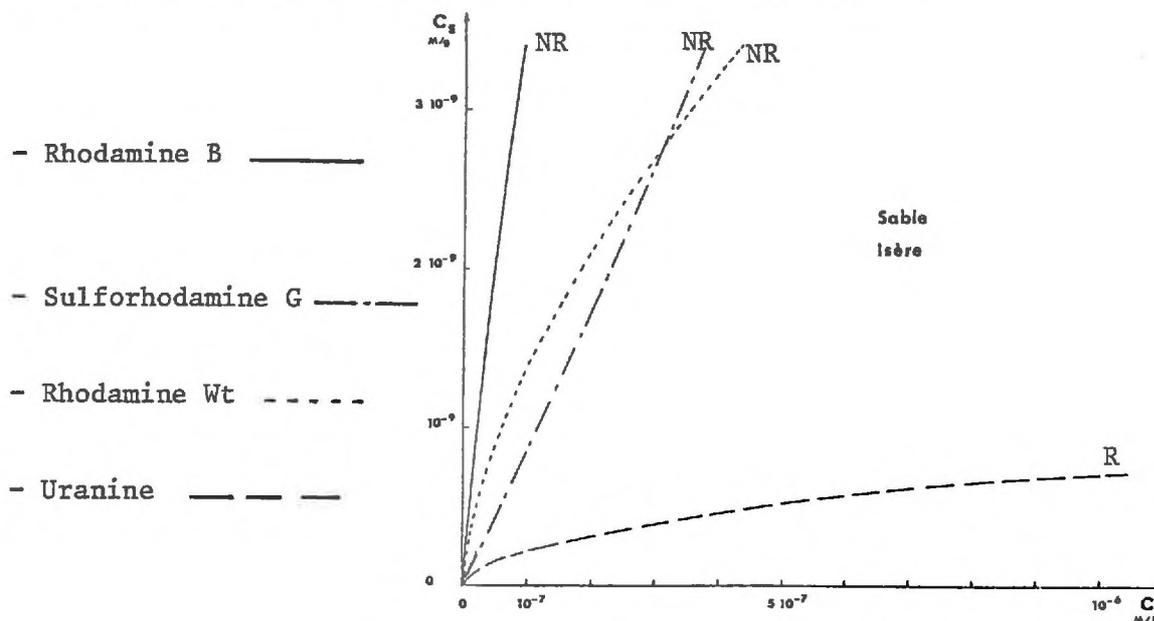


Figure 57 : Isothermes de sorption globale sur le sable de l'Isère

5.2.2.- ISOTHERMES EXPERIMENTALES AVEC L'ECHANTILLON DU TERRAIN DE BONNAUD

L'obtention de l'échantillon de terrain utilisé est expliqué en 3.1.3b

a) Uranine

La fixation est du même ordre de grandeur que pour le sable de l'Isère. Des ennuis techniques avec le spectrofluorimètre ne nous ont pas permis d'établir l'isotherme de désorption. Nous n'avons donc pas pu déterminer la part réversible de la fixation.

Fixation totale M/g.solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g.solide
$c_s = 7,4 \cdot 10^{-4} c^{0,99}$	----- Non déterminée	
Figure 58		

b) Rhodamine Wt

La rétention est un peu moins importante que pour le sable de l'Isère, mais semble pratiquement irréversible.

Fixation totale M/g.solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g.solide
$c_s = 1,2 \cdot 10^{-4} c^{0,75}$	$c_{max} = 7,5 \cdot 10^{-7}$ ----- $\alpha' = 2,3 \cdot 10^{-9}$ $\beta' = 3,1 \cdot 10^{-3}$ $\gamma' = 2,97 \cdot 10^3$	$c_R = 2,1 \cdot 10^{-3} c^{0,98}$
Figure 58		Figure 60

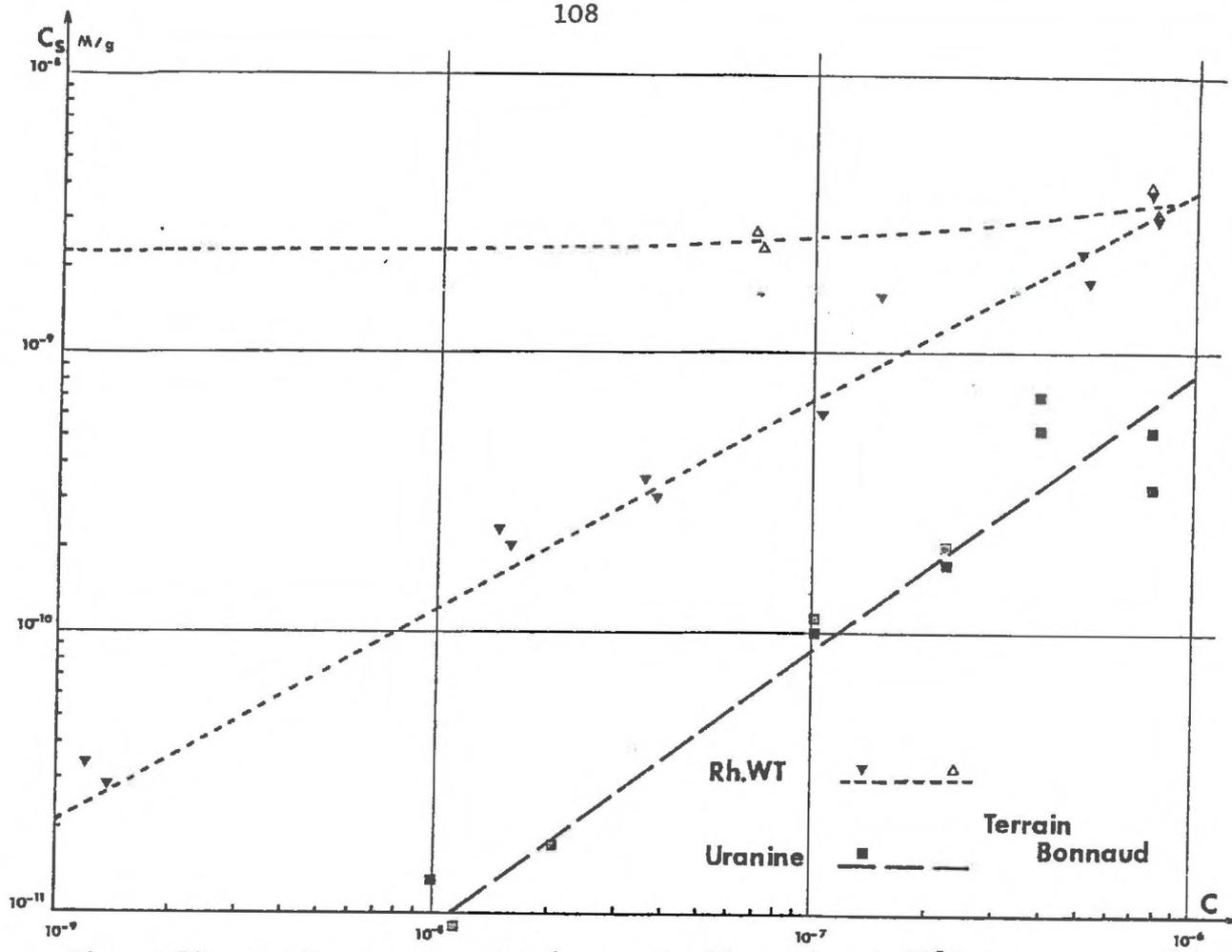


Figure 58 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de l'uranine et de la Rhodamine Wt sur l'échantillon de terrain de BONNAUD.

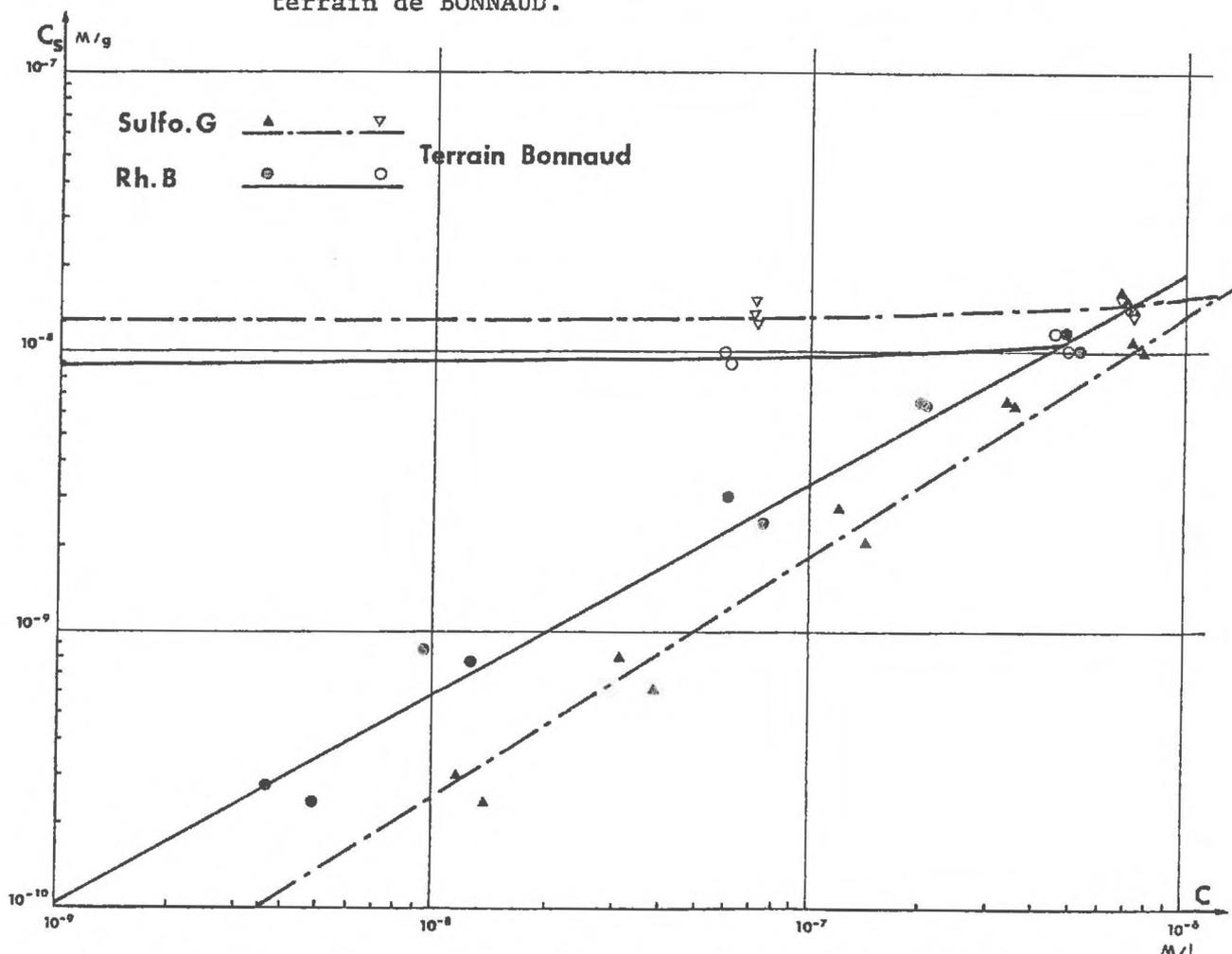


Figure 59 : Isothermes de sorption et de désorption à 20°C de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur l'échantillon de terrain de BONNAUD.

c) Rhodamine B

La fixation aux fortes concentrations est moins importante que pour le sable de l'Isère, mais la désorption est quasiment nulle.

Fixation totale M/g.solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g. solide
$c_s = 6,6 \cdot 10^{-4} c^{0,76}$	$c_{\max} = 7,2 \cdot 10^{-7}$ <hr/> $\alpha' = 8,8 \cdot 10^{-9}$ $\beta' = 9,7 \cdot 10^{-3}$ $\gamma' = -1,08 \cdot 10^4$	$c_R = 5 \cdot 10^{-3} c^{0,96}$
Figure 59		Figure 60

d) Sulforhodamine G

D'une façon générale, la fixation semble plus forte que pour le sable de l'Isère mais la désorption est identique, à savoir peu réversible.

Fixation totale M/g.solide	Désorption M/g.solide	Fixation réversible M/g. solide
$c_s = 2 \cdot 10^{-3} c^{0,87}$	$c_{\max} = 7 \cdot 10^{-7}$ <hr/> $\alpha' = 1,27 \cdot 10^{-8}$ $\beta' = 5,9 \cdot 10^{-3}$ $\gamma' = -2,4 \cdot 10^3$	$c_R = 2,3 \cdot 10^{-3} c^{0,95}$
Figure 59		Figure 60

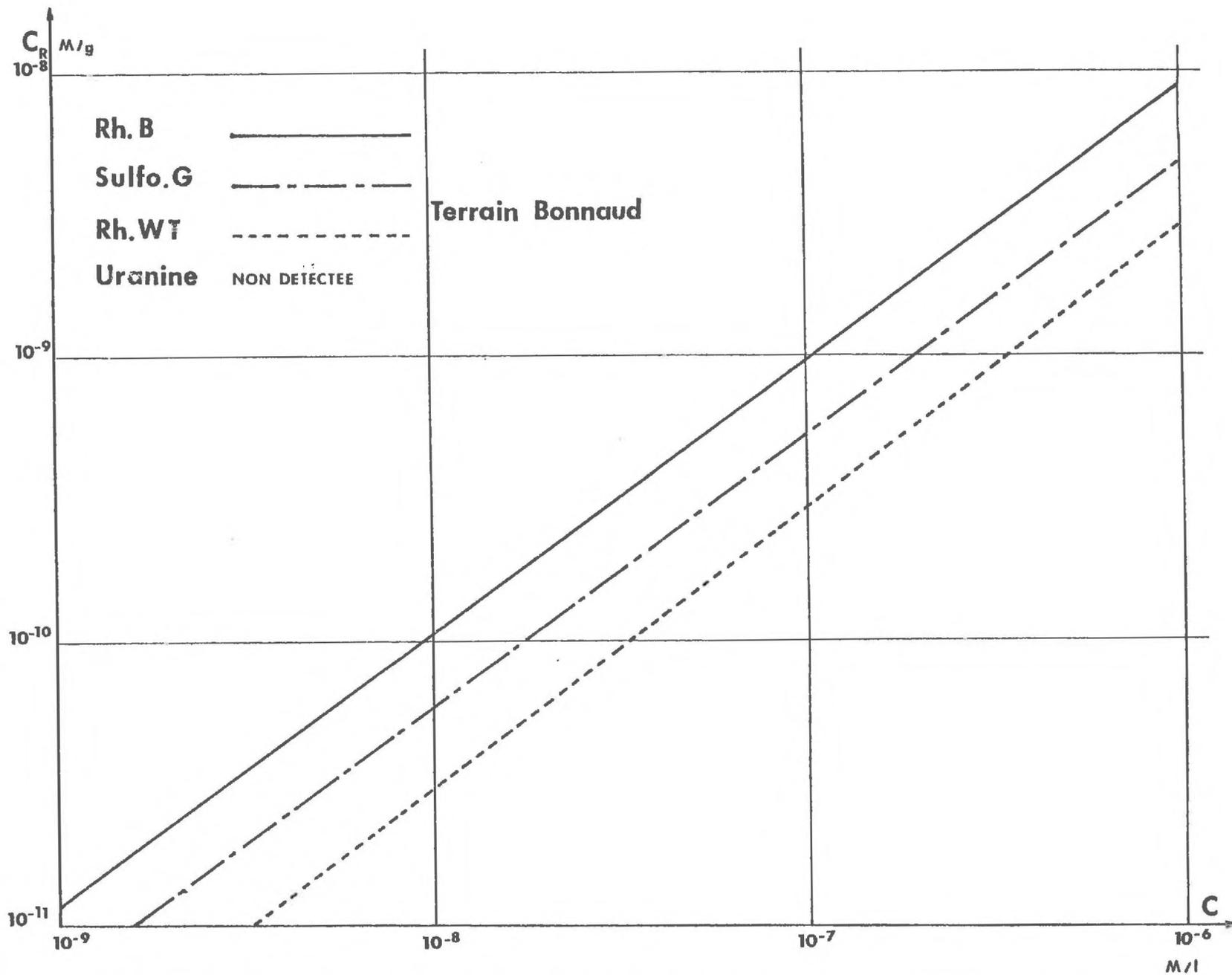


Figure 60 : Isothermes de sorption réversible à 20°C de 3 traceurs xanthéniques sur l'échantillon de terrain de BONNAUD.

### e) Récapitulation des isothermes de fixation

Comme précédemment pour le sable de l'Isère, nous avons représenté sur la figure 60, les isothermes de fixation réversible calculées à partir des résultats expérimentaux.

Pour pouvoir faire une étude comparative avec les essais qui seront obtenus en dynamique, nous donnons d'autre part l'ordre de sorption globale décroissante des colorants xanthéniques sur notre échantillon du terrain de BONNAUD (Figure 61).

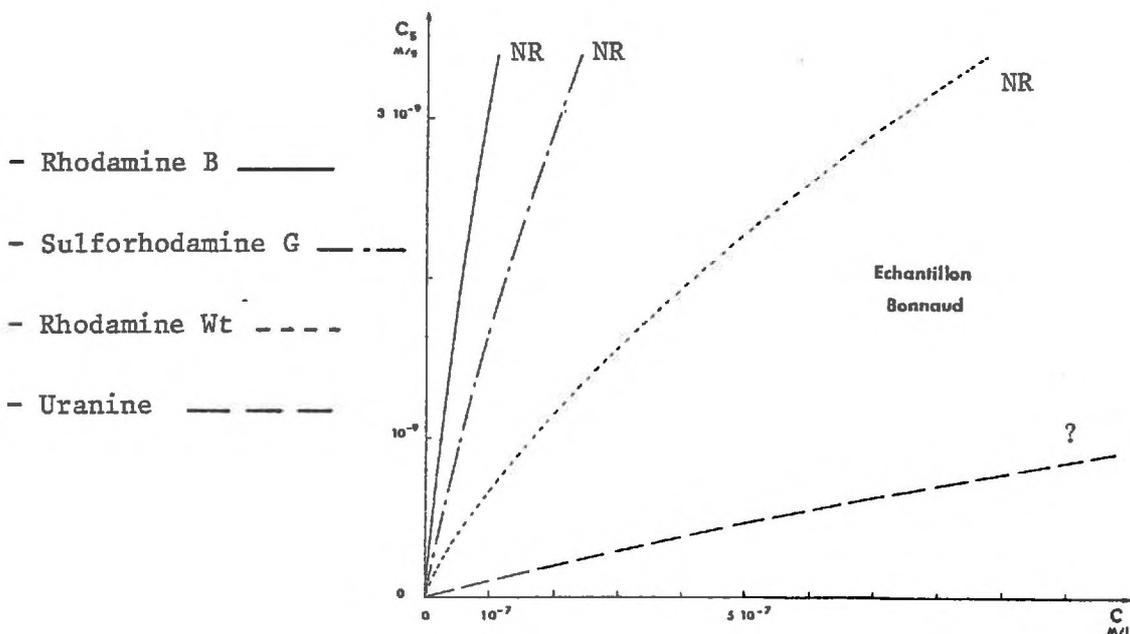


Figure 61 : Isothermes de fixation globale sur l'échantillon de terrain de BONNAUD.  
NR : non réversible

### 5.3.- ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION

En toute rigueur, selon les hypothèses formulées en 5.1.2.- nous ne pourrions vérifier la validité de la composition d'isothermes que pour l'isotherme de fixation de l'uranine sur le sable de l'Isère. C'est en effet la seule fixation dont nous ayons montré la réversibilité.

En fait comme nous l'avons déjà dit en B.2.1.2. nous tenterons pour tous les traceurs d'apprécier les écarts entre les isothermes réelles et celles obtenues par composition, même si leur fixation s'est montrée irréversible dans nos conditions expérimentales. Les isothermes avec les "matériaux-types" ayant été obtenues dans les mêmes conditions que celles des matériaux polycomposés, nous pensons que ces écarts ne devraient pas être très importants.

### 5.3.1.- ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION GLOBALE ET DE FIXATION REVERSIBLE DU SABLE DE L'ISERE.

Rappelons la composition minéralogique de ce sable, donnée en 3.1.3.a

SiO <sub>2</sub>	:	45 %
CaCO <sub>3</sub>	:	21 %
Kaolinite	::	6,5 %
Bentonite	:	2 %

ainsi que le diamètre moyen des grains de sable et des matériaux-modèles non argileux (cf. 3.1.2 et 3.1.3 a).

	Sable Isère	Silice	Calcaire
d <sub>50</sub> (mm)	0,3	0,15	0,3

Compte tenu de ce que nous avons supposé en 5.1.2, nous pouvons écrire que pour une substance T en solution, les isothermes de fixation réversible et globale avec le sable de l'Isère auront pour équations :

Isotherme de fixation globale

$$\begin{aligned}
 [c_s]_T^{\text{ISERE}} &= 0,45 \times \frac{0,15}{0,3} [c_s]_T^{\text{SiO}_2} + 0,21 \times \frac{0,3}{0,3} [c_s]_T^{\text{CaCO}_3} \\
 &+ 0,065 [c_s]_T^{\text{KAOLINITE}} + 0,02 [c_s]_T^{\text{BENTONITE}} = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}}
 \end{aligned}$$

Isotherme de fixation réversible

$$[c_R]_T^{\text{ISERE}} = 0,45 \times \frac{0,15}{0,3} [c_R]_T^{\text{SiO}_2} + 0,21 \times \frac{0,3}{0,3} [c_R]_T^{\text{CaCO}_3} \\ + 0,065 [c_R]_T^{\text{KAOLINITE}} + 0,02 [c_R]_T^{\text{BENTONITE}} = K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}$$

Nous donnons dans le tableau suivant les équations ainsi obtenues :

T	Figure	$c_s = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}}$	Figure	$c_R = K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}$
Uranine	63	$1,1 \cdot 10^{-5} c^{0,72}$	62	$5,3 \cdot 10^{-5} c^{0,85}$
Rh. Wt	63	$7,4 \cdot 10^{-5} c^{0,74}$	62	$7,2 \cdot 10^{-5} c^{0,92}$
Rh. B	67	$1,2 \cdot 10^{-3} c^{0,75}$	66	$3,10^{-3} c^{0,88}$
Sulfo.G	67	$4,3 \cdot 10^{-4} c^{0,79}$	66	$6,8 \cdot 10^{-3} c^{1,01}$

5.3.2.- ISOTHERMES COMPOSITES DE FIXATION GLOBALE ET DE FIXATION REVERSIBLE DE L'ECHANTILLON DE TERRAIN DE BONNAUD.

Rappelons sa composition minéralogique (3.1.3 b) :

SiO <sub>2</sub>	: 75 %
CaCO <sub>3</sub>	: 10 %
Kaolinite	: 3,5 %
Bentonite	: 3,5 %

et sa granulométrie moyenne (3.1.3 b) :

$$d_{50} = 0,3 \text{ mm.}$$

Comme précédemment, en tenant compte de nos hypothèses faites en B.2.1, nous pouvons écrire les équations des isothermes de fixation réversible et globale d'une substance T sur cet échantillon.

Isotherme de fixation globale

$$\begin{aligned}
 [c_s]_T^{\text{BONNAUD}} &= 0,75 \times \frac{0,15}{0,3} [c_s]_T^{\text{SiO}_2} + 0,1 \times \frac{0,3}{0,3} [c_s]_T^{\text{CaCO}_3} \\
 &+ 0,035 [c_s]_T^{\text{KAOLINITE}} + 0,035 [c_s]_T^{\text{BENTONITE}} = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}}
 \end{aligned}$$

Isotherme de fixation réversible

$$\begin{aligned}
 [c_R]_T^{\text{BONNAUD}} &= 0,75 \times \frac{0,15}{0,3} [c_R]_T^{\text{SiO}_2} + 0,1 \times \frac{0,3}{0,3} [c_R]_T^{\text{CaCO}_3} \\
 &+ 0,035 [c_R]_T^{\text{KAOLINITE}} + 0,035 [c_R]_T^{\text{BENTONITE}} = K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}
 \end{aligned}$$

Les équations ainsi trouvées sont répertoriées dans le tableau suivant

T	Figure	$c_R = K_R c^{\frac{1}{\alpha_R}}$	Figure	$c_s = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}}$
Uranine	64	$6,26 \cdot 10^{-5} c^{0,98}$	65	$7,1 \cdot 10^{-6} c^{0,68}$
Rh. Wt	64	$3,32 \cdot 10^{-4} c^{0,88}$	65	$4,4 \cdot 10^{-4} c^{0,73}$
Rh. B	68	$4,65 \cdot 10^{-3} c^{0,89}$	69	$2 \cdot 10^{-3} c^{0,76}$
Sulfo.G	68	$1,2 \cdot 10^{-2} c^{1,02}$	69	$2,11 \cdot 10^{-3} c^{0,89}$

#### 5.4.- VALIDITE DES COMPOSITIONS D'ISOTHERMES

Pour chaque traceur et pour chaque concentration à l'équilibre, nous avons calculé l'écart entre les valeurs expérimentales et obtenues par composition des quantités fixées globalement et réversiblement.

Nous obtenons ainsi les écarts relatifs :

$$\frac{\Delta c_s}{[c_s]_{\text{expérimentale}}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta c_R}{[c_R]_{\text{expérimentale}}}$$

#### 5.4.1.- URANINE

Sur le tableau suivant, nous avons comparé les résultats obtenus expérimentalement et par composition des quantités fixées globalement et réversiblement à différentes concentrations

	c (M/l)	c <sub>s</sub> (M/g)		$\frac{\Delta c_s}{[c_s]_{\text{exp}}}$	c <sub>R</sub> (M/g)		$\frac{\Delta c_R}{[c_R]_{\text{exp}}}$
		exp.	comp.		exp.	comp.	
Sable de l'ISERE (Fig.62 63)	10 <sup>-6</sup>	7,1.10 <sup>-10</sup>	5,2.10 <sup>-10</sup>	27%	7,1.10 <sup>-10</sup>	4,2.10 <sup>-10</sup>	41%
	10 <sup>-7</sup>	2,3.10 <sup>-10</sup>	1.10 <sup>-10</sup>	60%	2,3.10 <sup>-10</sup>	6.10 <sup>-11</sup>	74%
	10 <sup>-8</sup>	7,5.10 <sup>-11</sup>	1,9.10 <sup>-11</sup>	75%	7,5.10 <sup>-11</sup>	8,4.10 <sup>-12</sup>	89%
Echantil- lon de BONNAUD (Fig.64 65)	10 <sup>-6</sup>	8,5.10 <sup>-10</sup>	5,9.10 <sup>-10</sup>	31%	Non	1,3.10 <sup>-9</sup>	
	10 <sup>-7</sup>	8,7.10 <sup>-11</sup>	1,2.10 <sup>-10</sup>	38%	Déterminé	2,2.10 <sup>-10</sup>	
	10 <sup>-8</sup>	8,9.10 <sup>-12</sup>	2,6.10 <sup>-11</sup>	192%		3,6.10 <sup>-11</sup>	

exp: expérimentalement

comp: par composition

Nous remarquons qu'aux fortes concentrations l'écart entre les isothermes est de l'ordre de 30 %, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'incertitude sur les mesures

Aux plus faibles concentrations cet écart devient plus important, ce qui pourrait signifier que certaines isothermes des matériaux-types sont entachées d'erreurs plus importantes à ces concentrations.