

# **SEDIMENTS AND POLLUTION IN WATERWAYS**

## **General Considerations**

INTRODUCTORY LECTURES PRESENTED AT THE  
FIRST RESEARCH CO-ORDINATION MEETING  
ON THE ROLE OF SEDIMENTS  
IN THE ACCUMULATION AND TRANSPORT  
OF RADIONUCLIDES IN WATERWAYS  
ORGANIZED BY THE  
INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY  
AND HELD IN MOL, BELGIUM, 11–15 OCTOBER 1982



A TECHNICAL DOCUMENT ISSUED BY THE  
INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 1984

SEDIMENTS AND POLLUTION IN WATERWAYS: GENERAL CONSIDERATIONS  
IAEA, VIENNA, 1984  
IAEA-TECDOC-302

Printed by the IAEA in Austria  
February 1984

PLEASE BE AWARE THAT  
ALL OF THE MISSING PAGES IN THIS DOCUMENT  
WERE ORIGINALLY BLANK

The IAEA does not maintain stocks of reports in this series. However, microfiche copies of these reports can be obtained from

INIS Clearinghouse  
International Atomic Energy Agency  
Wagramerstrasse 5  
P.O. Box 100  
A-1400 Vienna, Austria

Orders should be accompanied by prepayment of Austrian Schillings 80.00 in the form of a cheque or in the form of IAEA microfiche service coupons which may be ordered separately from the INIS Clearinghouse.

## TABLE OF CONTENTS/TABLE DES MATIERES

Preface .....	5
(Avant-propos)	
<i>J. Molinari</i>	
Géodynamique des sédiments dans les milieux torrentiels et fluviaux – Intérêt d'une politique de gestion régionale des sédiments .....	17
(Geodynamics of sediments in stream and river environments – Value of a policy for regional management of sediments)	
<i>R.E. Quelenec</i>	
Hydrodynamique des sédiments très fins .....	33
(Hydrodynamics of very fine sediments)	
<i>C. Migniot</i>	
Mesure de débits solides et échantillonnage .....	57
(Measurement of solid flow rates and sampling)	
<i>A. Caillot</i>	
Les lois physico-chimiques d'interaction entre un fluide et un solide .....	71
(Physico-chemical laws governing solid-liquid interaction)	
<i>D. Schweich</i>	
L'écosystème fluvial .....	93
(The river ecosystem)	
<i>J.P. Descy, J. Lambinon</i>	
Biological activity and sediments .....	111
(Activité biologique et sédiments)	
<i>G.C. Cadée</i>	
Problems of sediment sampling and conservation for radionuclide accumulation studies .....	127
(Le problème du prélèvement et de la conservation des sédiments dans les études de transfert de radionucléides)	
<i>E.K. Duursma</i>	
Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants .....	137
(Quelques exemples caractéristiques de l'importance du rôle des sédiments dans la propagation et l'accumulation des polluants)	
<i>U. Förstner, J. Schoer</i>	
Sediment-water interactions and models for the transport and fate of radionuclides in rivers .....	159
(Les interactions eau-sédiments et la modélisation du transport et du devenir des radionucléides dans les cours d'eau)	
<i>D.N. Edgington</i>	

## PREFACE

Serious incidents revealed not so long ago the importance, specific nature and unpredictability of the effects of fixation, transport and accumulation of pollutants on suspended particles or sediments in hydrological systems; hence at a time when the age of nuclear industry is truly dawning in many countries, special care should be shown in the radiological monitoring and control of the natural aquatic environment in order to take all of these phenomena into consideration.

It has now been demonstrated that a large number of naturally occurring, agricultural and nuclear mineral and organic products released into rivers, estuaries and the marine environment become fixed on very fine sediments and on the organic matter which is often associated with them. These substances are thus both the physical support and the carrier of numerous pollutants as a result of processes which involve:

- Biological phenomena;
- Physico-chemical interactions between liquids and solids;
- Sedimentary movements: drifting, suspension, deposition, renewed uptake etc., to which must be added man-made disturbances such as dredging, dam flushing and mining.

This sequence of events may lead to the accumulation of pollutants in lakes and dam reservoirs or at sites where dredging products are deposited, as well as to the reconcentration in estuaries as a result of the formation of silt lenses that are highly turbid. All these processes involve considerable amounts of contaminated solid matter, the contaminants in which are likely to be transformed into soluble forms or forms that can be taken up by living organs and then follow pathways that may lead them to man.

Control of the environment and the policy applied to releases therefore requires a good knowledge of sediment dynamics and the physico-chemical properties of particles acting as pollutant vectors, as well as the biological processes likely to occur at all stages of migration. Curiously enough, the monitoring and protection of the natural environment, through lack of interdisciplinary agreement, have not yet taken full advantage of the upswing

in radioecological studies, the recent progress in basic chemistry, and the knowledge gained in hydraulics and sedimentology. If the advances made in these subjects could be pooled, it would certainly be possible to improve the selection of monitoring sites, to limit the number of samples taken in favour of more selective sampling and, above all, to draw useful conclusions regarding the management of releases to the environment.

In order to encourage the concerted action which could open up such prospects, the Secretariat of the IAEA has decided to establish a three-year Co-ordinated Research Programme (CRP) dealing with the subject:

"The role of sediments in the transport and accumulation of radioactive pollutants in rivers and estuaries".

Like all the Agency's co-ordinated research programmes, this one brings together a number of scientists interested in the same field of research with a view to stimulating the exchange of ideas and encouraging closer collaboration between research workers in different countries.

The objectives of the present CRP, which have been defined within the context of the activities of the Division of Nuclear Fuel Cycle and its Waste Management Section, are to promote an overall approach by various laboratories specializing in water management, sedimentology, geochemistry, radioecology and other subjects in the developed and developing countries and to facilitate a co-ordination of efforts in order to gain a better grasp of the pollution processes occurring in rivers and estuaries.

Because of the multidisciplinary aspects of the project in view, and for the purpose of placing the research programme in the broader context of the management of sediments and their role as vectors in the spread of pollutants, the Secretariat proposed, for the first time within the CRP framework, that experts in each of the subjects concerned draw up for programme participants a list of the problems involved and of methods aimed at overcoming or at least tackling them. This list was compiled in the form of a set of papers of a general nature, which were presented during the first two days of the initial meeting of the CRP held at the Mol Nuclear Research Centre (Belgium). These more general papers were illustrated, at the same meeting, by examination of the case of the River Meuse, an international waterway on the banks of which several nuclear power plants and facilities have been constructed.

The present document reproduces, in the original language (English or French), only such papers as were more general in nature<sup>\*/</sup>. These introductory papers, which are preceded by a bilingual abstract, deal with the following topics:

- Geodynamics of sediments
- Rheology of sediments
- Flux measurements and sediment sampling
- Solid and liquid interactions
- River ecosystem
- Sediments and biological activity
- Pollution flux and sediments in river systems
- Accounting for sediments in the simulation of transfers.

This multidisciplinary approach, which calls for experts with different backgrounds who for the most part are not involved in specifically nuclear studies was justified by the fact that:

- The mechanisms underlying transport and interaction in the aquatic environment only rarely (principally in certain metabolic processes) bring into play effects that are specifically isotopic;
- Radioactive pollutants cannot be isolated from other concomitant forms of pollution, chemical substances or other contaminants (for example thermal pollution), the relative harmfulness of which is often greater;
- Synergic effects have to be taken into account;
- The mode of transfer never depends on the nature of the pollutant;

---

<sup>\*/</sup> The papers dealing with the case of the River Meuse and various other communications presented by participants in the Co-ordinated Research Programme may be obtained on request from the Secretariat: J. Molinari, Waste Management Section, Division of Nuclear Fuel Cycle, IAEA, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria.



- Radioecology, which is basically the domain of research workers from the "nuclear seraglio", has a great deal to gain from "decompartmentalization" and mutual exchange with other subjects relating to the study of natural environments.

The goals that the Secretariat thus set for itself have been fully attained, since the presentation of this set of introductory papers first and foremost enabled participants to "discover" in a new light the problem of monitoring the natural environment and controlling pollutants which, by pathways often difficult to foresee (for example the role of bacteria in sediments), may find their way into the food chain of man. Secondly, the introductory papers gave rise, both among those presenting papers and those attending the meeting, to an extremely valuable exchange of views regarding the advantage of giving certain facts consideration while reconsidering others. In this way there emerged the need for deeper thinking on such topics as:

- The representativeness of spot sampling - where, when, how and in what quantity the samples should be taken;
- The definition of a threshold between the dissolved and particulate phases;
- The use of the distribution coefficient ( $K_d$ );
- The validity of a comparison between studies in the laboratory, in-situ and with models;
- Mathematical simulation which for reasons of simplification gives preference to certain parameters by assigning them definite values (such as a constant  $K_d$ , a constant critical rate of resuspension, etc.).

The scope and quality of the papers presented, just as the wealth of discussion which followed them, are proof of the soundness of the initiative taken. This confrontation of ideas, which will be continued throughout the CRP, should stimulate and encourage the complementary disciplines to come together in order to meet the real and urgent need for an assessment of the pollutants in the aquatic environment, where radionuclides are but one facet of the problem. Those taking part in the CRP and the authors of the introductory papers have, even now, outlined the first areas of research that will be the subject of joint studies and research work.

Without waiting for the outcome of these investigations, the Secretariat thought it would be useful to collate the texts of the introductory papers in the form of the present collection so as to make them available to other research workers. Furthermore, the Secretariat has already adopted the decision to prepare a summary of the subject on the basis of the texts presented here, the results of work undertaken under the CRP, as well as the observations, comments and supplementary information that every reader of this collection is invited to provide.

Jacques Molinari  
Scientific Secretary for the  
Co-ordinated Research Programme

## AVANT-PROPOS

Des incidents sérieux ont révélé naguère l'importance, la spécificité et le caractère inattendu des effets de fixation, de transport et d'accumulation de nuisances sur des particules en suspension ou des sédiments dans les systèmes hydrologiques; aussi, alors que s'ouvre véritablement dans de nombreux pays l'ère de l'industrie nucléaire, la surveillance et le contrôle radiologique du milieu aquatique naturel doivent-ils prendre en compte avec une attention particulière l'ensemble de ces phénomènes.

Il est maintenant prouvé qu'un grand nombre de produits minéraux et organiques d'origine naturelle, agricole et nucléaire rejetés dans les fleuves, les estuaires et le milieu marin se fixent sur les sédiments très fins ainsi que sur les matières organiques qui leur sont souvent associées. Ces matériaux sont donc à la fois le support physique et le vecteur de nombreuses nuisances à la suite de processus faisant intervenir:

- des phénomènes biologiques,
- des interactions physico-chimiques entre liquide et solide,
- des mouvements sédimentaires: charriage, suspension, dépôt, reprise... etc auxquels il faut associer des remaniements par l'homme: dragage, chasse des barrages, extraction.

Cette succession d'évènements peut conduire à des accumulations dans les lacs et retenues de barrage ou sur les sites de dépôt des produits de dragage, ou encore à des reconcentrations dans les estuaires par la formation de lentilles de vase ayant de fortes turbidités. Tous ces processus mettent en jeu des quantités considérables de matière solide contaminée dont les polluants sont susceptibles d'évoluer vers des formes solubles ou assimilables par des organismes vivants, pour suivre des voies pouvant les conduire jusqu'à l'homme.

Le contrôle de l'environnement et la politique des rejets requièrent donc à la fois une bonne connaissance de la dynamique des sédiments, des propriétés physico-chimiques des particules vecteur de polluants, et

également des processus biologiques susceptibles d'intervenir à tous les stades de la migration. Or, curieusement, surveillance et protection du milieu naturel n'ont pas encore, faute de concertation interdisciplinaire, tiré le meilleur parti de l'essor des études radioécologiques, des progrès récents en chimie fondamentale, et des connaissances acquises en hydraulique et en sédimentologie. Une mise en commun des acquis de ces disciplines permettrait assurément de mieux sélectionner les sites à surveiller, de limiter le nombre d'échantillons au profit de prélèvements plus judicieux et sans doute de tirer des conclusions utiles à la gestion des rejets dans le milieu naturel.

Afin de susciter une concertation ouvrant de telles perspectives le Secrétariat de l'AIEA a pris la décision de créer un Programme de Recherches Coordonnées (PCR), d'une durée de trois ans, ayant pour thème:

"Le Rôle des Sédiments dans le Transport et l'Accumulation de Radionucléides dans les Fleuves et Estuaires"

Comme tous les programmes de recherches coordonnées de l'Agence, celui-ci consiste à rassembler un certain nombre de scientifiques intéressés par un même thème de recherches, afin de faciliter les échanges de vues et de susciter une collaboration plus étroite entre chercheurs de différents pays.

Les objectifs propres au présent PCR, qui ont été définis dans le cadre des activités de la Division du Cycle du Combustible Nucléaire et de la Section de Gestion des Déchets qui en dépend, sont de favoriser, parmi certains laboratoires spécialisés dans la gestion des eaux, la sédimentologie, la géochimie, la radioécologie, etc., de pays développés comme de pays en développement, une approche globale et de faciliter une coordination des efforts en vue d'une meilleure maîtrise des processus de pollution des milieux fluviaux et estuariens.

En raison des aspects multidisciplinaires du projet considéré, et afin de situer le programme de recherches dans son cadre le plus large, celui de la gestion des sédiments et celui de leur rôle vecteur de propagation de nuisances, le Secrétariat a pris l'initiative, nouvelle dans le cadre d'un PCR, de demander à des spécialistes de chacune des disciplines concernées, de dresser, à l'attention des participants au Programme, un inventaire des problèmes qui se posent et des méthodes

permettant de les aborder sinon de les résoudre. Cet inventaire a été réalisé sous la forme d'une série d'exposés généraux présentés lors des deux premières journées de la première réunion du PCR qui s'est tenue au Centre d'Etudes Nucléaires de Mol (Belgique). Ces exposés généraux ont été illustrés, au cours de la même réunion, par l'examen de la rivière Meuse, cours d'eau international au fil duquel sont implantées plusieurs centrales et installations nucléaires.

Le présent document reproduit, dans la langue de leur présentation (anglais ou français), les textes des seuls exposés généraux (\*).

Ces exposés introductifs, qui sont précédés d'un résumé bilingue, traitent des thèmes suivants:

- géodynamique des sédiments
- rhéologie des sédiments
- mesure de flux et échantillonnage de sédiments,
- interactions solide-liquide
- l'écosystème fluvial
- sédiments et activité biologique
- flux de pollution et sédiments en système fluvial
- prise en compte des sédiments dans la modélisation des transferts

Une telle approche pluridisciplinaire, faisant appel à des experts venus d'horizons différents, et, pour la plupart, non impliqués dans des études spécifiquement nucléaires, se justifiait d'autant que:

- les mécanismes de transport et d'interactions en milieu aquatique ne font intervenir que rarement (dans certains processus métaboliques essentiellement) des effets spécifiquement isotopiques,

---

(\*) Les textes des exposés traitant du cas de la Meuse et ceux des différentes autres communications présentées par les participants au Programme de Recherches Coordonnées peuvent être fournis sur demande auprès du Secrétariat

J. Molinari  
Section de Gestion des Déchets  
Division du Cycle du Combustible Nucléaire  
AIEA  
B.P. 100  
A-1400 Vienne, Autriche

- les radionucléides ne peuvent être isolés des autres nuisances accompagnatrices, substances chimiques ou autres pollutions, (thermiques notamment), dont la nocivité relative est souvent plus grande,
- les effets de synergie doivent être pris en considération,
- la méthodologie des transferts ne dépend en aucun cas de la nature des nuisances,
- la radioécologie, élaborée pour l'essentiel par des chercheurs issus du "ségrail nucléaire", a beaucoup à gagner d'un "décloisonnement" et d'échanges mutuels avec les autres disciplines concernant l'étude des milieux naturels.

Les objectifs que s'était ainsi fixés le Secrétariat ont été pleinement atteints puisque la présentation de cette série d'exposés introductifs a, en premier lieu, permis aux participants de "découvrir" sous un nouvel éclairage le problème de la surveillance du milieu naturel et du contrôle des nuisances, lesquelles, par des cheminements bien souvent difficiles à prévoir (rôle des bactéries dans les sédiments par exemple), pourraient parvenir à la chaîne alimentaire de l'Homme.

Cette série d'exposés introductifs a, en second lieu, suscité, entre conférenciers et participants, des échanges de vues extrêmement fructueux sur l'intérêt de prendre en compte certaines données ou d'en reconsidérer d'autres. Ainsi est apparue la nécessité de procéder à des réflexions approfondies, notamment sur:

- la représentativité des échantillons extemporanés: où, quand, comment et en quel nombre doivent ils être prélevés,
- la définition d'un seuil entre phase dissoute et phase particulaire,
- l'utilisation du coefficient de distribution ( $K_d$ ),
- la validité des comparaisons entre études faites en laboratoire, sur le terrain et sur modèle,
- la modélisation mathématique, laquelle pour des raisons de simplification, privilégie certains paramètres en leur assignant des valeurs définies (tels  $K_d$  constant, vitesse critique de remise en suspension constante, etc...)
- etc ...

L'étendue et la qualité des communications présentées, comme la richesse des débats qui les ont suivies démontrent le bien fondé de l'initiative prise. Cette confrontation d'idées, qui sera poursuivie tout au long du PRC, devrait provoquer et encourager les rapprochements entre des disciplines complémentaires pour répondre aux besoins réels et urgents de l'estimation des nuisances dans le milieu aquatique où les radionucléides ne sont qu'un aspect du problème. D'ores et déjà, les participants du PRC et les auteurs des exposés introductifs ont dégagé des premières lignes de recherche qui font l'objet d'études et de travaux concertés.

Sans attendre l'issue des ces investigations, le Secrétariat a jugé utile de collationner les textes des exposés introductifs sous la forme du présent recueil afin de les mettre à la disposition des autres chercheurs. En outre, le Secrétariat a, dès à présent, pris la décision de préparer, à partir des textes ici présentés, des résultats des travaux entrepris dans le cadre du PRC, ainsi que des remarques, commentaires et compléments d'information que tout lecteur du présent recueil est invité à formuler, un document de synthèse sur le sujet.

Jacques Molinari  
Secrétaire Scientifique du  
Programme de Recherches Coordonnées

# GEODYNAMIQUE DES SEDIMENTS DANS LES MILIEUX TORRENTIELS ET FLUVIAUX

*Intérêt d'une politique de gestion régionale des sédiments*

R.E. QUELENNEC

Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM),  
Marseille, France

## Abstract-Résumé

### GEODYNAMICS OF SEDIMENTS IN STREAM AND RIVER ENVIRONMENTS

#### VALUE OF A POLICY FOR REGIONAL MANAGEMENT OF SEDIMENTS

The description of processes associated with the genesis, mobilization and transport of sediments in catchments and in hydrographic networks makes it easier to understand, from the "hydrosedimentary" viewpoint, the part played by sediments in the build-up and transport of radioactive pollutants in continental waters. In order to evaluate the flux of sediments passing through a watercourse, the author puts forward a number of semi-empirical equations and established mathematical models, while specifying the conditions under which they should be applied. The paper ends with a reminder of the principal objectives of a policy for "regional management of sediments" as defined by the author and presented during the Propriano Seminar (France) in May 1981.

### GEODYNAMIQUE DES SEDIMENTS DANS LES MILIEUX TORRENTIELS ET FLUVIAUX

#### INTERET D'UNE POLITIQUE DE GESTION REGIONALE DES SEDIMENTS

La présentation des processus liés à la genèse, la mobilisation et au transport des sédiments sur les versants et dans les réseaux hydrographiques, permet une meilleure compréhension "hydro-sédimentaire" du rôle des sédiments dans l'accumulation et le transport des radionucléides dans les eaux continentales. Pour l'évaluation des flux de sédiments transitant dans un cours d'eau, on propose un certain nombre de formules semi-empiriques et de modèles mathématiques établis, en précisant leurs conditions d'utilisation. Ce rapport s'achève par le rappel des principaux objectifs d'une politique de "gestion régionale des sédiments", définie par l'auteur et présentée lors du séminaire de Propriano (France), en mai 1981.

## 1. INTRODUCTION

Le rappel des problèmes liés à l'origine, à la genèse et au transport des sédiments dans les réseaux hydrographiques devrait permettre de mieux comprendre la nature et les caractéristiques des principales composantes des processus sédimentaires : érosion (altération, mobilisation et entraînement), transports dissous, transports solides (suspension et charriage), sédimentation (dépôt et consolidation), reprise, etc.

Ces processus sédimentaires, naturels ou influencés par les interventions humaines deviennent, en effet, "transparents" pour nombre de ceux qui tentent de les caractériser, dans la partie moyenne ou aval des bassins versants,



uniquement à partir de séries d'échantillons prélevés dans les réseaux hydrographiques principaux.

Nous rappellerons, en conclusion, quelques propositions déjà présentées à l'occasion du séminaire de Propriano, en mai 1981, relatives à l'intérêt de la mise en oeuvre d'une politique de "gestion régionale des sédiments".

## 2. ORIGINE ET GENESE DES SEDIMENTS - PROCESSUS SEDIMENTAIRES NATURELS

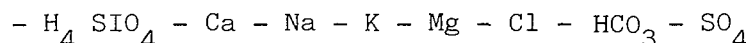
---

### DANS LES BASSINS VERSANTS

---

#### 2.1. Altération des roches - érosion chimique - transports dissous

L'altération mécanique des roches sous l'action de l'eau notamment est préparée par les processus d'altération chimique ; ceux-ci diminuent la cohésion du matériau constitutif des roches, produisent des "altérites" et permettent l'évacuation en solution d'un certain nombre d'éléments constitutifs des formations mères : la charge dissoute des rivières, considérée arbitrairement comme étant constituée de particules de diamètre  $\leq 0,40\mu$  est formée à plus de 95 % des éléments majeurs suivants :



La vitesse moyenne de descente du front d'altération des roches a comme ordre de grandeur :

- 4 à 7 cm/1000 ans en zone tropicale,
- 0,3 à 3 cm/1000 ans en zone tempérée où elle est du même ordre de grandeur que celle due à l'érosion mécanique pour les zones à faible relief (1).

Les transports spécifiques de matières dissoutes ont été estimés à 42 tonnes/km<sup>2</sup>/an en moyenne pour les rivières européennes (2) et de l'ordre de 20 tonnes/km<sup>2</sup>/an au niveau mondial (1).

Le rapport "transport en suspension/transport dissous" dans les rivières, estimé à 3,4 au niveau mondial, est sujet à des variations régionales et saisonnières notables : sur le Rhône par exemple, ce rapport devient inférieur à 1 en période hivernale où il atteint 0,1 à l'époque où la couverture neigeuse ralentit l'érosion mécanique (1).

Le transport dissous, généralement plus important en domaine sédimentaire qu'en domaine cristallin, varie notamment en fonction du climat, du relief, du couvert végétal, du travail et de l'aménagement du sol. Il demeure inférieur au transport solide (suspension et charriage) en zone montagneuse européenne.

#### 2.2. Erosion mécanique sur les versants - importance de la géologie et des formes d'érosion

Les processus élémentaires d'érosion-transports solides sur les versants, de nature complexe et discontinue dans le temps et l'espace, sont gouvernés par l'intensité des relations et interactions entre les facteurs qui conditionnent la morphologie des bassins et des réseaux hydrographiques, les formes d'érosion, l'occupation et l'utilisation du sol.

La morphologie des bassins et des réseaux hydrographiques élémentaires est conditionnée à la fois par des facteurs "géologiques" tels que lithologie, tectonique et structure, qui ont produit des formes dont la topographie a évolué, notamment depuis le Quaternaire, sous l'action du climat. Cette évolution "récente" du milieu peut se traduire en termes de caractéristiques physiographiques : surface des bassins-versants élémentaires, densité de drainage, longueur et pente des réseaux hydrographiques, etc.

Les formes d'érosion, qui sont l'empreinte des processus récents ou en cours, se classent généralement selon qu'elles sont les manifestations des principaux processus suivants que nous allons décrire rapidement :

- les mouvements de masse,
- les ravinements concentrés,
- l'érosion laminaire ou "en nappe".

## 2.3. Les mouvements de masse : glissements et coulées boueuses

### 2.3.1. Les glissements de terrain

Ces mouvements de masse des versants, dont la vitesse d'évolution peut être lente (solifluxion, reptation) ou rapide (glissements, coulées boueuses), dépendant à la fois de facteurs géologiques (lithologie, structure, tectonique), topographiques et hydrauliques. Ce sont des phénomènes qui semblent avoir été particulièrement nombreux au Quaternaire, dans les régions alpines, aux époques de décrues glaciaires et qui se poursuivent aujourd'hui naturellement dans des formations lithologiques à forte anisotropie des constituants où les teneurs en éléments argileux sont fortes et en particulier (3) :

- dans les formations glaciaires ou fluvio-glaciaires :
  - . moraines argilo-graveleuses, glacio-lacustres,
  - . éboulis,
- dans les formations d'altération du substratum :
  - . marnes sédimentaires,
  - . molasses argileuses,
  - . Houiller (grés, schistes, conglomérats),
  - . schistes sédimentaires et cristallins,
  - . roches éruptives et métamorphiques,
  - . divers : gypse, grés, flysh.

Les volumes mis en jeu par ces mouvements en masse sont souvent impressionnants. Citons pour la dernière décade, les glissements survenus dans les Alpes franco-italiennes :

- le glissement du plateau d'Assy (16 avril 1970) où la coulée terreuse issue de placages morainiques a détruit le sanatorium du Roc des Fiz ;

- les glissements associés aux coulées boueuses de Pontamafrey qui auraient déplacé 3 millions de m<sup>3</sup> entre mai et septembre 1965 (flysh et gypses du Trias) ;

- le gigantesque glissement du Mont Toc (plusieurs millions de m<sup>3</sup>) dans la retenue du Vajont en Italie du Nord (9 octobre 1963), causé par les variations d'altitude du plan d'eau de la retenue.

Ces mouvements de masse brutaux (vitesse pouvant atteindre 20 km/h) libèrent et transportent jusque dans les réseaux hydrographiques, des quantités importantes de roches et de sédiments, dont les éléments les plus fins sont progressivement évacués lors des crues vers l'aval, ce qui modifie les transports solides moyens à l'aval.

Mais, le plus souvent, ces mouvements de masse des versants sont plus insidieux car plus lents : c'est le cas de pentes marneuses, siège de processus de reptation ou de solifluxion, dont la base est érodée par les torrents et qui, par gravité et perte de butée de pied, alimentent régulièrement les torrents en éléments fins, mais aussi en blocs (4).

#### 2.3.2. Les coulées boueuses

Ce sont des phénomènes intermittents qui prennent le plus souvent naissance dans des formations hétérogènes généralement héritées de glissements anciens ou déposées durant les périodes glaciaires et périglaciaires, ainsi que lors de périodes d'activité volcanique. L'activité sismique favorise également les coulées boueuses en déstabilisant des ensembles superficiels à matrice argileuse.

Dans le cas du torrent du Réal (bassin de 2 km<sup>2</sup>) qui s'est creusé dans des formations fluvio-glaciaires dans le haut bassin du Var (Alpes-Maritimes, France), les orages d'été peuvent générer des coulées boueuses ou "laves torrentielles" capables de transporter des blocs de 3 à 4 m de diamètre sur plusieurs centaines de mètres (4).

Dans le cas du Heath Creek Canyon, dans les montagnes de San Gabriel en Californie (U.S.A.), les coulées boueuses intermittentes dans des formations schisteuses issues de glissements anciens, peuvent atteindre des vitesses apparentes de 4,3 m/s, sur des distances de près de 2 km, avec des densités de 2,65 pour les débris transportés (de 38 à 69 % de rochers en volume) et une densité de la boue, fluide porteur, de 1,3 (5).

On comprend aisément quelle peut être la capacité d'érosion et de transport de telles coulées boueuses, qui peuvent déverser dans les réseaux aval des quantités impressionnantes de matériaux fins et grossiers en quelques heures.

Ces phénomènes pulsatoires, comme ceux liés aux mouvements de pente, modifient la morphologie des réseaux aval et donc, nécessairement, les régimes de transport solide et de sédimentation dans ces réseaux, du fait de la mobilisation accélérée de sédiments transportables hydrauliquement.

#### 2.4. Les ravinements concentrés

Si l'on néglige le ravinement sous forme de "griffes anthropiques" dont la contribution à la production en sédiments est généralement faible au niveau d'un bassin versant, on peut considérer que les formes de ravinement concentrées les plus courantes sont essentiellement :

- les ravines individualisées ("discontinuous gullies"),
- les ravines hiérarchisées ("continuous gullies"),
- les bad-lands.

Les "ravines individualisées", souvent discontinues, prennent généralement naissance dans les zones de changement de pentes sur les versants. La tête des ravinements est abrupte et la profondeur des ravines décroît en principe de l'amont vers l'aval. Les processus de dissolution qui affectent certaines formations, dont les terrains gypseux, favorisent leur karstification et l'apparition de ravines par affaissement.

Les "ravines hiérarchisées" prennent la forme de doigts de gants dans la partie supérieure des versants. La profondeur des ravines croît vers l'aval avec la concentration des flux solides et liquides. Ce type de ravinement, que l'on rencontre le plus souvent en régions arides et semi-arides, est lié à la fois aux facteurs suivants : types de formations superficielles, topographie et végétation.

En phase juvénile, les ravines qui sont caractérisées par de fortes valeurs de périmètres mouillés (faible largeur par rapport à la profondeur) ont un faible rendement hydraulique, ce qui donne à penser que leur évolution dans le temps leur permet d'atteindre un équilibre dynamique lié à l'évolution du modelé des versants et à celle de la climatologie.

La genèse et l'évolution des ravines sont souvent liées à l'occurrence de fortes précipitations concentrées. Ainsi, il a pu être reporté (6) que 98 % du transport solide total d'une ravine dans le bassin de Dry Creek au Nebraska (U.S.A.) avaient eu lieu durant une seule année, pour une période totale d'observation de 5 ans. Le même auteur estime qu'environ 20 % du flux de sédiments apportés aux rivières de la région ouest de l'Iowa, proviennent des apports sédimentaires dus aux ravines.

Les "bad-lands" sont des formes de dénudation en "dos de baleine" ou arêtes, qui affectent les formations schisteuses et marneuses sous l'effet de l'action hydrique et des processus de gélifraction et/ou dessiccation, qui produisent des écaillles, aiguilles ou paillettes progressivement entraînées vers l'aval. Les bad-lands sont souvent des formes héritées, anciennes, à degré d'évolution relativement lent.

## 2.5. L'érosion laminaire

Les processus d'érosion laminaire ou "en nappe" sur les versants sont liés à la capacité d'entraînement ou d'érosion du ruissellement diffus. Cette capacité varie notamment pour un matériau donné, en proportion inverse du diamètre des particules de sol, dont la cohésion de la tranche superficielle est réduite sous l'effet de battance des gouttes de pluie (splash).

La perte en sol de parcelles de taille limitée peut s'estimer à partir de nombreuses formules empiriques dont une des plus connues, quoi que souvent contestée, est celle de Wischmeier et Smith (7), qui donne :

$$T = R.K.SL.C.P. \text{ (appelée abusivement équation "universelle de perte en sol")}$$

avec

- T = perte en sol en tonne/ha
- R = facteur d'agressivité du sol
- K = facteur d'érodabilité du sol
- SL = facteur de pente (inclinaison et longueur de pente)
- C = facteur de couverture végétale
- P = facteur de contrôle de l'érosion

Cette formule a été établie à l'origine, à partir d'une analyse des produits de l'érosion sur des parcelles standard cultivées ou en jachère, de 22 m de long et pente maximale d'environ 10 %.

Elle tient compte indirectement de facteurs tels que composition granulométrique, teneur en matière organique, perméabilité et structure du sol, lesquels influent sur l'érodabilité des formations superficielles.

L'emploi de cette formule, limité à des parcelles de type cultivé de dimensions modestes, ne peut être généralisé directement à des bassins versants recouvrant une grande diversité de valeurs pour les facteurs climatiques et les facteurs de terrain.

Williams a proposé une version amendée de l'équation de Wischmeier et Smith, en remplaçant le facteur R par un facteur qui tient compte, pour une averse individualisée, du volume ruisselé et d'un coefficient de crue. Cette équation modifiée, associée à une fonction de transit (decay fonction) et à un paramètre représentant la granulométrie moyenne des sédiments, est utilisée par J.R. Williams qui propose (8) une procédure assez laborieuse et qui demande à être vérifiée avant d'être généralisée, pour la détermination du flux de sédiments fins arrachés aux versants de petits bassins de 10-25 km<sup>2</sup> et véhiculés jusqu'à l'exutoire de bassins de 2.000 km<sup>2</sup>.

Une autre formule empirique qui peut parfois donner des ordres de grandeur acceptables du produit de l'érosion sur des bassins versants de taille variée, est celle établie par Fournier (1960). Elle s'écrit :

$$E = \frac{1}{36} \left\{ \frac{P_x^2}{P_a} \right\}^{2.65} \left\{ \frac{H^2}{S} \right\}^{0.46}$$

E = apport solide annuel moyen spécifique (t/km<sup>2</sup>/an),

P<sub>x</sub> = pluie mensuelle moyenne du mois le plus pluvieux (mm)

P<sub>a</sub> = pluie annuelle moyenne (mm),

H = dénivellée moyenne du bassin (m)  $\approx$  45 % dénivellée totale,

S = superficie (km<sup>2</sup>).

Une telle formule, qui ne tient pas compte des caractéristiques lithologiques des bassins versants et donc de leur érodabilité, atténue les disparités géologiques et pédologiques des bassins versants et conduit fatalement à la même valeur de l'érosion spécifique, que les bassins soient peu érodables ou fortement érodables. Elle doit donc être utilisée avec circonspection.

### 3. PROCESSUS SEDIMENTAIRES FLUVIAUX : TRANSPORT DES SEDIMENTS

#### 3.1. Quelques caractéristiques morphométriques des bassins versants

Les modèles empiriques qui ont pour objectif d'évaluer ou de simuler le débit solide d'un bassin versant élémentaire, font généralement intervenir, à côté des variables explicatives de type hydro-climatologique, des paramètres géomorphologiques de type suivant :

- superficie (S), périmètre (P)
- forme du bassin (indice de compacité  $k = 0.28 \frac{P}{\sqrt{S}}$ )
- longueur du thalweg principal (L)
- pente (I)

- relief : altitude, dénivellée, indices orographiques

- densité de drainage :

$$D_d = \frac{\sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N L(n,i)}{S} \quad (\text{km/km}^2)$$

- coefficient de torrentialité  $C_T = D_d \times F1 = \frac{D_d \times N1}{S}$

avec

n = ordre du thalweg : varie de 1 à K

i = nombre de thalwegs de chaque ordre : varie de 1 à N

F1 = fréquence des thalwegs d'ordre 1 (nombre N1 de thalweg d'ordre 1 par unité de surface)

Ces deux derniers paramètres  $D_d$  et  $C_T$  font référence aux travaux de Horton sur la hiérarchisation des thalwegs dans un bassin versant élémentaire.

Ces travaux ont montré qu'il existait, sur un bassin de lithologie homogène où la structure a peu d'influence sur le chevelu hydrographique, les relations fondamentales suivantes avec des raisons constantes pour les progressions géométriques "r" :

$$r_s = \frac{S_n}{S_{n-1}} \quad r_l = \frac{L_n}{L_{n-1}} \quad r_i = \frac{I_n}{I_{n-1}}$$

Les deux premières relations indiquent la croissance en progression géométrique des surfaces de bassins et des longueurs de rivières hiérarchisées. Cela signifie (9) qu'un cours d'eau "conquérant" ne peut créer la dénivellation nécessaire qui permet la capture d'un affluent, que s'il est alimenté par un bassin versant d'un ordre de grandeur supérieur au cours d'eau à conquérir.

Ces quelques rappels simples nous permettront de passer du domaine des bassins amont à celui des réseaux hydrographiques aval, sujets à des aménagements.

### 3.2. Rappel sur les modes de transports hydrauliques des sédiments fluviaux : transports solides

On distingue dans les transports solides en rivière, qui viennent s'ajouter au transport de sédiments en solution, deux modes de transport fondamentaux : le transport par charriage et ondulation et le transport en suspension.

#### 3.2.1. Transport par charriage de fond et ondulation

On englobe généralement dans cette catégorie, les modes de transport des sédiments sur ou à proximité du fond de la rivière, sans suspension notable. On distingue le transport :

- sur fond plat,
- par dunes (translation de trains d'ondes à 2 dimensions : phénomène le plus courant),
- par rides (écailles de poisson souvent tri-dimensionnelles),
- par anti-dunes (écoulements torrentiels).

La fig. 1 qui récapitule des travaux du Laboratoire National d'Hydraulique de Chatou (LNH), France (10) permet de différencier ces modes de transport en fonction des paramètres caractéristiques suivants :

$$A = \frac{Hj}{(s-1)d} \quad \text{et} \quad R = \frac{\sqrt{gHj} \cdot d}{\nu}$$

avec

$$d_* = \left[ \frac{g(s-1)}{\nu^2} \right]^{1/3} \cdot d$$

et les paramètres suivants :

H = profondeur d'eau (m)

j = pente de l'écoulement uniforme

d = diamètre moyen des sédiments

$\nu$  = viscosité cinématique de l'eau ( $D = 1.33 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>/s pour une eau à 10°C)

s = densité du sédiment ( $s = 2.6$ )

On remarquera que la frontière entre le repos et le mouvement des sédiments se situe dans la fourchette des valeurs suivantes de A :

A compris entre 0.027 et 0.045 : seuil critique d'entraînement des sédiments.

Notons que la température de l'eau influe, par l'intermédiaire de la viscosité cinématique du fluide porteur, sur le mode de transport des sédiments, ainsi que sur le débit solide résultant, d'autant plus que le sédiment est fin.

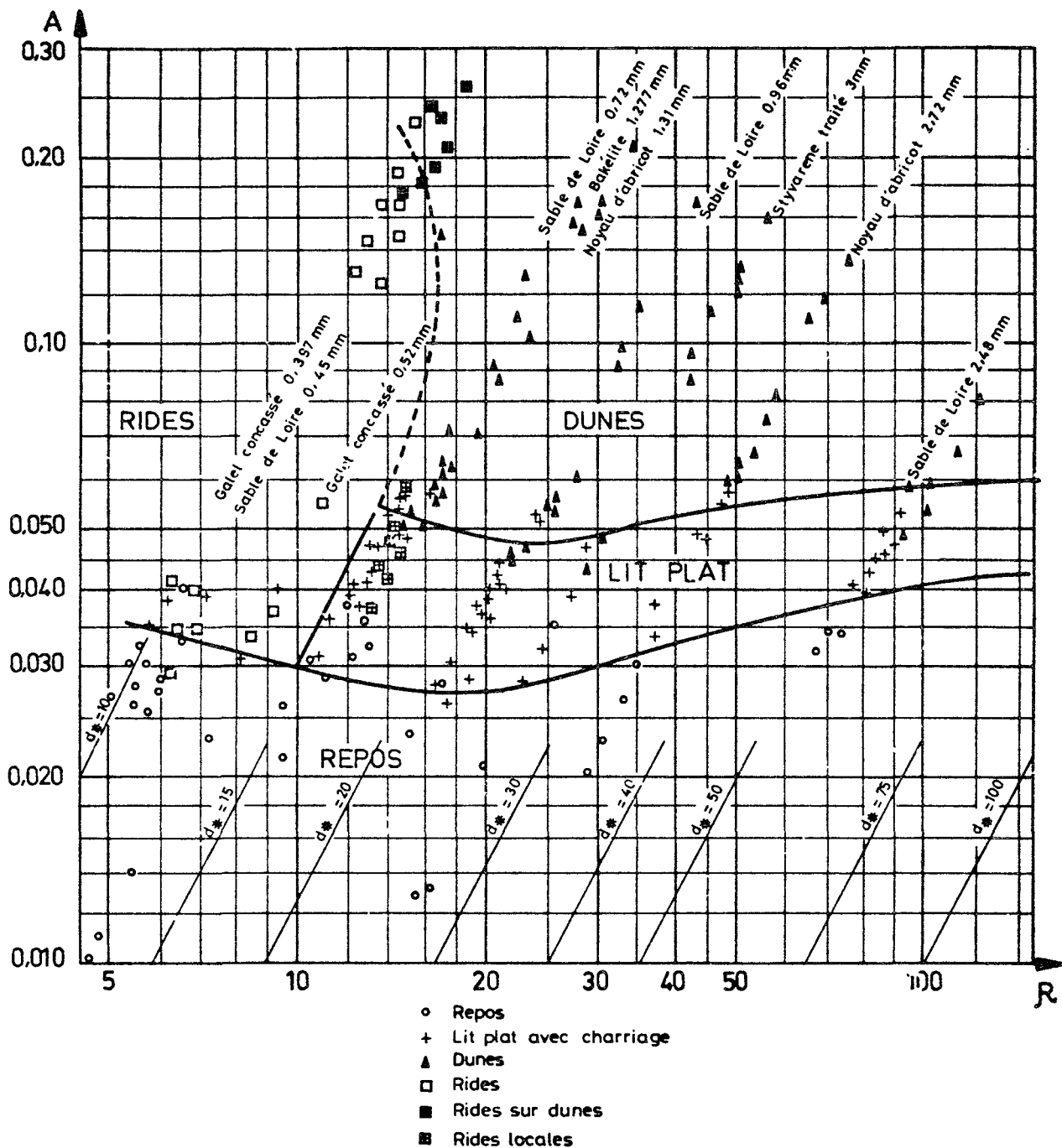
Le transport par anti-dunes en régime torrentiel correspond à un déplacement apparent des dunes sableuses de fond dans le sens inverse du courant.

### 3.2.2. Transport par suspension

Il correspond au transport des sédiments les plus fins au sein de la masse liquide en mouvement et peut s'accompagner des différents modes de transport par charriage décrits précédemment.

D'après les études du LNH de Chatou, résumées dans l'excellent ouvrage de M. RAMETTE (10), on peut donner en fonction du paramètre A, les domaines suivants qui définissent le critère d'apparition du transport de sédiments en suspension :

- 0.045 à 0.027 < A < 0.062 : transport solide par charriage sur fond plat, sans suspension,
- 0.062 < A < 0.25 : transport solide par dunes et suspension,
- 0.25 < A < 2.5 : transport solide par dunes et suspension,
- 2.5 < A < 5 : transport solide sur fond plat et suspension : fluidification du lit.



d'après M. RAMETTE (réf.10)

Fig.1 DOMAINES D'APPARITION  
DES DUNES ET DES RIDES



On notera que la valeur indicative de  $A \approx 0.25$  constitue le seuil critique en-dessous de laquelle la suspension est négligeable dans le transport solide total. D'après (10) cette valeur critique serait à la fois fonction du diamètre du sédiment et du degré de turbulence de l'écoulement.

### 3.2.3. Profondeur de remaniement des sédiments de fond

Durant les crues qui correspondent aux périodes de transport solide maximal, les sédiments de fond sont remaniés sur une épaisseur estimée par la formule suivante de MM. Vigoureux et Laraichi de l'ENPC-Paris, dérivée de la formule d'Izzard-Bradley :

$$e = 0.73 \frac{q^{2/3}}{d^{1/6}} - H \text{ (système MKS), pour les cours d'eau "naturels"}$$

avec

$q$  = débit par unité de largeur =  $Q/L$ , en  $m^3/s/m$

$H$  = hauteur d'eau, en m

$d$  = diamètre moyen des sédiments, en m

On a pu vérifier (10) à partir de la formule précédente et de mesures in situ, que sur le Tigre, près de Bagdad, une crue de  $2.000 m^3/s$  avait pour  $L = 250 m$  et  $H = 7 m$ , mobilisé les sédiments de fond (sédiments fins  $d = 1$  à  $1.5 \cdot 10^{-4} m$ ) sur une épaisseur de 6 à 7 m.

## 3.3. Estimation du transport solide d'un tronçon de rivière

### 3.3 1. Transport solide total (suspension et charriage)

Diverses formules empiriques proposées dans la littérature permettent d'estimer le débit solide total (suspension et charriage) d'une rivière, sous l'hypothèse d'un écoulement permanent et uniforme.

Dans une étude récente (11), ACKERS a réalisé une comparaison entre les valeurs calculées des débits solides totaux ( $q_s$ ) et celles issues de mesures en laboratoire ou in situ. Voir fig. 2 qui présente les résultats fournis par 6 modèles empiriques différents dont l'efficacité est décrite dans le tableau suivant (10) :

MODELE	% de cas où $0.5 < q_s \text{ calc.} / q_s \text{ obs.} < 2$
ACKERS-WHITE (1972)	68 %
ENGELUND-HANSEN (1967)	63 %
ROTTNER (1959)	56 %
EINSTEIN (1950)	46 %
BISHOPS-SIMONS-RICHARDSON(1965)	39 %
TOFALLETTI (1968)	37 %

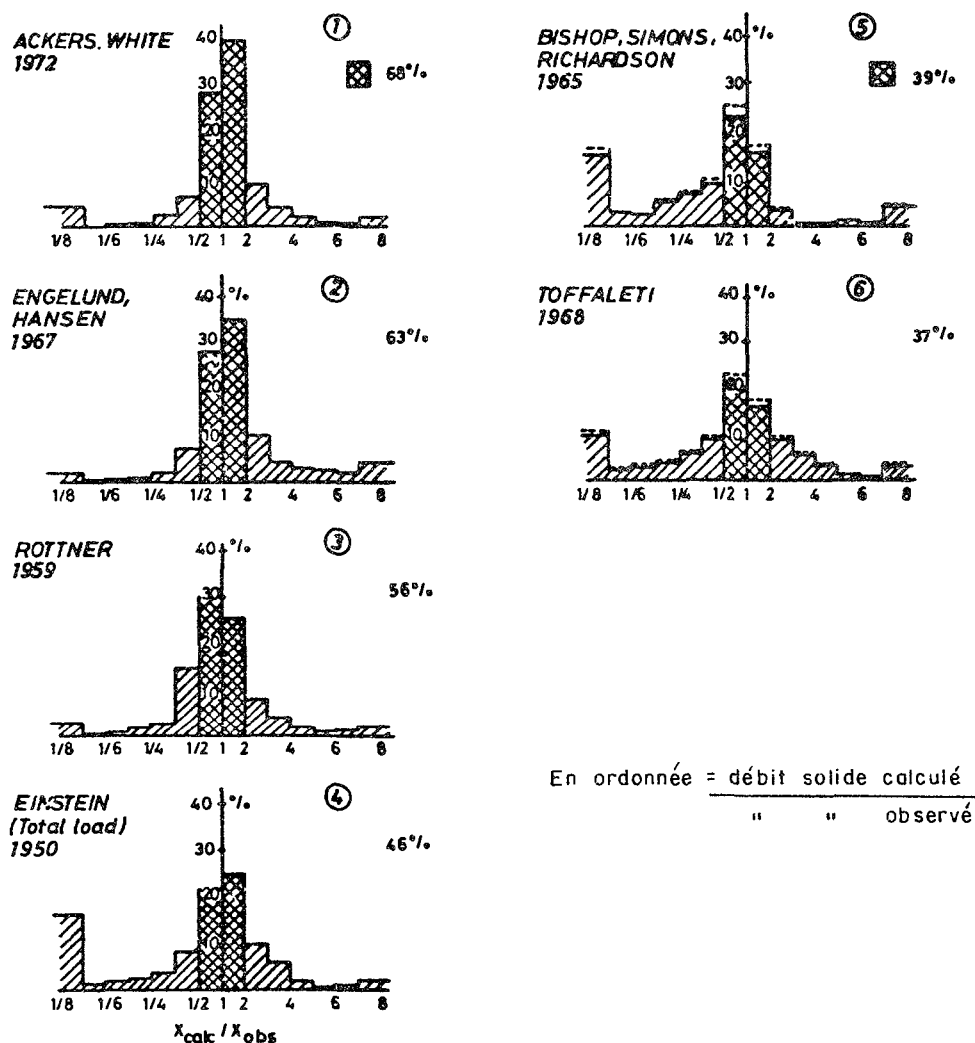
Les deux formules les plus représentatives sont donc celles proposées par Ackers-White et Engelund-Hansen. Cette dernière, présentée ci-après, est d'un emploi relativement aisé bien que nécessitant l'estimation du coefficient de rugosité de fond  $K_{sf}$  de Manning-Strickler :

$$q_s = 0.08 (g (s-1))^{1/2} \cdot d^{3/2} \cdot A^{5/2} \cdot \frac{C^2}{g}, \text{ en m}^3/\text{s/m}$$

avec

$$C = K_{sf} \cdot H^{1/6} \text{ et } d \text{ en mètre.}$$

Rappelons que ces formules de débit solide total "non influencé" ne tiennent pas compte des apports en éléments fins dus au ruissellement sur le bassin amont (wash-load), car elles ne s'appliquent qu'au transport de sédiments présents dans le lit de la rivière, en régime naturel uniforme et permanent.



d'après ACKERS (réf. 11) cité dans réf. 10

**Fig. 2 COMPARAISON DES FORMULES DE TRANSPORT SOLIDE TOTAL**

### 3.3.2. Transport par charriage

M. RAMETTE (10) préconise l'emploi du modèle de Meyer-Peter/Müller pour l'évaluation du charriage de fond, dans le cas où le transport en suspension est négligeable, pour les valeurs suivantes des paramètres d et A :

$$\begin{array}{ll} d > 5 \text{ mm} & \text{si } A \leq 0.3 \\ 0.5 < d < 5 \text{ mm} & \text{si } A < 0.2 \quad (\text{modèle M.P.M. non valable si } d < 0.5 \text{ mm}) \end{array}$$

Le modèle M.P.M. s'écrit (10), pour un matériau sableux de densité  $s = 2.6$  :

$$q_s \simeq 40.5 \quad d^{3/2} [\alpha A - A_c]^{3/2} \quad \text{en m}^3/\text{s/m}$$

avec d en mètres,  $A_c$  = coefficient de début d'entraînement du matériau et  $\alpha$  = coefficient minorateur fonction des coefficients de rugosité et de la fraction de débit qui participe au charriage.

L'autre modèle connu, celui d'Einstein-Brown, établi à l'origine pour des sédiments où  $d > 0.3$  mm, peut s'appliquer pour l'estimation du charriage avec début de suspension des sédiments de fond.

### 3.3.3. Transport des sédiments en suspension

Les modèles mathématiques ou semi-empiriques qui permettent d'estimer les transports en suspension peuvent être classés en trois groupes principaux : modèles intégraux, diffusifs et différentiels (12).

Les deux derniers groupes sont encore d'une utilisation délicate, notamment pour la phase d'étalonnage.

Dans le premier groupe de modèles, qui utilisent les paramètres globaux de l'écoulement, on trouve notamment des formules de type suivant :

$$\log C = \frac{V \cdot j^{0.57}}{W^{0.32}} \quad \text{SHEN-HUNG (1971)}$$

$$\log C = \alpha + \beta \log (V_j - V_j \text{ CRIT}) \quad \text{YANG (1972)}$$

ou plus simplement :

$$\log C = \log a + b \log Q \quad \text{QUELENNEC-KRUK (1975)}$$

a et b pouvant prendre des valeurs différentes dans une section donnée, selon que l'on trouve en crue ou en décrue (13) - voir fig.3, avec, dans la section considérée :

j = pente moyenne de l'écoulement  
C = concentration moyenne des sédiments en suspension  
V = vitesse moyenne du courant  
W = vitesse moyenne de chute des sédiments (suspension)  
Q = débit moyen instantané.

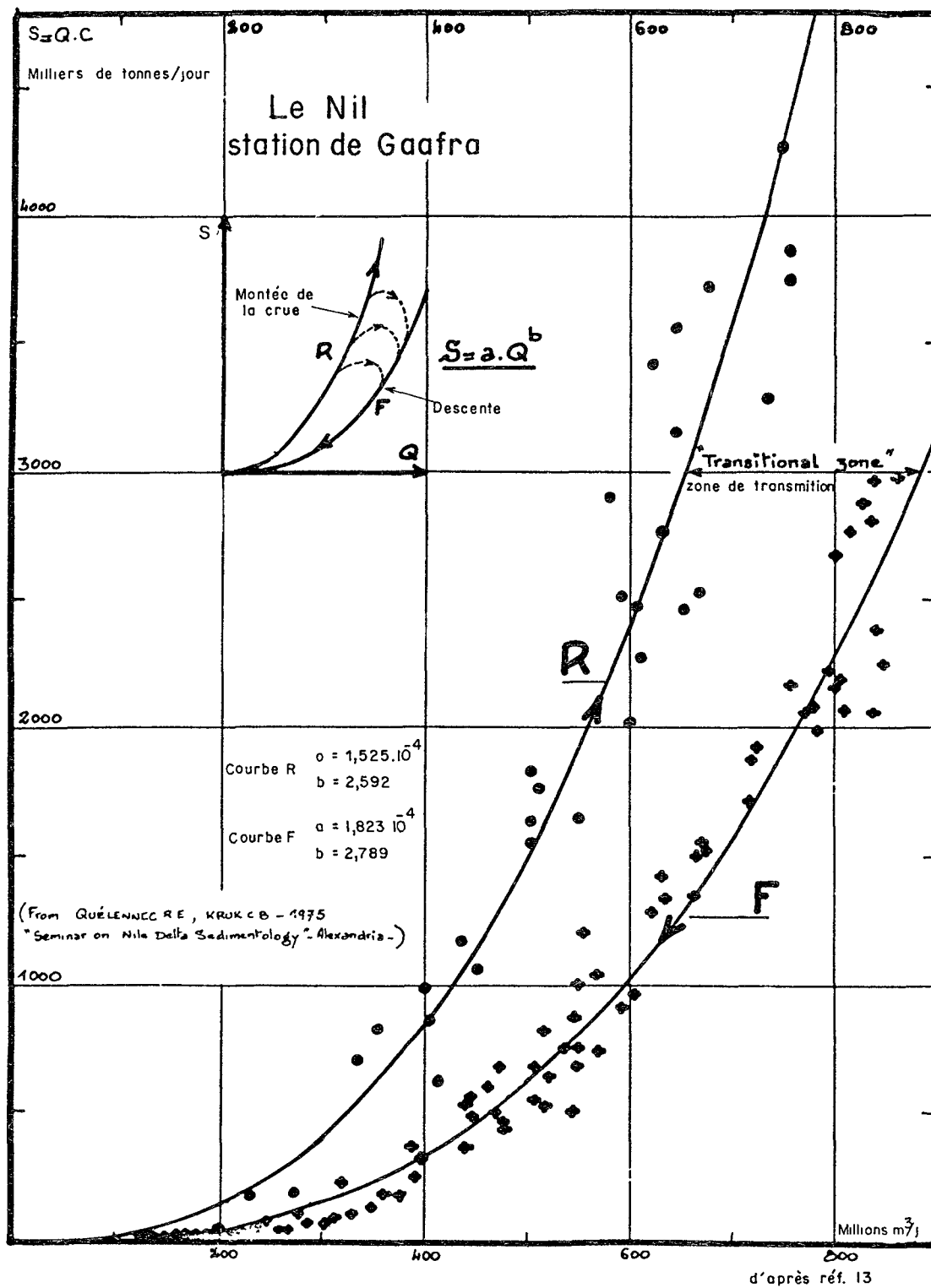


Fig. 3 MODELE D'EVALUATION DES TRANSPORTS SOLIDES EN SUSPENSION (S) A PARTIR DES DEBITS LIQUIDES JOURNALIERS

Ces modèles, simples dans leur formulation, nécessitent cependant une bonne connaissance des caractéristiques de l'écoulement, ainsi que l'obtention de nombreuses données de mesures in situ, pour l'estimation de la valeur des paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a$ ,  $b$ , lesquels varient d'une rivière à l'autre, ainsi que d'amont en aval sur une rivière donnée.

### 3.4. Importance des phénomènes exceptionnels dans les transports solides

Nous avons vu précédemment qu'il existe un certain nombre de modèles empiriques et mathématiques qui permettent, après obtention ou calage de certains paramètres, l'estimation de l'érosion spécifique d'un bassin versant, ainsi que l'évaluation des transports solides (suspension et charriage) pour des conditions données de débit et un régime d'écoulement uniforme et permanent.

Un tel arsenal hétérogène de formules et de modèles mis à la disposition de l'ingénieur ne signifie nullement que notre connaissance des phénomènes hydro-sédimentologiques soit suffisante et que l'on puisse réduire notre effort pour l'acquisition de données de terrain sur les transports solides. La pratique de ces modèles montre, au contraire, que cet effort est à intensifier afin de pouvoir, notamment, améliorer la généralisation de certaines formules mises au point à partir de données issues de sites particuliers, et appréhender les valeurs numériques des transports solides pour les périodes d'érosion et transports solides intenses : violents orages et fortes crues.

On sait, en effet, que c'est durant ces courtes périodes de forte activité érosive et de transport, que se produit l'essentiel de l'érosion sur les versants (déstabilisation, phénomènes de synergie) et du transport solide dans les réseaux hydrographiques aval, ce qui occasionne un déséquilibre morphologique de ces réseaux.

On a pu évaluer dans certains bassins de la Californie (U.S.A.) que des crues violentes de quelques heures pouvaient évacuer 10.000 à 40.000t/km<sup>2</sup> de sédiments, ce qui correspond à 5-10 fois l'érosion spécifique moyenne annuelle sur ces bassins.

On sait aussi que sur la Durance (France), les concentrations de sédiments en suspension, supérieures à 1 g/l, ne sont observées en moyenne que durant 11 jours/an, alors que ces concentrations sont inférieures à 0,1 g/l pendant près de 270 jours/an.

Sur la rivière la Tet, dans les Pyrénées-Orientales (France), la seule crue d'octobre 1940, de période de retour 200 à 300 ans, aurait transporté environ 20 millions de tonnes de sédiments, soit 30 fois plus que le débit solide moyen annuel. Durant cette crue, les concentrations de sédiments en suspension sur une rivière voisine, la Tech, auraient atteint plus de 100 g/l.

De telles concentrations sont atteintes en période de crues, sur nombre de petites rivières du Sud-Est de la France, aux bassins versants amont particulièrement érodables : on a pu observer des concentrations de 150 g/l sur l'Isère amont et de 90 g/l sur le Roubion, affluent du Rhône.

Sur le Fleuve Jaune, en Chine, dont le bassin versant de 752.000 km<sup>2</sup> évacue en année moyenne 1,6 milliard de tonnes de sédiments, dont 50 à 90 % durant 10 jours de crue, on observe des concentrations moyennes annuelles de 310 g/l pour des bassins loessiques de 32.00 km<sup>2</sup>, avec des concentrations maximales sur de petits bassins du même type de 1.600 g/l....!

On conçoit donc l'intérêt des campagnes de mesures in situ de l'érosion et des transports solides durant les événements climatiques et hydrologiques exceptionnels. Ces campagnes de terrain, très délicates, ne peuvent être réalisées que par des équipes spécialisées. La mise en oeuvre des techniques de mesure pour ces campagnes sort du cadre du présent exposé.

#### 4. CONCLUSIONS

Dans les chapîtres précédents ont été résumés les aspects fondamentaux des problèmes d'identification et d'évaluation des processus naturels d'érosion des versants et de transport solide dans les réseaux hydrographiques.

Les problèmes liés aux aspects techniques et socio-économiques des interactions entre les divers secteurs d'activité humaine et les processus sédimentaires sont trop nombreux et complexes pour pouvoir être abordés dans cet exposé. Aux lecteurs intéressés par ces problèmes, nous suggérons la lecture des rapports généraux présentés au Séminaire de Propriano (14), organisé par le BRGM, sur la "gestion régionale des sédiments". On y trouve notamment, dans le rapport de synthèse générale présenté par l'auteur, des propositions pour la mise en oeuvre d'une politique de gestion régionale des sédiments portant sur les domaines suivants :

- scientifique,
- technique,
- réglementaire,
- économique,
- organisation des moyens de gestion.

Une telle politique a comme objectifs principaux :

- la lutte contre l'érosion diffuse et concentrée dans les bassins versants et les littoraux,
- la préservation de l'équilibre des milieux aquatiques,
- la limitation des impacts des ouvrages et aménagements sur l'environnement et l'optimisation de leur fonctionnement,
- l'aide à la concertation et à l'arbitrage entre les utilisateurs de la ressource : sous-sol, sol et eaux intérieurs et marins.

Une telle politique apparaît comme étant le complément indispensable à celles qui se mettent progressivement en place dans les différents pays, pour la gestion de l'eau.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

1. LÖYE-PILOT (M.D.), 1981 : Transports solides - Erosion chimique et mécanique - Revue des données récentes - C.R. du séminaire de Propriano sur la "gestion régionale des sédiments", documents du BRGM, n° 30
2. GARRELS (R.M.) et MACKENZIE (F.T.), 1971 : Evolution of sedimentary rocks - Norton and Co, New York
3. VILLAIN (J.), 1981 : Sur le rôle des structures géologiques dans les glissements de terrain, Bulletin liaison du Labo. des Ponts-et-Chaussées, janvier 1981
4. QUÉLENNEC (R.E.) et ROUIRE (J.), 1981 : Les bassins du Réal et du Tuébi (Alpes-Maritimes) - Etude des problèmes d'érosion et schémas d'intervention R.T.M., rap. BRGM
5. MORTON (D.M.) et CAMPBELL (R.H.), 1974 : Spring mudflows at Wrightwood, Southern California - Qu. Jl. Eng. geol., vol 7
6. PIEST (R.F.), BRADFORD (J.M.), WYATT (G.M.), 1975 : Soil erosion and sediment transport from gullies. Journal of hydraulics division ASCE, vol 101, HY1, january
7. WISCHMEIER (W.H.), SMITH (D.D.), 1960 : An universal soil loss estimating equation to guide conservation farm planning - 7th Intern. Congress Soil Sciences, 1, p 418-425
8. WILLIAMS (J.R.), 1975 : Sediment routing for agricultural watersheds - Water resources bulletin, AWRA, vol 11, n° 5
9. BIROT (P.), 1981 : Les processus d'érosion à la surface des continents - Edition Masson, Paris
10. RAMETTE (M), 1981 : Guide d'hydraulique fluviale - Rapport EDF/LNH, avril
11. ACKERS, 1980 : Use of sediment transport concepts in stable channel designs. International workshop on alluvial river problems, Roorkee, India, march
12. MILISIC (V), 1980 : Modèles mathématiques de transport solide en suspension - Communication du séminaire de Propriano sur "la gestion régionale des sédiments", document du BRGM, Orléans, n° 30
13. QUÉLENNEC (R.E.), KRUK (C.B.), 1975 : The Nile suspended load and its importance for the Nile delta morphology. Seminar on Nile delta sedimentology, UNESCO project EGY/73/063, Alexandria, Egypt
14. Collectif : La gestion régionale des sédiments. Rapports généraux présentés au séminaire national de Propriano (mai 1981) - Bulletin du BRGM, section III, n° 1, 1981

## HYDRODYNAMIQUE DES SEDIMENTS TRES FINS

C. MIGNIOT

Laboratoire central d'hydraulique de France,  
Maisons-Alfort, France

### Abstract--Résumé

#### HYDRODYNAMICS OF VERY FINE SEDIMENTS

Most of the pollutants discharged in solution or in suspension into rivers or estuaries may become attached to the very fine sediments dispersed in the waters and may be entrained by them over long distances, becoming concentrated in preferential sectors and thereby creating situations which may be highly detrimental to the environment. In this paper the author considers the behaviour of very fine sediments in their aquatic environment, together with the problems of flaking, rate of flake fall, settling and consolidation of deposits, rigidity and viscosity of mixtures at the different settling stages, equilibrium slope for underwater and above-water deposits, and conditions for renewed uptake and transport by currents, and disturbances in the estuaries. A number of diagrams illustrate this review, which is treated at greater length in the work: "The practice of soils and foundations", published by Moniteur Press, Paris (1981).

#### HYDRODYNAMIQUE DES SEDIMENTS TRES FINS

La plupart des polluants rejetés en solution et en suspension, dans les fleuves ou les estuaires, peuvent se fixer sur les sédiments très fins dispersés dans les eaux, être entraînés par eux sur de grandes distances et venir se concentrer dans des secteurs privilégiés apportant des nuisances qui peuvent être très préjudiciables à l'environnement. Dans cet exposé, l'auteur examine le comportement des sédiments très fins dans leur milieu aqueux avec les problèmes de floculation, vitesse de chute des flocons, tassement et consolidation des dépôts, rigidité et viscosité des mixtures à leurs différents stades de tassement, pente d'équilibre des dépôts immergés ou émergés, conditions de reprise et de transport par les courants et remaniements dans les estuaires. De nombreux croquis illustrent cet exposé synthétique dont un développement plus important est donné dans l'ouvrage "La pratique des sols et fondations" publié par les éditions du MONITEUR - Paris 1981.

La plupart des polluants rejetés en solution ou en suspension dans les rivières, que ce soit des polluants chimiques, organiques, bactériens ou radioactifs, peuvent se fixer sur les sédiments très fins dispersés dans les eaux, être entraînés avec eux sur de grandes distances et venir se déposer dans des secteurs privilégiés.

Il pourra donc exister des zones de concentration en polluants, préjudiciables à un équilibre de l'environnement, et dont il faut évaluer l'importance.



Les conditions de fixation de ces polluants sur les particules fines dépendront de la nature minéralogique de ces particules et du milieu aqueux et, dans certains cas, la fixation des polluants ne pourra être que provisoire les sels chimiques ou les bactéries repassant dans le milieu aqueux avec une augmentation locale de la contamination des eaux.

Dans cet exposé, nous ne parlerons pas du processus de fixation des polluants sur les sédiments, des spécialistes beaucoup plus compétents devant développer ce problème, mais essaierons de définir les différents comportements des sédiments fins dans les eaux, c'est à dire "L'HYDRODYNAMIQUE DES SEDIMENTS PELITIQUES" du type limons, boues, argiles ou vases.

Nous examinerons successivement :

- la diversité des sédiments très fins,
- leur comportement en eau calme : vitesse de chute, floculation,
- leur tassement sur les fonds et leur consolidation,
- la pente d'équilibre des dépôts immergés et émergés,
- leur transport sous l'action des courants,
- leur comportement dans les estuaires.

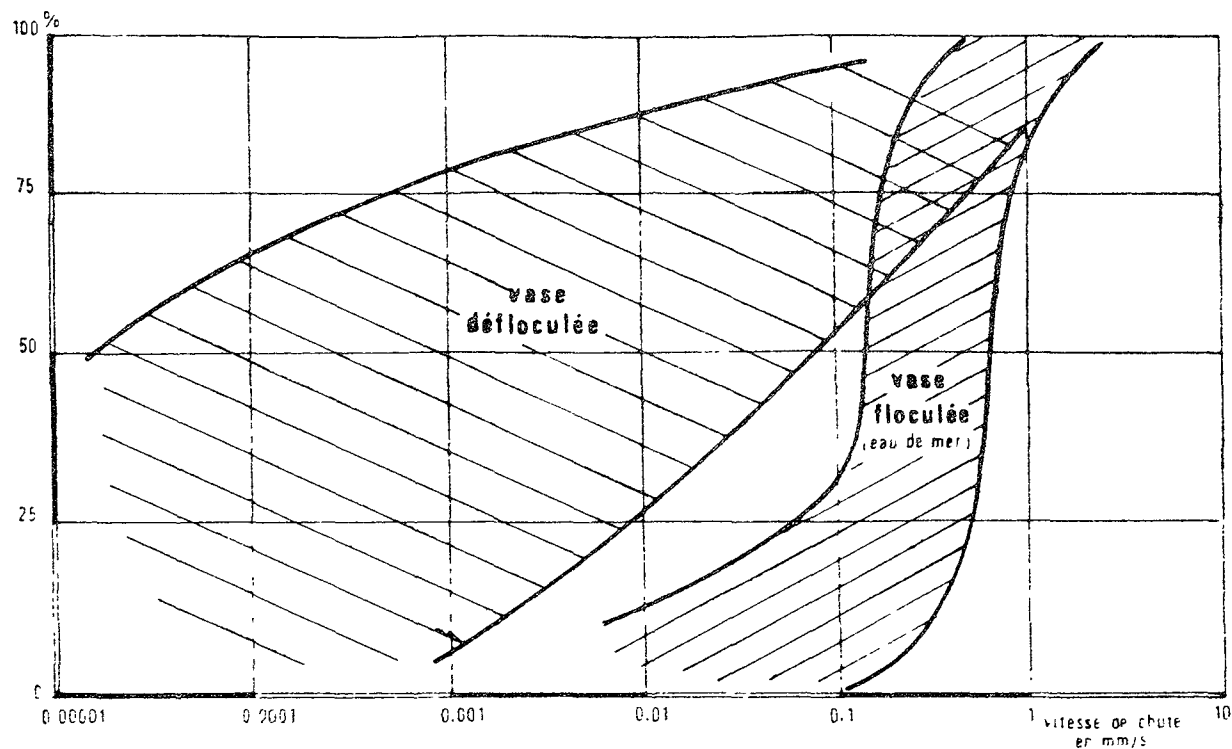


Figure 1. Vitesse de chute des particules élémentaires et floculées

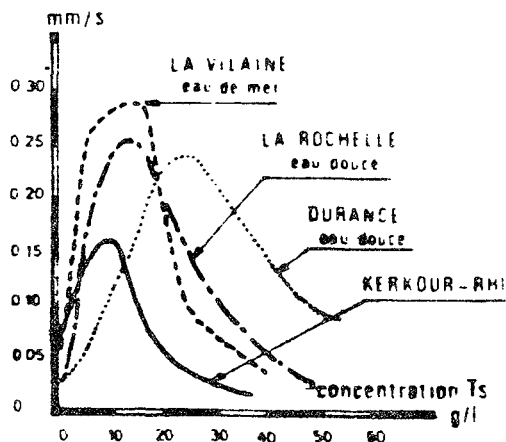


Figure 2. Influence de la concentration en vase sur la vitesse de chute

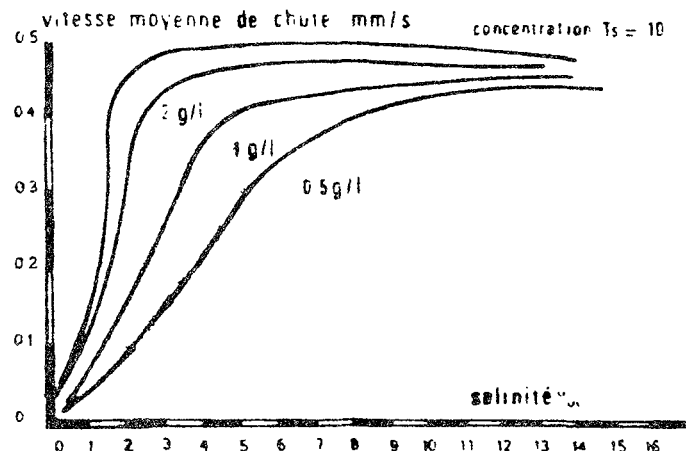


Figure 3. Influence de la salinité sur la vitesse de chute des vases

Dans les conclusions, nous indiquerons quelques moyens d'études possibles de ces mouvements sédimentaires à l'aide de recherches en canal ou à l'aide de modèles physiques et mathématiques qui permettent de définir avec une bonne précision les différents facteurs hydrauliques qui sont à prendre en considération dans les phénomènes de diffusion, transport et dépôt des sédiments péloïtiques et des polluants qui leur sont associés.

## 1 - DIVERSITE DES SEDIMENTS FINS, FLOCCULATION ET VITESSE DE CHUTE

De tels matériaux ont des structures extrêmement différentes et forment avec le milieu aqueux des complexes sols-eaux essentiellement variables dans le temps. Les particules qui les composent peuvent renfermer des argiles de différentes natures, des poudres de quartz et de feldspaths, des matières organiques, des oxydes et des sulfures.

Toutes ces particules ont des dimensions très petites variant de quelques dixièmes ou centièmes de microns à quelques dizaines de microns et tomberaient dans une eau calme avec une vitesse de chute très faible de 1 micromillimètre par seconde par exemple.

Dispersées dans les eaux marines ou certaines eaux fluviales, ces mêmes particules auront tendance à flocculer, c'est à dire à se prendre en agrégats plus ou moins volumineux et à tomber en eau calme avec des vitesses 100 à 1000 fois supérieures à celles de leurs particules élémentaires. (Figure 1).

L'influence de la concentration en particules solides dans les eaux, des sels dissous, de la température agira sur cette flocculation permettant d'atteindre des vitesses de chute en eau

calme comprises entre 0,2 et 0,6 mm/s. Il suffira d'une salinité de 3 ‰ pour que la floculation soit presque totale et que la concentration en particules solides atteigne 10 à 15 g/l pour que les vitesses de chute des flocons atteignent un maximum. En milieu légèrement turbulent (vitesse inférieure à 0,40 m/s) une macrofloculation pourra se produire, exactement comme dans un décanteur industriel, et la vitesse de chute des flocons pourra atteindre 1 à 1,5 mm/s permettant aux sédiments de se décanter dans les estuaires au moment des étales de marée (Figures 2 et 3).

Précisons que des recherches minutieuses effectuées en laboratoire ont montré qu'il était possible de modifier ces phénomènes de floculation et de vitesses de chute en agissant sur le milieu aqueux à l'aide de sels chimiques - et notamment avec des doses de pyrophosphates de sodium - et d'obtenir des suspensions qui se comporteront en modèle réduit en respectant les lois de similitude des vitesses de chute des flocons naturels.

## 2 - TASSEMENT DES VASES

Déposées sur les fonds, ces vases floculées devront subir un tassement et perdre progressivement une partie de leur eau interstitielle (Figure 4) ; chaque type de vase ayant une loi de tassement qui lui est propre, la concentration moyenne du culot variant comme le logarithme du temps :

$$Ts \text{ (g/l)} = \alpha \log t + \beta$$

$\alpha$  étant un facteur qui dépend plus spécialement de la nature des particules solides et  $\beta$  du milieu aqueux.

De même, il existera dans les dépôts, un gradient de concentration entre la surface et le fond qui, dans le cas le plus général, répondra à l'expression:

$$Ts \text{ (H)} = Ts \text{ (s)} + n \log H$$

La dimension des particules, le milieu aqueux, les surpressions modifieront cet état de tassement et l'on constatera par exemple qu'un limon atteint une concentration de 1000 g/l après quelques heures de tassement alors qu'une vase d'estuaire varie entre 300 et 350 g/l après plusieurs jours et ne dépasse pas 100 à 150 g/l en surface au cours des premières heures de dépôt (Figure 5).

En modèle réduit, toujours en agissant par des sels appropriés sur le milieu aqueux, on pourra obtenir des dépôts ayant des concentrations beaucoup plus faibles variant entre 30 et 50 g/l permettant, par conséquent, de représenter facilement la reprise sous les actions hydrodynamiques.

### 3 - CONSOLIDATION DES DEPOTS - RIGIDITE ET VISCOSITE

La seule connaissance de la concentration des dépôts n'est pas suffisante pour caractériser son comportement mécanique c'est à dire sa fluidité, sa plasticité ou son état solide. En faisant appel à des mesures rhéologiques, il est possible d'apporter de nombreuses précisions dans ce domaine tant en définissant la rigidité des dépôts que la viscosité des suspensions. Des lois ont pu être définies permettant de rattacher la rigidité et la viscosité à la concentration des vases. Ces lois sont de la forme (Figure 6) :

$$\tau_Y = k T_S^4 \dot{a}^5$$

On retrouve d'ailleurs des lois analogues en mesurant la cohésion des dépôts mais avec une valeur différente du coefficient K qui peut atteindre des valeurs 5 à 7 fois plus fortes.

Ici encore, le fait de pouvoir en modèle réduit obtenir des dépôts beaucoup moins concentrés qu'en nature, permet de maintenir des valeurs de rigidité plus faibles et de se rapprocher des échelles de similitude applicables aux rigidités et aux cohésions des dépôts.

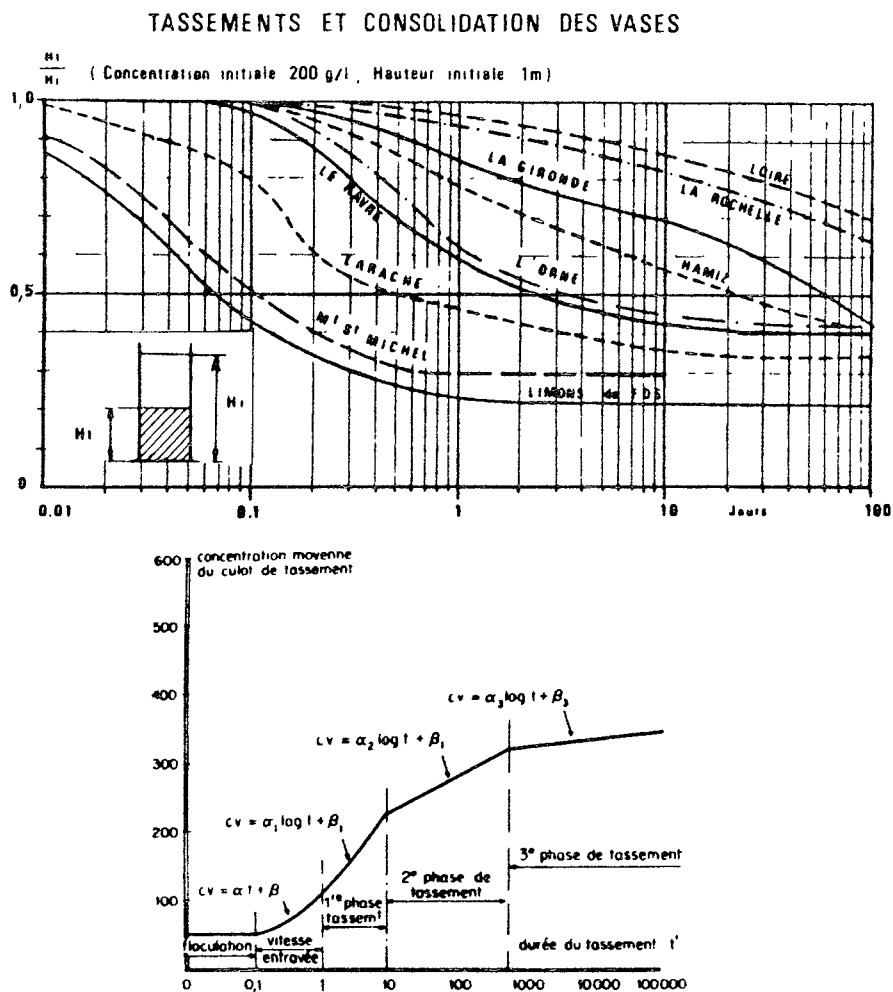


Figure 4. Courbes de tassement des vases

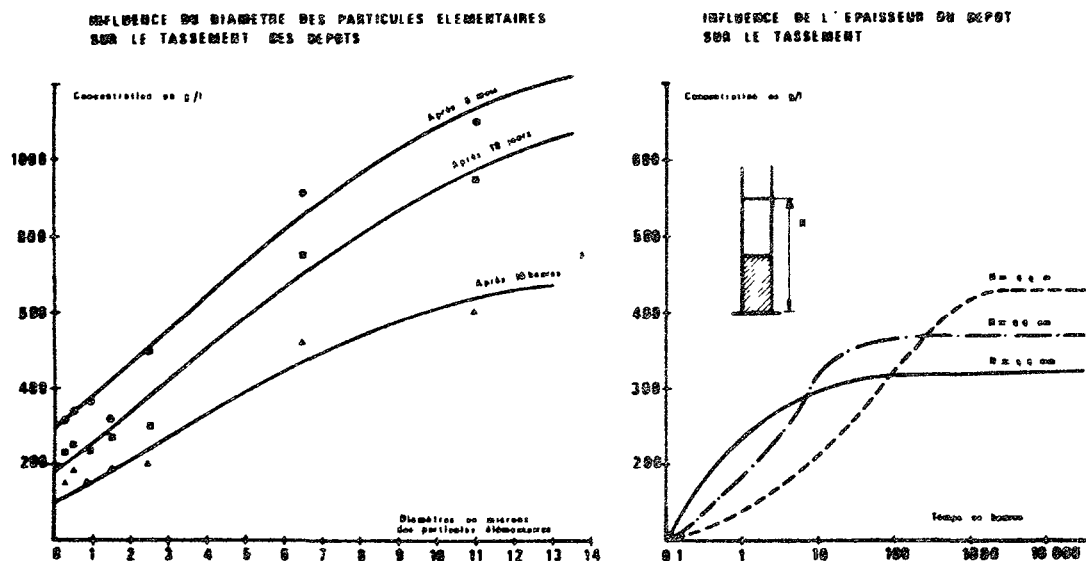


Figure 5. Variation de la concentration en fonction des caractéristiques des matériaux et des conditions de dépôt

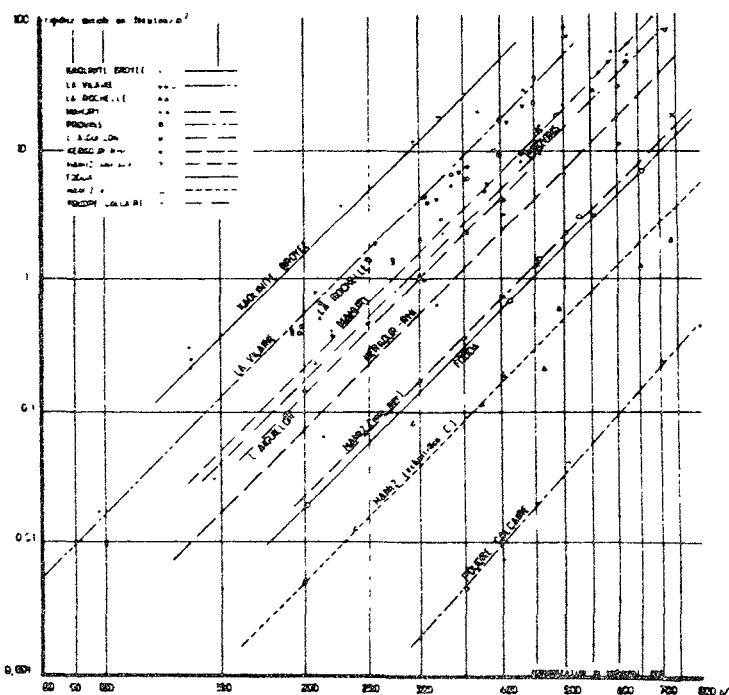


Figure 6 Variation de la rigidité en fonction de la concentration

#### 4 - PENTES DES DEPOTS - COURANTS DE TURBIDITE

Cette variation de la rigidité et de la cohésion des dépôts des vases en fonction de leur concentration en particules solides se retrouvera dans les pentes d'équilibre des dépôts sous l'eau et hors d'eau. Pour des dépôts ayant atteint une rigidité supérieure à 20 N/m<sup>2</sup>, on constate que les talus de vases peuvent se tenir avec des pentes très fortes et que, s'il y a glissement,

les blocs de vases restent individualisés et ne se diluent pratiquement pas ; ils peuvent être roulés et former des galets de vase. Pour des rigidités plus faibles, des coulées boueuses peuvent apparaître avec des pentes très faibles. Enfin, pour des suspensions ayant des rigidités inférieures à 1 ou 2 N/m<sup>2</sup>, des courants de turbidité se forment pouvant transporter sur de longues distances les sédiments fins et remanier éventuellement des dépôts plus anciens (Figure 7).

D'une façon générale, la pente d'équilibre d'un talus de vases, en eau parfaitement calme, et pour des épaisseurs des dépôts d'une cinquantaine de centimètres, sera proportionnelle à la rigidité initiale et atteindra :

$$\text{tg } \alpha = 0,007 \gamma \text{ (N/m}^2\text{)} \quad (\text{vases immergées})$$

et  $\text{tg } \alpha' = 0,02 \gamma \text{ (N/m}^2\text{)} \quad (\text{vases émergées})$

## 5 - ACTION DES COURANTS SUR LES FONDS DE VASES - TRANSPORT DANS LES RIVIERES

### a) Vitesse critique d'érosion

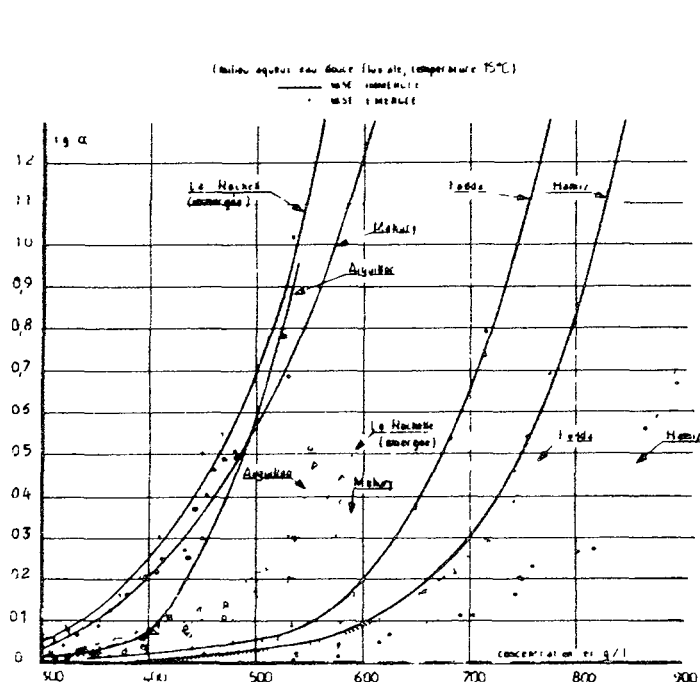
Cette influence de la rigidité des dépôts se retrouvera dans le comportement des vases sous l'action des courants et l'on remarquera pour les vases fluides, l'apparition d'ondes d'interfaces entre le fluide sain et la suspension à partir d'une certaine vitesse du courant. Lorsque l'on augmentera cette vitesse, les sédiments commenceront à subir une remise en suspension puis, gagneront progressivement toute la hauteur de l'écoulement. Sur des vases plastiques, on constatera au contraire une plus grande résistance à l'érosion avec apparition de figures d'étiement alors que sur des vases ayant atteint une forte rigidité, il faudra des vitesses très grandes pour provoquer localement la création d'une fosse d'érosion qui prend naissance le plus souvent à partir d'une discontinuité dans les fonds.

Pour une très grande diversité de vases et de complexes solseau, on retrouve une grande variété des courbes donnant la vitesse critique d'érosion en fonction de la concentration des dépôts. Par contre, si l'on représente la variation de la vitesse critique d'érosion en fonction de la rigidité des dépôts, on constate que presque toutes les vases suivent la même loi du type (Figure 8).

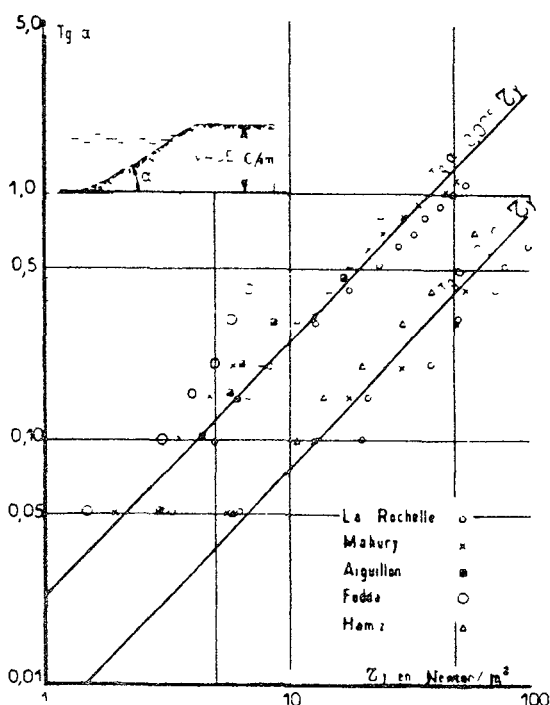
$$u^*c \text{ (m/s)} = 0,017 \gamma^{\frac{1}{4}} \quad \text{pour } \gamma < 1,5 \text{ N/m}^2$$

et  $u^*c \text{ (m/s)} = 0,014 \gamma^{\frac{1}{2}} \quad \text{pour } \gamma > 1,5 \text{ N/m}^2$

## PENTE DES DÉPÔTS



Variation de la pente des dépôts en fonction de la concentration



Variation de la pente des dépôts en fonction de la rigidité initiale

Figure 7

Dans ce cas précis, il sera encore possible, connaissant sur un modèle réduit la réduction des valeurs des vitesses de frottement, d'ajuster des valeurs de rigidité des dépôts pour rester en similitude de reprise des vases ayant un état de tassement déterminé.

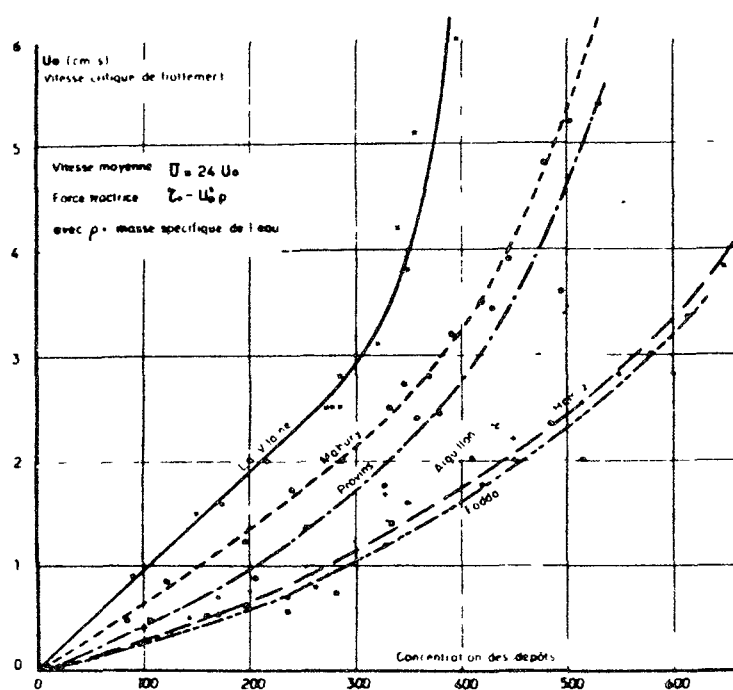
### b) Débit solide des vases transportées par un courant

En partant des équations de BINGHAM sur les dépôts de vases ayant une rigidité et une viscosité connues, nous avons pu, avec Monsieur Jean VALEMBOS, proposer des équations donnant le débit solide des vases en fonction du débit liquide d'une rivière, permettant ainsi de moduler le débit liquide d'un barrage susceptible de transporter jusqu'à la mer des vases rejetées dans la rivière :

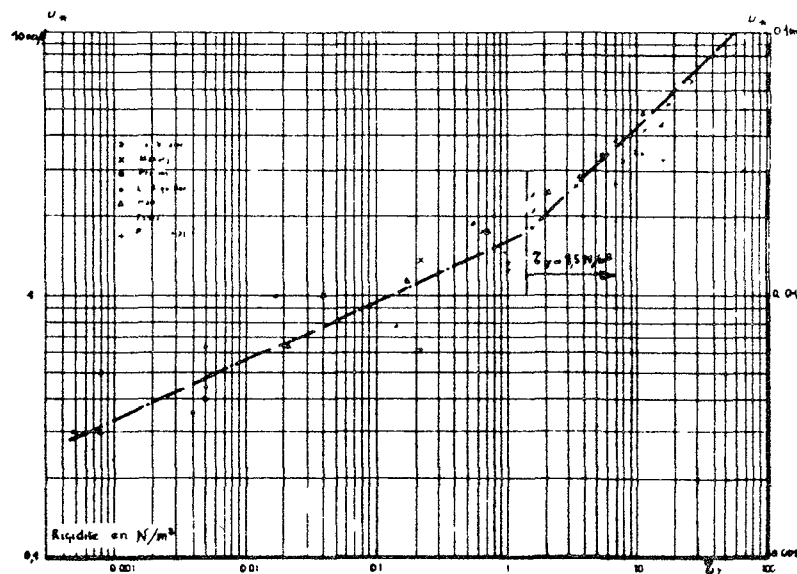
$$Q_{\min} = 500v \frac{1 + 0,5\alpha}{(1 - \alpha)^2}$$

avec 
$$\alpha = \frac{\tau_y}{\rho_m g h_0 i}$$

## VITESSE CRITIQUE D'EROSION



Influence de la concentration sur la vitesse critique de reprise



Relation entre la vitesse au frottement et la rigidité

Figure 8



Le dévasement du barrage du HAMIZ établi à partir de ces critères a montré que ces équations étaient valables et que l'on pouvait transporter sur de grandes distances des suspensions ayant une forte concentration en particules solides si la force tractrice exercée par les courants sur les fonds était suffisante.

Les mesures faites sur la Haute-Loire apportent des éléments complémentaires pour prévoir les conditions de diffusion, transport et dépôt des sédiments très fins au cours des travaux de dévasement du barrage de GRANGENT.

## 6 - COMPORTEMENT DES SEDIMENTS DANS LES ESTUAIRES

### A) Généralités

Zones de rencontre entre les eaux fluviales et les eaux marines, les estuaires sont des lieux d'échanges sédimentaires importants où les paramètres hydrauliques, sédimentologiques et biologiques interfèrent les uns sur les autres. Chaque interaction entraîne des répercussions en chaîne qu'il est nécessaire de prévoir afin de les guider et de les limiter.

Sur le plan sédimentaire, un estuaire va se comporter comme un réceptacle gigantesque alimenté suivant les cas par des apports de l'amont ou de l'aval, stockant provisoirement ces apports, les déplaçant localement et alternativement d'une vingtaine de kilomètres à chaque marée de vives-eaux où les soumettant à des remontées et à des descentes sur toute la longueur de l'estuaire en fonction du débit fluvial. En étiage, la masse sédimentaire sera remontée à l'amont de l'estuaire et en crue, elle redescendra progressivement vers l'aval une partie des matériaux pouvant être expulsée en mer si le débit fluvial est suffisamment important.

Les quantités de sédiments remaniés par les marées dans un estuaire sont considérables, les transports ayant lieu principalement en suspension et correspondant à des sédiments très fins (inférieurs à 40 microns). Si l'on fait le bilan de la quantité totale de sédiments qui oscillent en suspension dans les eaux au cours d'une année complète dans les sections aval des estuaires, on arrive à des valeurs considérables. Par exemple, dans l'estuaire de la GIRONDE, au droit de ST CHRISTOLY, 450 millions de tonnes se déplacent alternativement en flot et en jusant au cours de l'année, représentant près d'un milliard de m<sup>3</sup> de vase déposée. Dans l'estuaire du GABON, à OWENDO, ce chiffre atteint 175 millions de t/an devant OWENDO ; il serait de 55 millions de t/an dans la LOIRE entre DONGES et PAIMBEUF et ne serait plus que de 2 à 5 millions de tonnes/an dans l'estuaire de l'AULNE.

# FACTEURS GEOMETRIQUES ET HYDRAULIQUES DANS UN ESTUAIRE

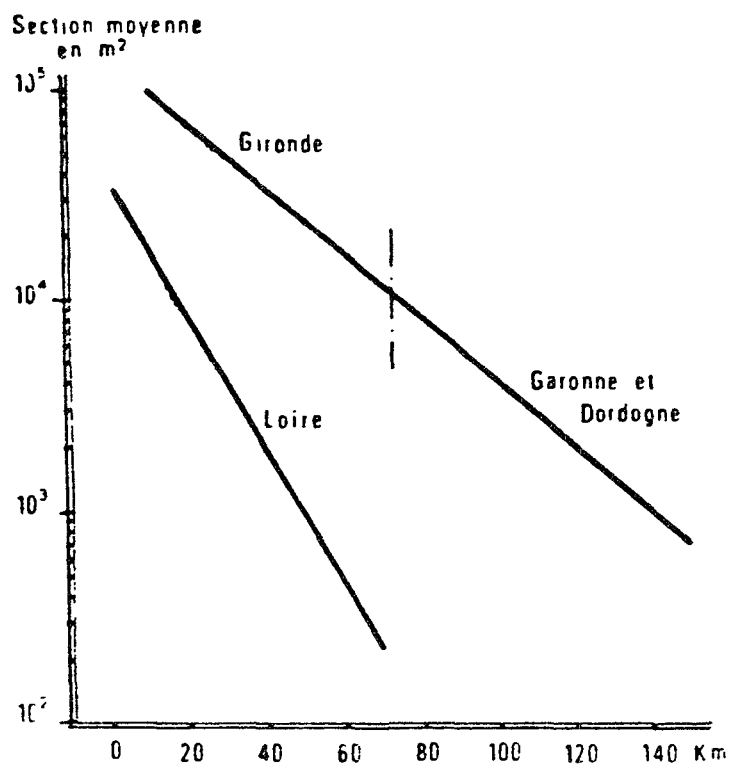


Figure 9. Variation des sections moyennes

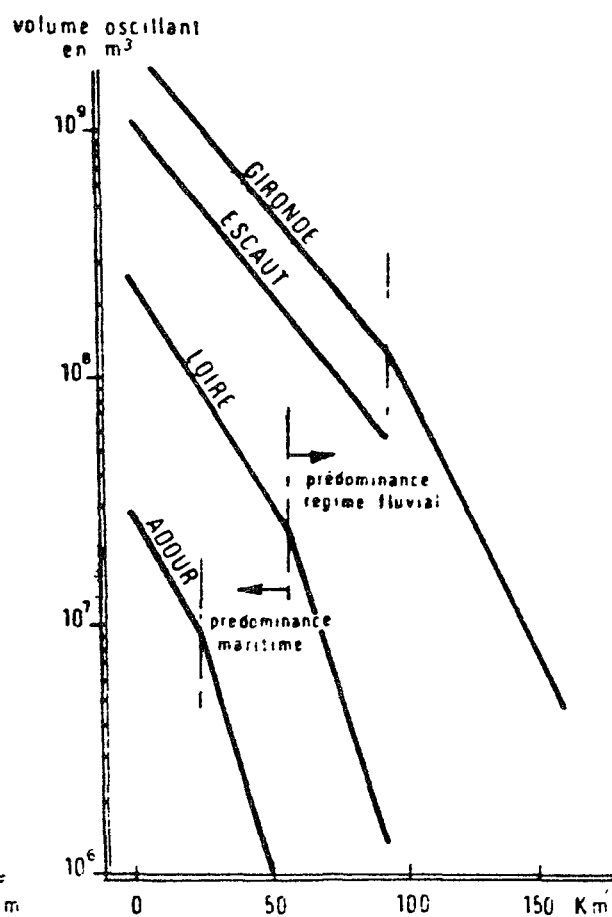


Figure 10. Variations des volumes d'eau oscillants

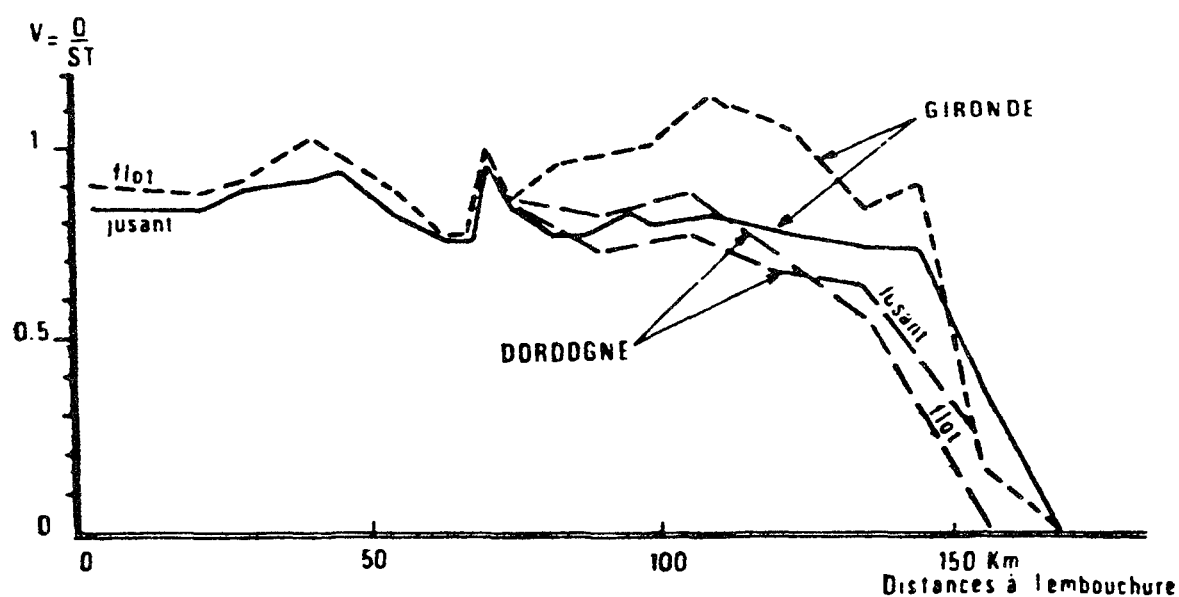


Figure 11. Vitesses moyennes d'écoulement dans l'estuaire de la Gironde

En fait, ces chiffres très importants indiquent les quantités de vases remaniées au cours de l'année et passant alternativement dans une section de l'estuaire. Par contre, le poids total de vases "disponibles" dans un estuaire sous forme de suspension ou de "crème de vase" est beaucoup plus faible et n'atteindrait que 4 à 6 millions de tonnes pour tout l'estuaire de la GIRONDE et 500.000 à 1 million de tonnes pour la LOIRE.

## B) Facteurs géométriques et hydrauliques

### a) Facteurs géométriques

Un estuaire "évolué" présente une loi de succession des largeurs et des sections correspondant à un équilibre dynamique entre les forces hydrauliques dues à la marée et les possibilités de transport par les courants (*Figure 9*).

La largeur  $L$  et la section  $S$  varient suivant une fonction exponentielle décroissante de la distance à la mer.

$$L_x = L_0 e^{-Kx}$$

avec  $L_0$  = Largeur à l'embouchure

$L_x$  = Largeur à  $x$  km de l'embouchure

$K$  = coefficient égal à 0,0265 en GIRONDE, à 0,163 pour la VILAINE...

$$S_x = S_0 e^{-Kx}$$

avec  $K = 0,0345$  si  $S_x$  est la section moyenne pour la GIRONDE.

### b) Marée - Volume oscillant - Débit fluvial

On retrouve la même loi pour les volumes d'eau oscillants tout le long de l'estuaire (*Figure 10*).

$$VEo_x = VEo e^{-Kx}$$

avec  $K$  (Vives-Eaux) = 0,031 en GIRONDE et ESCAUT,

0,065 en LOIRE et

0,202 dans la SEVRE NIORTAISE.

Les volumes oscillants à l'embouchure atteignent  $2,2 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  en GIRONDE,  $1,1 \cdot 10^9$  dans l'ESCAUT,  $0,25 \cdot 10^9$  en LOIRE,  $12 \cdot 10^6$  sur la SEVRE...

De même, on constate que pour la dynamique sédimentaire un estuaire pourra se "classer" suivant l'importance relative des volumes d'eau qui pénètrent à l'aval par la marée (VEo) et ceux qui arrivent par l'amont en crue. Ce rapport sera d'autant plus faible que les actions fluviales seront élevées :  $VEo/Vf = 12,2$  pour la GIRONDE ; 9,8 pour l'ESCAUT ; 2,2 pour la LOIRE ; 0,96 pour la SEVRE NIORTAISE ; 0,54 pour l'ADOUR et seulement 0,4 pour l'OUED SEBOU.

Précisons également que la marée se déformera au cours de sa propagation dans l'estuaire avec, en général, réduction de la durée du flot (donc accélération des vitesses de flot) et augmentation de la durée du jusant (étalement des courants sur une longue période) lorsque l'on passe de l'aval vers l'amont.

#### c) Vitesses dans un estuaire

Fait également très significatif dans un estuaire "évolué", le rapport entre le débit moyen (coef. 100) et la section moyenne d'écoulement est pratiquement constant dans toute la zone de marnage. Ce rapport correspond à une vitesse voisine de 0,85 et atteindrait 1,15 à 1,20 quel que soit l'estuaire considéré si l'on avait pris la valeur du débit maximum en VE par la section correspondante.

Si l'on modifie ce rapport par dragage, on aura automatiquement une sédimentation sauf si l'on réalise des ouvrages de calibrage (Figure 11).

#### d) Temps de propagation d'une crue

Notons également que la propagation d'une crue se fera d'autant moins rapidement que l'on se trouvera plus en aval de l'estuaire et que la section sera plus importante. A titre d'exemple, si le débit d'eau douce fluviale se répartissait sur toute la largeur de l'estuaire, la masse d'eau douce d'une crue de 1000 m<sup>3</sup>/s mettrait 10 jours pour arriver à PAUILLAC (situé à 50 km à l'aval de BORDEAUX) et 2 mois pour arriver à l'embouchure. En fait, les eaux douces prenant des chenaux préférentiels, les temps de parcours seront beaucoup plus courts (environ moitié).

### C) Intrusion saline - Vitesses résiduelles près du fond

#### a) Intrusion saline

En étiage, la limite supérieure de la remontée saline se situe en général à mi-distance de la remontée de la marée (45 km en LOIRE pour une remontée de la marée de 90 km ; 60 km dans l'ELBE pour 155 km ; 240 km dans le MISSISSIPPI pour 400 km).

## EVOLUTION DE LA SALINITE DANS UN ESTUAIRE

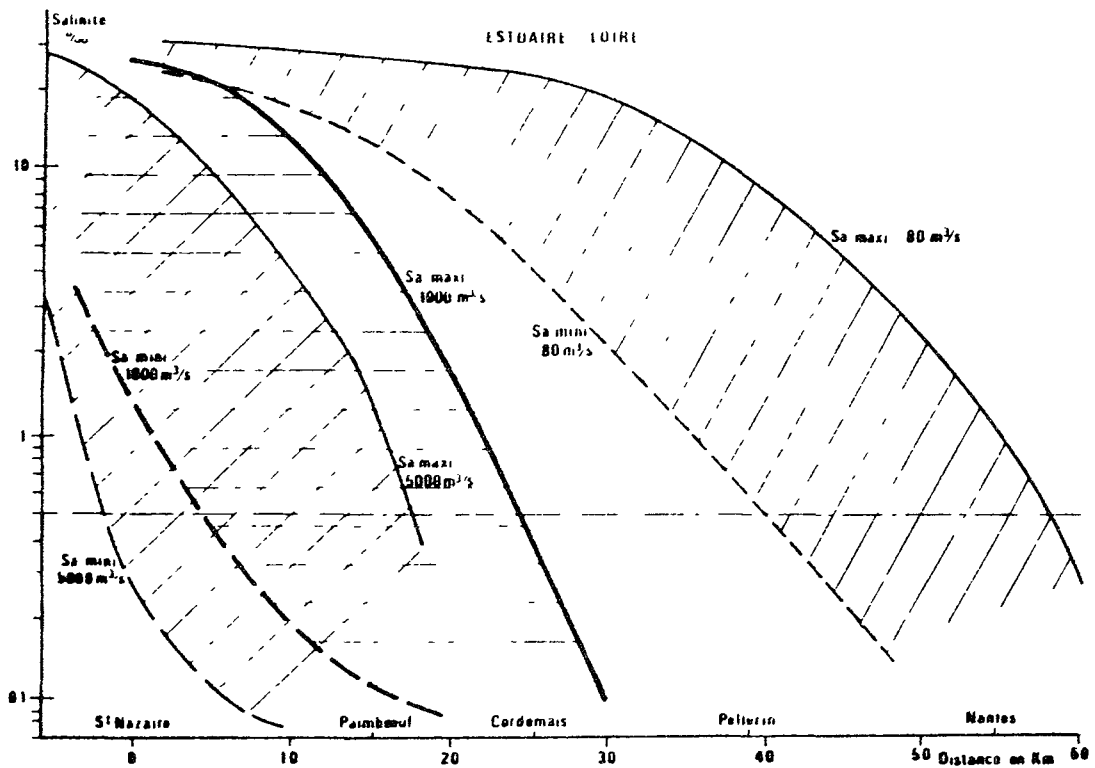
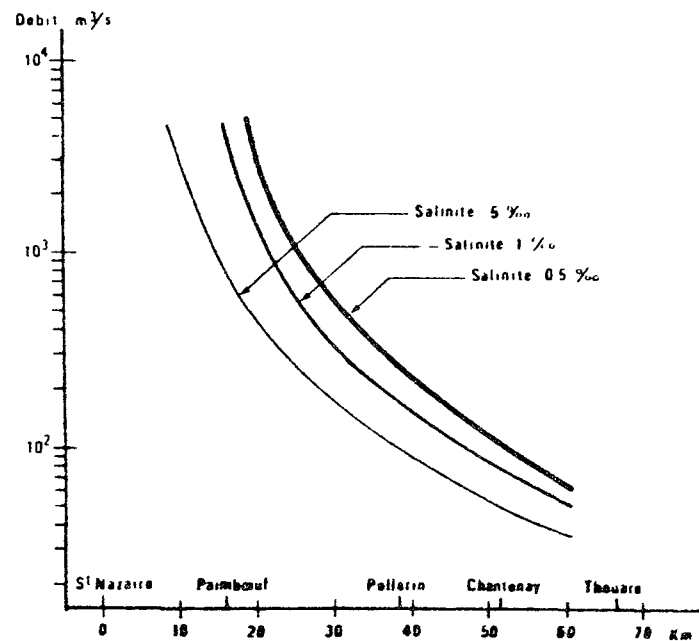


Figure 12<sup>a</sup> Répartition des salinités maximales et minimales dans l'estuaire de la Loire



Note Salinite en ‰ =  $1.80 \text{ Cl} \cdot 0.03$

Cl = Quantité de chlorure contenu dans 1 eau de mer

Figure 12<sup>b</sup> Limite du front salé en fonction du débit de la Loire

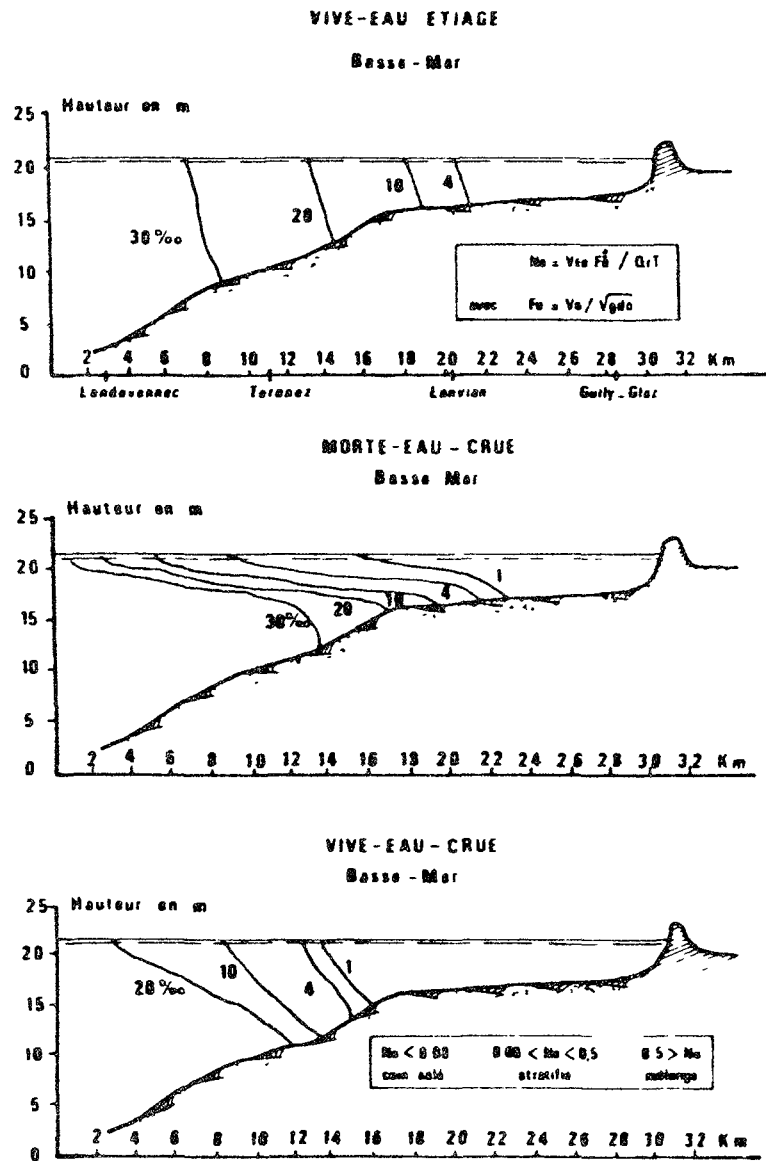


Figure 13. Répartition des isohalines dans l'estuaire de l'Aulne

Cette propagation de la salinité pourra se faire soit avec un coin salé, soit avec stratification, soit sous forme de mélange des eaux douces et salées sur toute la hauteur.

Le nombre d'estuaire  $Ne$  permet de caractériser les conditions de mélange entre les eaux douces et salées :

$$Ne = VEO Fo^2 / QfT$$

avec  $VEO$  = volume entrant dans l'estuaire en flot ;

$$Fo = Vo / \sqrt{g d o}$$

$Qf$  = débit de la rivière

$T$  = période de la marée

$Ne < 0,08$  coin salé

$0,08 < Ne < 0,5$  estuaire stratifié

$0,5 < Ne$  estuaire mélangé

Ne croît lorsque le coefficient de marée augmente et le débit fluvial diminue. Il s'ensuit que le mélange des eaux croît dans les mêmes rapports.

La remontée saline dans un estuaire dépendra du débit fluvial, et il suffira, en étiage, d'une faible variation du débit pour que le front de salinité se déplace sur plusieurs kilomètres.

La géométrie de l'estuaire, l'importance du "bassin de marée" situé en amont de l'estuaire, pourront modifier la position du front de salinité entraînant dans certains cas des préjudices appréciables pour les installations riveraines (*Figures 12 et 13*).

#### b) Vitesses résiduelles près du fond

La stratification entraînera dans un estuaire, une modification de la répartition des vitesses sur la verticale, les eaux douces apportées par le fleuve pouvant, s'il y a stratification, s'écouler en surface sur les eaux plus denses apportées par la mer.

En appelant l'écoulement en flot  $E_f$  et l'écoulement en jusant  $E_j$ , l'écoulement résiduel sera :  $E_j - E_f$  et la vitesse résiduelle  $V_r$  sera :

$$V_r = \frac{E_j - E_f}{T}$$

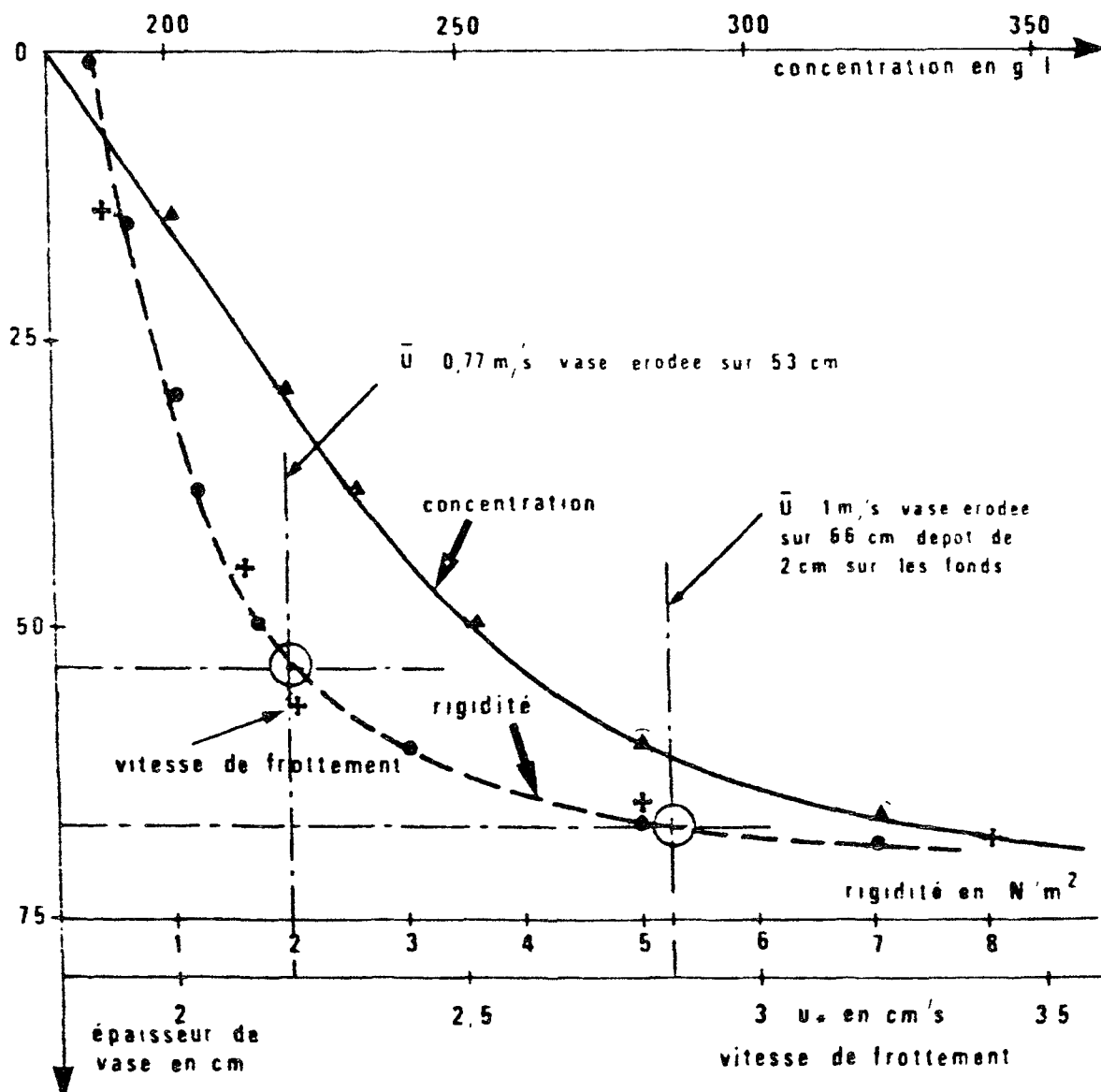
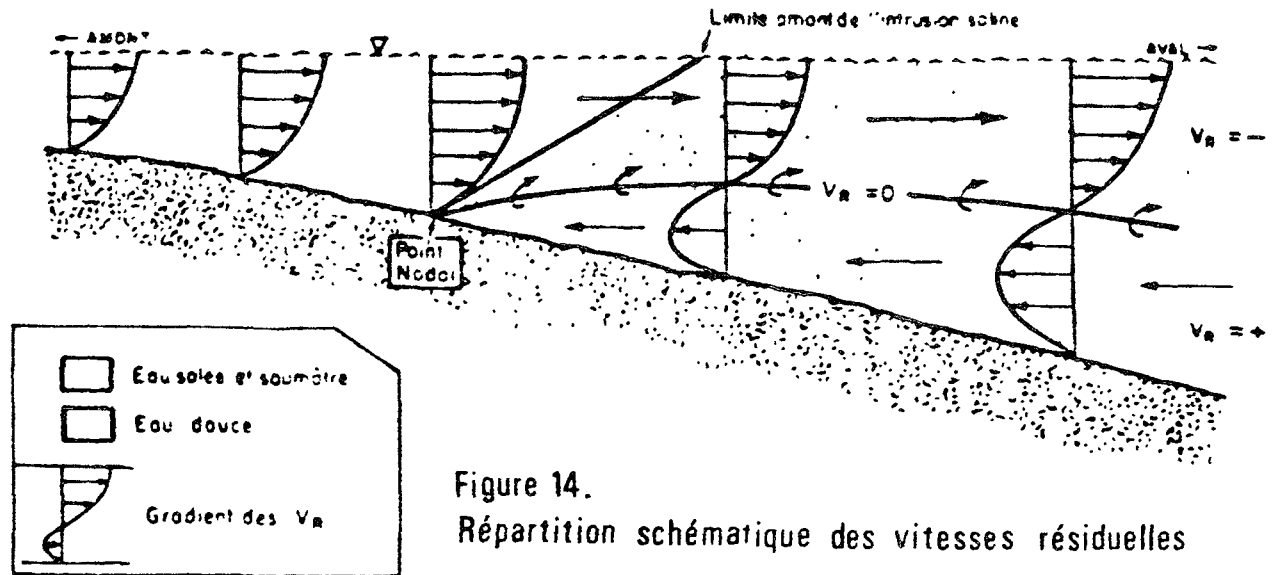
si  $T$  = durée du flot et du jusant.

En portant pour divers points de l'estuaire la courbe enveloppe des vitesses résiduelles sur la tranche d'eau, on peut matérialiser les gradients des vitesses résiduelles. Cette répartition des gradients des vitesses résiduelles varie en fonction du débit fluvial, de l'intrusion saline et de la turbidité (*Figure 14*).

La limite entre les vitesses résiduelles dirigées vers l'amont et celles dirigées vers l'aval caractérise un "point nodal" qui pourrait expliquer certaines accumulations sédimentaires dans l'estuaire.

Il ne faut pas cependant oublier que la dissymétrie dans les courbes de marée et dans les courbes de vitesse en résultant peut entraîner des variations des zones d'accumulations sédimentaires au moins aussi importantes que celles dues aux gradients de densité dans les eaux.

## MOUVEMENTS DES SEDIMENTS DANS LES ESTUAIRES





## D) Mouvements sédimentaires dans les estuaires

### a) Dépôt et reprise en mortes-eaux et vives-eaux

Sous l'action des courants de marée, qui subissent une fluctuation dans le temps entre les périodes d'étale et le maximum des vitesses, les vases vont pouvoir se déposer puis être remises en suspension dans un estuaire et se déplacer si les vitesses atteintes par les courants sont supérieures à la vitesse critique d'érosion.

En-dessous du coefficient 70 ou 60 des marées ( $V_m < 0,5$  m/s), les vases se déposent dans les estuaires et forment une couche fluide sur le fond (crème de vase) pouvant atteindre 0,5 à 2 m d'épaisseur et une longueur de 10 à 15 km (cas de la GIRONDE et de la LOIRE). La turbidité des eaux de surface devient très faible et l'on passe presque sans transition d'une eau peu chargée en vase (moins de 0,1 g/l) à des dépôts de 50 à 200g/l.

En coefficient croissant, la crème de vase sera remise partiellement en suspension lorsque les vitesses seront supérieures aux vitesses critiques d'érosion (coef. de marée supérieur à 70-80, vitesse moyenne supérieure à 0,70 m/s). La crème de vase disparaît - sauf la partie qui a subi une consolidation importante ou qui n'est pas soumise à des vitesses de frottement suffisantes. Les eaux seront alors très turbides et il existera un "bouchon vaseux" qui pourra se déplacer alternativement en flot et en jusant sur une distance d'une vingtaine de kilomètres.

Connaissant la courbe de consolidation des vases, pendant les marées de mortes-eaux (7 jours), la relation concentration-rigidité et la vitesse critique de frottement qui s'exerce sur les fonds, il sera possible - pour un point déterminé de l'estuaire - de prévoir le rythme théorique des dépôts de vases (Figure 15).

Notons que des mesures faites sur l'AULNE montrent que la quantité totale de sédiments en suspension dans un estuaire suit rigoureusement la même loi que la variation des frottements sur les fonds de l'estuaire

$$\left( \int_{\tau_c}^{\tau_0} \right) \times \text{surface de l'estuaire} \quad (\text{Figure 16}).$$

### b) Influence du débit fluvial sur les mouvements des vases dans les estuaires

Le stock sédimentaire d'éléments fins se localise dans un estuaire en fonction de l'importance du débit fluvial. En crue, les vases se retrouvent à l'aval de l'estuaire, elles sont à l'amont au cours des périodes d'étiage, les remontées étant d'autant plus importantes que le débit de la rivière est faible.

VARIATION COMPAREE DES FROTTEMENTS SUR LES FONDS ET QUANTITES DE MATERIAUX  
EN SUSPENSION - ESTUAIRE DE L'AULNE ( d'après G.ALLEN - P. BASSOULET)

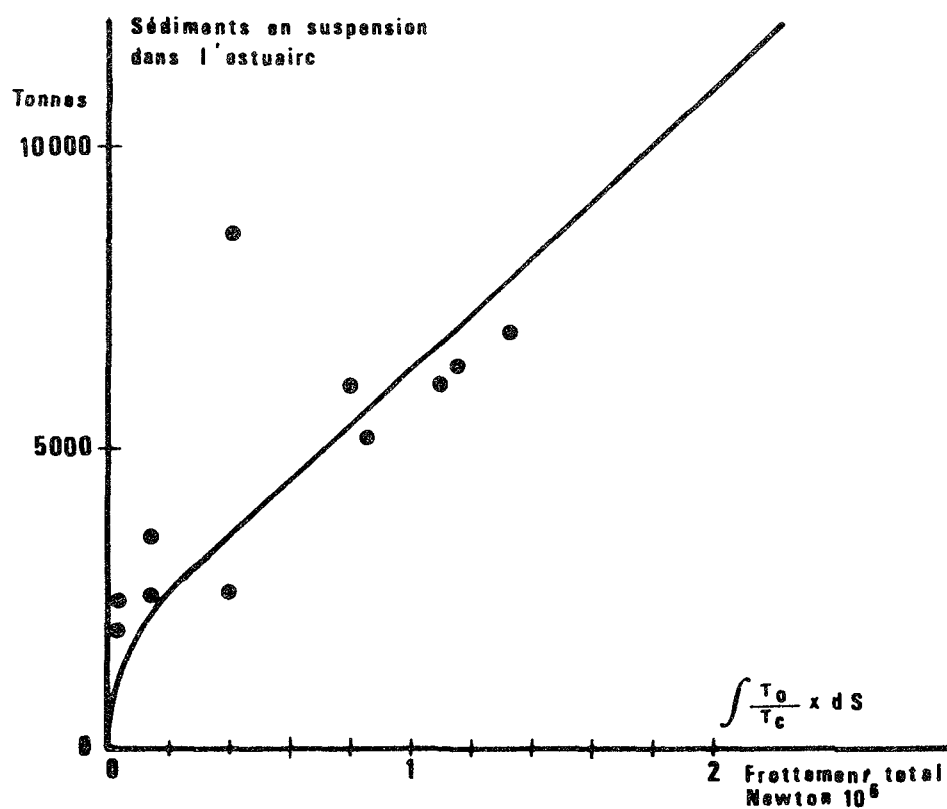
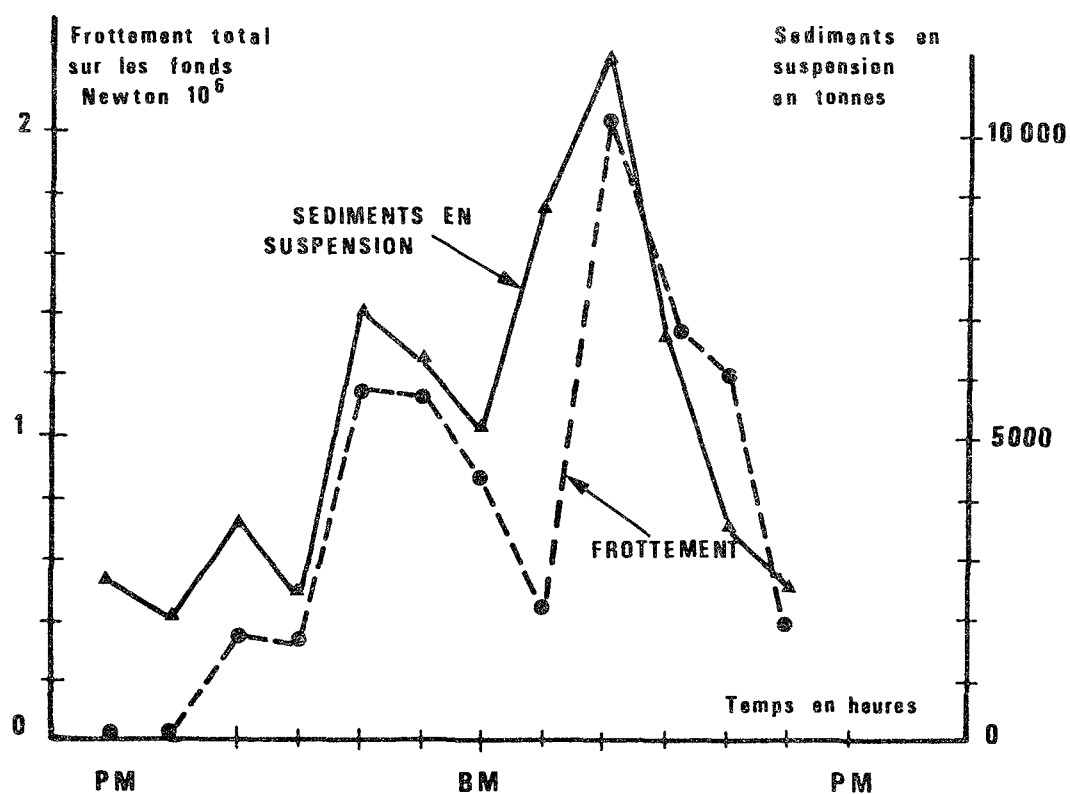


FIG. 16.

En général, le stock sédimentaire suit la position de la limite du front de salinité mais de nombreuses exceptions ont pu être constatées.

Des mesures faites en nature à l'aide de traceurs radioactifs ont montré que la remontée du stock sédimentaire s'effectuait - dans la partie aval de la GIRONDE - à une vitesse de 1 km environ par marée en étiage. En crue, la vitesse de descente pourra être plus rapide si le débit est important.

Cette variation du bouchon vaseux ou de la crème de vase a pu être étudiée en nature dans les estuaires de la LOIRE et de la GIRONDE et apporte une confirmation aux hypothèses et mesures précédentes. On peut positionner le stock de crème de vase ou de bouchon vaseux en fonction du débit fluvial (*Figure 17*).

Précisons que des mesures récentes effectuées sur le modèle réduit physique de l'estuaire de la LOIRE ont permis de montrer que la vitesse de remontée des vases en étiage (ou leur descente vers l'aval en crue) était identique que le modèle représente ou non l'intrusion saline. Ce résultat tendrait à prouver que ces grands mouvements sédimentaires dépendent principalement de la forme des courbes de vitesses (ou plus exactement de la forme des courbes de répartition des débits solides), la salinité intervient beaucoup plus à l'aval de l'estuaire pour limiter l'importance des quantités évacuées vers le large.







#### c) Comparaison des taux d'envasement des différentes zones d'un estuaire

Le taux d'envasement dépendra de la position de la souille - ou du chenal - dans l'estuaire et des actions hydrauliques régnant en ce point.

On pourra, suivant les actions hydrauliques subies par les fonds de vases :

- soit avoir un chenal stable (taux de sédimentation 0,05 m/mois sur le chenal de la LOIRE à - 10 m) ;
- soit des envasements de 1,70 à 2 m/mois si la souille est creusée plus bas que le chenal et non soumise à des courants ;
- dans certains cas (OWENDO), on a constaté des taux d'envasement atteignant 3,5 m en 15 jours alors que le chenal principal restait stable à l'échelon du cycle de marées (28 marées).

Ces quelques exemples montrent toute la sensibilité d'un estuaire pour l'envasement et la complexité des phénomènes en présence.

DEBIT EN LOIRE $m^3/s$	MAREE MOYENNE 70	MAREE DE VIVE-EAU 100-120
ETIAGE $< 200$		
200 à 500		
500 à 1000		
CRUE $> 3000$		

Déplacement  
du bouchon vaseux en  
Loire, en fonction du  
débit fluvial et du  
coefficient de marée

- Déplacement  
de la crème de vase  
en Loire

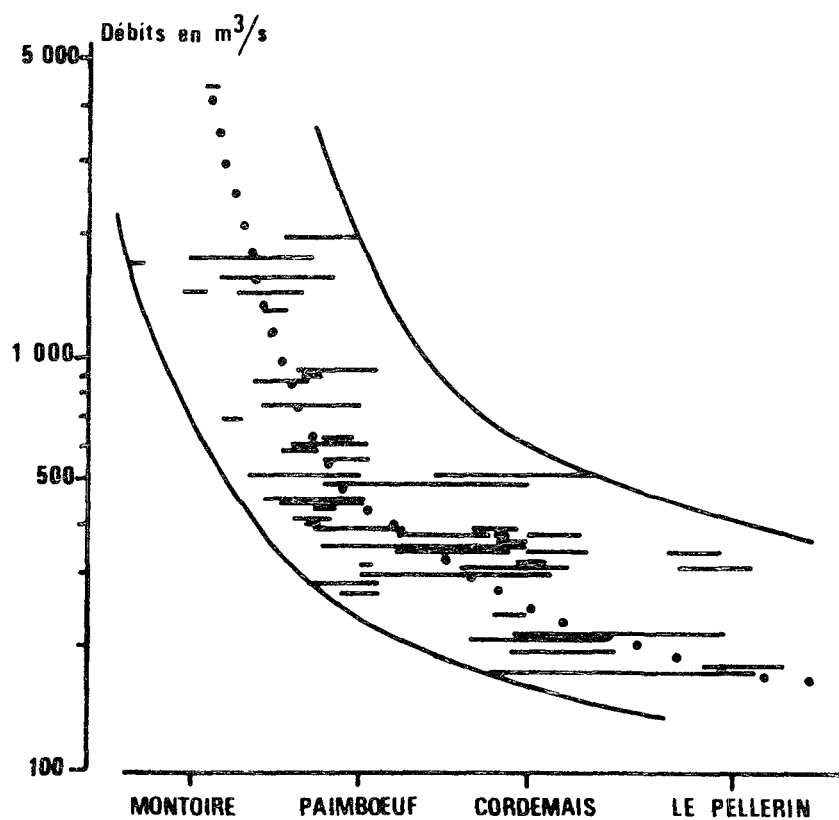


FIG. 17. DEPLACEMENT DU BOUCHON VASEUX ET DE LA CREME DE VASE

## 7 - MOYENS D'ETUDE DES MOUVEMENTS DES VASES DANS LES RIVIERES ET LES ESTUAIRES

### A - Mesures en nature

Avant tout, il faudra définir les paramètres hydrauliques et sédimentologiques susceptibles d'intervenir ainsi que les conditions de déplacement des vases (érosion, transport, dépôt), les mesures de variation des turbidités et certaines expériences à l'aide de traceurs radioactifs permettant de mieux comprendre les phénomènes de diffusion, transport et dépôt des sédiments fins dans une rivière, un estuaire ou une zone littorale.

### B - Etudes en laboratoire des propriétés physiques des vases et de leurs comportements sous les actions hydrodynamiques

Chaque type de sédiment pélagique ayant dans son milieu aqueux un comportement qui lui est propre, il est nécessaire de préciser par des mesures en laboratoire - identiques à celles précédemment décrites - quelles sont les valeurs exactes des différents paramètres qui conditionnent les mouvements sédimentaires. Compte-tenu de l'expérience déjà acquise par certains laboratoires - dont le L.C.H.F. - ces mesures peuvent être effectuées assez rapidement et pour des sommes faibles (2 mois d'étude - Prix  $\approx$  150.000 FRF).

### C - Etude sur des modèles réduits physiques des mouvements sédimentologiques

Les progrès effectués dans ce domaine grâce à une très bonne fidélité dans la représentation des vases par des matériaux ayant aux échelles les mêmes propriétés physiques et le même comportement sous les actions hydrodynamiques permettent d'obtenir des résultats très valables pour :

- mieux comprendre les interactions entre fluide et sédiments,
- reproduire des phénomènes connus,
- prévoir une évolution à plus ou moins long terme,
- trouver des solutions permettant d'améliorer les phénomènes.

Près de 200 études faites en modèle sur des vases apportent la preuve de la validité de telles recherches si elles sont parfaitement menées. Leur prix varie suivant les difficultés rencontrées entre 1.200.000 et 2.000.000 FRF et leur durée entre 1 et 2,5 ans.

#### D - Etude sur modèles mathématiques

Ces études permettent de représenter assez fidèlement l'ensemble des phénomènes hydrauliques y compris les phénomènes de densité dus à la salinité. Elles ne sont pas encore complètement opérationnelles pour la reproduction des phénomènes d'envasement tout au moins en-dehors des cas extrêmement simplifiés d'écoulements réguliers à deux dimensions.

On dispose par contre d'outils mathématiques assez performants pour étudier la diffusion d'un polluant en dissolution dans les eaux. Les modèles ERICA utilisés pour l'étude hydraulique et d'intrusion saline dans l'estuaire de la LOIRE en est un exemple : il s'agit d'un modèle multicouche qui prend en compte les courants de densité et toutes les conditions d'écoulement non permanent.

De même, le modèle OKO permet le calcul des niveaux d'eau et des courants dans les régions côtières et calcule la diffusion des polluants dissouts. Ce modèle est en cours de perfectionnement pour l'étude du "champ lointain" des polluants rejetés par une centrale nucléaire en prenant en compte, en plus des phénomènes hydrauliques des courants, marées... ceux des actions des vents de surface, des forces de CORIOLIS et des échanges thermiques.

Dans l'état actuel, on peut dire que des progrès très sensibles ont été obtenus dans la connaissance de l'hydrodynamique des sédiments fins susceptibles d'être entraînés par les eaux dans les rivières, les estuaires et les zones côtières maritimes.

De nouveaux efforts doivent être entrepris pour améliorer encore nos connaissances et obtenir, grâce aux modèles physiques et mathématiques, une bonne prévision sur les risques d'accumulation des vases polluées dans certains secteurs particulièrement vulnérables.

## MESURE DE DEBITS SOLIDES ET ECHANTILLONNAGE

A. CAILLOT

Service d'applications des radioéléments,  
Office des rayonnements ionisants,  
Commissariat à l'énergie atomique,  
Centre d'études nucléaires de Saclay,  
Gif-sur-Yvette, France

### Abstract-Résumé

#### MEASUREMENT OF SOLID FLOW RATES AND SAMPLING

Given the fact that very fine sediments are carriers of numerous pollutant products, in order to be able to ensure realistic and vigilant control of the aquatic environment we have to take into account sedimentary transport. The movement of sediments may be due to natural events (currents, swell, winds), or to human intervention (dredging, emptying of dam reservoirs, release of wastes and so forth). Their circulation, at times highly complex, especially in estuaries, may alternate with periods of rest - and therefore periods of accumulation of pollutants - which may be fairly long. Despite the plethora of available methods and techniques, the amounts of sediment transported by drift or in suspension are very difficult to assess. The physico-chemical nature and the behaviour of these substances in water makes it awkward to select samples, in space and time, for the purpose of analysis. The sampling should be carried out with the mechanical means suited to the circumstances and to the aim in mind. However, by taking into consideration the hydrosedimentary mechanisms known by the hydrologists and sedimentologists it is possible to improve the selection of the sites to be monitored as well as to choose more carefully (and therefore to limit) the samples to be analysed. Environmental monitoring may thus be performed more efficiently and at lower cost.

#### MESURE DE DEBITS SOLIDES ET ECHANTILLONNAGE

Etant donné que les sédiments très fins sont porteurs de nombreux produits polluants, il est nécessaire, pour être en mesure de garantir un contrôle réaliste et vigilant du milieu aquatique, de prendre en considération les transports sédimentaires. Leur mise en mouvement peut être provoquée par des actions naturelles (courants, houles, vents), ou par des interventions humaines (dragages, vidanges de retenue de barrage, rejets, etc...). Leur circulation, parfois très complexe, en particulier dans les estuaires, peut être entrecoupée de périodes de repos - et donc d'accumulation de polluants - plus ou moins longues. En dépit du grand nombre de méthodes ou techniques disponibles, les quantités de sédiments transportés par charriage ou en suspension, sont très difficiles à estimer. La nature physico-chimique et le comportement de ces matières dans l'eau rendent délicate la sélection, dans l'espace et le temps, des échantillons à prélever aux fins d'analyse. Ces prélèvements doivent être réalisés avec des moyens mécaniques appropriés aux circonstances et aux objectifs. Pourtant, en prenant en considération les mécanismes hydrosédimentaires connus par les hydrauliciens et les sédimentologues, il est possible de mieux sélectionner les sites à contrôler, de choisir plus judicieusement et donc de limiter, les échantillons à analyser. La surveillance de l'environnement pourrait être plus efficacement obtenue à un moindre coût.

## 1. INTRODUCTION.

Puisque les sédiments fins sont les supports physiques et donc les vecteurs de nombreux polluants, il semble judicieux, pour assurer un contrôle efficace de la qualité du milieu aquatique, de prendre soigneusement en considération la circulation de ces matières solides dans les fleuves, les estuaires et le long du littoral.

De plus, l'estimation de la contamination du milieu naturel est le plus souvent exprimée en concentration d'élément, par unité de volume ou de masse, alors qu'une appréciation plus réaliste demanderait aussi la connaissance du flux de polluant. Notion qui demande la détermination des débits liquides et solides.

L'appréciation de la pollution par l'intermédiaire des sédiments fins, signifie que l'on est en mesure de répondre à de nombreuses questions:

Comment sont transportés les sédiments ? En quelle quantité ? Où vont-ils se déposer et s'accumuler ? Quand et comment les prélever afin que les échantillons soient représentatifs et significatifs d'une pollution éventuelle ?

## 2. L'ORIGINE DES MOUVEMENTS SEDIMENTAIRES.

Les sédiments sont principalement mis en mouvement dans les fleuves, les estuaires et les mers,

- par l'action des éléments naturels,
- par l'intervention de l'homme.

### 2.1. Action des éléments naturels :

Sous l'action des courants, des houles, des clapots, des vents, les sédiments sont mis en mouvement. Ils se transportent par charriage et/ou en suspension, (voir également les articles de QUELENNEC et MIGNIOT), pour ensuite se déposer et s'accumuler dans les eaux calmes : méandres, bras morts, retenues de barrage, bassins portuaires, baies, etc..., pour être ensuite en partie, et après un temps de repos plus ou moins long, remis en suspension lors des crues, des tempêtes ou des travaux de dragage. Dans les estuaires soumis à l'action des marées, l'intrusion saline et la compétition qui existe entre la poussée maritime d'une part et le débit fluvial d'autre part, entraînent des variations de vitesse de courants dans l'espace et le temps. Cette situation provoque un blocage des sédiments fins dans l'estuaire. Ils n'en sont que partiellement expulsés lors des crues. Si l'amplitude de la marée est grande, il se forme un nuage de particules en suspension dont la turbidité est généralement inférieure à  $1 \text{ g/l}^{-1}$ . Lorsque les courants engendrés par la marée sont faibles, ces mêmes matériaux se déposent sous forme de lentilles de vase concentrée ( $10$  à  $400 \text{ g/l}^{-1}$ ), dans les chenaux ou les dépressions du lit estuarien. Ainsi, localement et périodiquement, il y a, par un processus naturel, une reconcentration importante de la pollution.



## 2.2. Intervention de l'homme :

A ces événements naturels s'ajoutent les interventions discontinues de l'homme : travaux de dragages, rejets, extraction et lavage de granulats, vidange des retenues de barrage qui entraînent des matériaux concentrés sur de grandes distances.

## 3. DETERMINATION DES DEBITS SOLIDES.

L'examen en laboratoire des propriétés physico-chimiques et rhéologiques des sédiments (voir article de MIGNIOT), permet d'esquisser le comportement hydrodynamique de ces matériaux dans des conditions hydrauliques connues.

La détermination des débits solides repose, comme cela est fréquemment le cas lorsqu'aucune technique ne donne réellement satisfaction, sur des méthodes ou des procédés multiples allant du calcul mathématique aux mesures directes in-situ par des méthodes eulériennes ou langragiennes.

### 3.1. Calcul des débits solides :

Les équations, (voir aussi articles de QUELENNEC et MIGNIOT), sont soit purement théoriques, soit semi-empiriques et, dans ce dernier cas, elles ont été mises au point dans les conditions très idéales d'un canal hydraulique, difficilement comparables à celles d'une rivière. Ces équations reposent sur des concepts différents : force tractrice s'exerçant sur des particules, turbulence du fluide, ou bien énergie cumulée dissipée par le milieu (cas de la houle).

Certaines formules (EINSTEIN) prennent en considération la distribution granulométrique des matériaux et aussi le rôle protecteur des grains les plus gros sur les plus fins.

Les équations sont très différentes les unes des autres selon la nature des matériaux. Ainsi, la remise en suspension des sédiments cohésifs (inférieurs à 0,04 mm), est fonction de la concentration du dépôt sédimentaire et non pas de la taille des grains ou de leur densité apparente dans l'eau.

Ces relations sont également différentes si le transport sédimentaire est assuré par un courant ou bien par la houle. Si ces deux types d'actions sont simultanées, il n'existe pas, actuellement, de méthode de calcul.

L'hydraulicien et le sédimentologiste disposent donc d'un lot important d'équations pour estimer les transports de sédiments connus dans des conditions hydrauliques définies. Mais on constate que, pour un même type de matériaux et pour les mêmes caractéristiques hydrauliques et fluviales, il existe des écarts considérables entre les volumes transportés calculés par ces différentes formules (Fig. 1, 2 et 3). Ceci provient aussi de la difficulté de mesurer certains paramètres, des marges d'incertitude sur les mesures, mais aussi du choix, par les auteurs, des valeurs données à des "constantes" intervenant dans ces formules [1].

Les modèles mathématiques sédimentologiques, bien qu'en progrès, ne présentent pas encore l'intérêt des modèles numériques prévisionnels, donnant le champ des courants dans l'espace et le temps ou la dispersion des rejets liquides.

### 3.2. Utilisation des modèles physiques :

Comme pour les modèles mathématiques, il est indispensable de disposer d'une très bonne connaissance des phénomènes naturels. Ces modèles physiques permettent de prévoir l'évolution des fonds et d'étudier les solutions (construction d'ouvrages), pour réduire des tendances qui seraient néfastes, comme par exemple l'érosion d'une côte ou l'envasement d'un port. Mais l'utilisation de cet outil repose sur la représentativité de la maquette avec la nature. C'est un contrôle qui doit reposer sur un ensemble de phénomènes. Ce tarage peut être efficacement réalisé, dans certains cas, en utilisant simultanément des traceurs radioactifs en nature et dans le modèle : les lois de transport doivent alors être identiques [3].

### 3.3. Les méthodes eulériennes :

L'utilisation de pièges à sable disposés sur le fond et relevés périodiquement pour analyser les matériaux recueillis, conduit à des résultats dispersés, ponctuels et criticables, en raison de la perturbation du régime hydraulique au niveau de l'interface eau-sable apportée par la présence de l'appareil.

L'observation périodique du comblement d'un ouvrage (retenue de barrage, chenal, fosse) par comparaison de plans de sondages, est une méthode intégratrice globale (charriage et suspension décantée), donnant souvent de bons résultats, mais discontinus dans le temps. Ces informations peuvent être utilement complétées par un enregistrement permanent, mais local, de l'engravement au moyen d'une jauge nucléaire.

La mesure de la concentration des particules en suspension est souvent nécessaire en période de crue ou de tempêtes. Mais il est alors très difficile, sauf aménagements spéciaux [4], de maintenir une bouteille à prélèvement ou un appareil à une profondeur constante dans les flots tumultueux et encombrés d'objets divers.

Les dispositifs à diffusion ou absorption de lumière, sont souvent fragiles et très sensibles aux salissures, et rarement utilisables au-delà du gramme par litre. La taille, le nombre de particules et parfois la coloration du milieu par des corps dissous, sont des paramètres influants sur la qualité des mesures.

Les jauges nucléaires de turbidité complètent cette gamme de dispositifs, lorsque les concentrations sont supérieures au gramme par litre. Mais leur utilisation, et surtout l'interprétation des résultats, doivent être confiées à des spécialistes, en raison des phénomènes d'interaction rayonnement-matière, qui peuvent influencer les mesures s'il y a des variations de composition minéralogique.

Quoi qu'il en soit, les variations de turbidité peuvent être suffisamment importantes dans une même journée et sur un même site, pour qu'elles ne puissent pas être observées en ne procédant qu'à quelques

prélèvements épisodiques. Seul l'enregistrement continu (Fig. 4), peut permettre une appréciation convenable du débit solide.

### 3.4. Mesures lagrangiennes :

Ce sont essentiellement les méthodes utilisant les traceurs radio-actifs. Les sédiments (galets, sables, vases) marqués par un radio-nucléide choisi parmi un large éventail (tableau 1), permettent de mesurer directement in-situ et périodiquement le déplacement des sédiments [5].

Leur emploi reste limité dans l'espace (quelques kilomètres), et le temps (quelques heures à six mois ou un an). L'expérience est réalisée que dans des conditions expérimentales choisies et ne portant que sur des catégories restreintes de particules ne représentant pas toutes les classes granulométriques des sédiments en place.

Le grand avantage de cette méthode est d'obtenir des résultats qui représentent toutes les actions hydrauliques subies par le matériau-traceur entre deux prospections. Son emploi permet de sélectionner et d'étalonner les lois de transport les mieux adaptées à un site donné.

## 4. ECHANTILLONNAGE.

D'une part, les transports, dépôts et remises en suspension des sédiments alternent, au gré des événements hydrologiques et des interventions humaines.

D'autre part, la composition (argiles, matières organiques, colloïdes, etc...), les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux, leur donnent des propriétés rhéologiques particulières. Ils peuvent être fluides, plastiques ou solides, selon leur degré de compaction et leur âge.

Ainsi, on conçoit que des prélèvements effectués au hasard, dans l'espace et le temps, et avec des moyens non appropriés, peuvent conduire à des résultats dont la validité peut être très discutée.

### 4.1. Où et quand prélever ?

Le lieu et l'instant du prélèvement ne peuvent être choisis que si l'on connaît les circuits de circulation des sédiments. Ceux-ci sont parfois d'une très grande complexité : en particulier dans les estuaires où la même particule sédimentaire peut, selon l'époque de l'année, se trouver alternativement à l'amont ou à l'aval de l'estuaire [1]. Le temps de séjour d'une particule polluée [6], dans un secteur donné et pour un débit fluvial connu, doit être estimé, afin de savoir si cette particule a été ou non en contact avec la pollution incriminée.

Les zones de dépôt, et donc d'accumulation des polluants, doivent être repérées pour être soumises à une surveillance accrue. Autrement dit, la date du prélèvement doit être décidée en s'appuyant sur les fonctions de transfert du polluant depuis son origine jusqu'au point de prélèvement.

La connaissance de la distribution des temps de séjour d'un lot de particules dans une section, est essentielle pour établir un modèle prévisionnel d'échantillonnage. C'est à partir de telles études que l'on peut savoir si un échantillon prélevé en un lieu donné, représente un régime permanent ou un état transitoire. Les techniques de traceurs sont particulièrement bien adaptées pour atteindre ces objectifs.[5-6].

#### 4.2.1. Les sédiments en suspension :

Le volume et la durée de prise d'échantillons sont des paramètres souvent négligés. Si la turbidité est faible, il est nécessaire de prélever par pompage, des volumes importants (100 l), pendant une durée de l'ordre de 20 minutes [7]. Les pertes de charge dans les canalisations doivent être limitées, pour ne pas créer un triage granulométrique.

Cette méthode peut être efficacement remplacée par l'emploi de centrifugeuse à circulation embarquée à bord d'un bateau. Ainsi, on peut recueillir des masses sédimentaires plus importantes.

Dans les zones à fortes turbulences, des bouffées de turbidité peuvent localement et périodiquement se former. Les bouteilles à prélèvement instantané ne sont alors pas un dispositif adapté pour recueillir des échantillons.

#### 4.2.2. Les sédiments déposés :

Les techniques disponibles permettent de recueillir des sédiments, soit sur une faible épaisseur, soit sur des épaisseurs plus grandes.

Les dragues permettent des prélèvements en surface.

Les bennes à mâchoires articulées fournissent des matériaux prélevés sur plusieurs centimètres, selon le poids de l'engin et la rigidité du fond.

Les carottiers découpent des échantillons verticaux, plus ou moins déformés si le sédiment n'est pas consolidé. Certains de ces derniers dispositifs sont suffisamment élaborés pour fournir des échantillons donnant toute garantie. [8]

Selon la technique utilisée, le résultat de l'analyse de la pollution peut être complètement inversé. Par exemple, un prélèvement à la benne (donc en profondeur) peut diluer la pollution de la couche sédimentaire superficielle récente dans un volume de sédiment non contaminé, car sous-jacent.

Les analyses doivent ensuite être faites pour être comparées entre elles, sur des classes sédimentaires identiques.

### 5. CONCLUSIONS.

La surveillance de l'environnement aquatique par la mesure de la pollution des sédiments fins, suppose la connaissance précise des mécanismes hydrosédimentaires, et de la circulation des sédiments dans les fleuves ou les estuaires, et de la localisation des zones d'accumulation, etc...

C'est à partir de ces informations que les lieux et les moments des prélèvements peuvent être décidés en utilisant des moyens appropriés aux circonstances et aux objectifs.

C'est par un rapprochement entre les disciplines différentes, que le contrôle nécessaire du milieu aquatique naturel pourra être très fortement amélioré.

C'est ainsi que les zones à surveiller pourraient être plus efficacement sélectionnées, et le nombre d'échantillons à analyser diminué, en prélevant des échantillons plus judicieusement choisis.

La validité des mesures en serait renforcée à un moindre coût.

#### R E F E R E N C E S

[ 1 ] G.P. ALLEN

Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la GIRONDE  
Thèse Doctorat état - 1972 - Université de BORDEAUX. p. 315

[ 2 ] C. CERTES

Etude de déplacements de galets radioactifs  
Comparaison des résultats expérimentaux obtenus et de l'application  
des formules de MEYER-PETER  
Rapport interne CEA-SAR - 83/15 - 84 p.

[ 3 ] J.P. LEPETIT

Action des éléments marins sur les sédiments côtiers.  
E.D.F. Bulletin Direction Etudes et Recherches  
Série A Nucléaire-Hydraulique Thermique n° 2 1981 - p. 87 à 130

[ 4 ] P. CIET - G.J. TAZIOLI

Radioisotope method for measurement of suspended sediment transport  
Geol. Appl. a Idrogeol XI. part 1 (1976)

[ 5 ] F. TOLA

The use of radioactive tracers in dynamic sedimentology  
Part 1 : Methodology  
Part 2 : Analysis of results  
Note CEA N 2261 - 1982. 42 p.

- [ 6 ] J. GUIZERIX  
Développements récents des méthodes de traceur pour la protection  
de l'environnement.  
IAEA CN 40/101. p. 140 à 161
- [ 7 ] V. MILISIC  
Contribution à l'analyse du phénomène de suspension  
Thèse Docteur-Ingénieur - Université TOULOUSE. 1976
- [ 8 ] G. ROFES - M.SAVARY  
Description d'un nouveau modèle de carotte pour sédiments fins.  
Bulletin français de pisciculture n° 283 - 4ème trim. 81  
p. 102 à 113.

TABLEAU 1

## LISTE DES PRINCIPAUX RADIOELEMENTS UTILISES EN SEDIMENTOLOGIE

Isotopes		$^{113}_{\text{In}}$	$^{198}_{\text{Au}}$	$^{147}_{\text{Nd}}$	$^{51}_{\text{Cr}}$	$^{170+181}_{\text{Hf}}$	$^{192}_{\text{Ir}}$	$^{46}_{\text{Sc}}$	$^{182}_{\text{Ta}}$	$^{65}_{\text{Zn}}$	$^{110}_{\text{Ag}}$
Période en jours		0,07 (100 mn)	2,7	11	27	40 et 70	74	84	111	245	253
Energie $\gamma$ en MeV		0,3	0,41	spectre complexe $E_{\text{moy}} = 0,26$	9 % de $\gamma$ 0,32	spectre complexe de 0,1 à 0,5 MeV	spectre complexe $E_{\text{moy}} = 0,36$	0,9 1,1	spectre complexe $E_{\text{moy}} = 1$	spectre complexe 1,1 MeV	spectre complexe
formes d'utilisation	marquage	x (bakélite) (vase)	x (vase) (sable)		x (vase)	x (vase)		x (vase)	x (galets)	x (vase)	x (galets)
	verre activable		x	x	x		x	x	x	x	x
Domaine d'emploi en sédimentologie		modèle hydraulique à fond mobile	mouvement de vase et de sable	mouvement de sable	mouvement de vase et de sable	mouvement de vase	mouvement de sable	mouvement de vase et de sable	mouvements de galets et sable	voir double marquage de vase	mouvement de galets

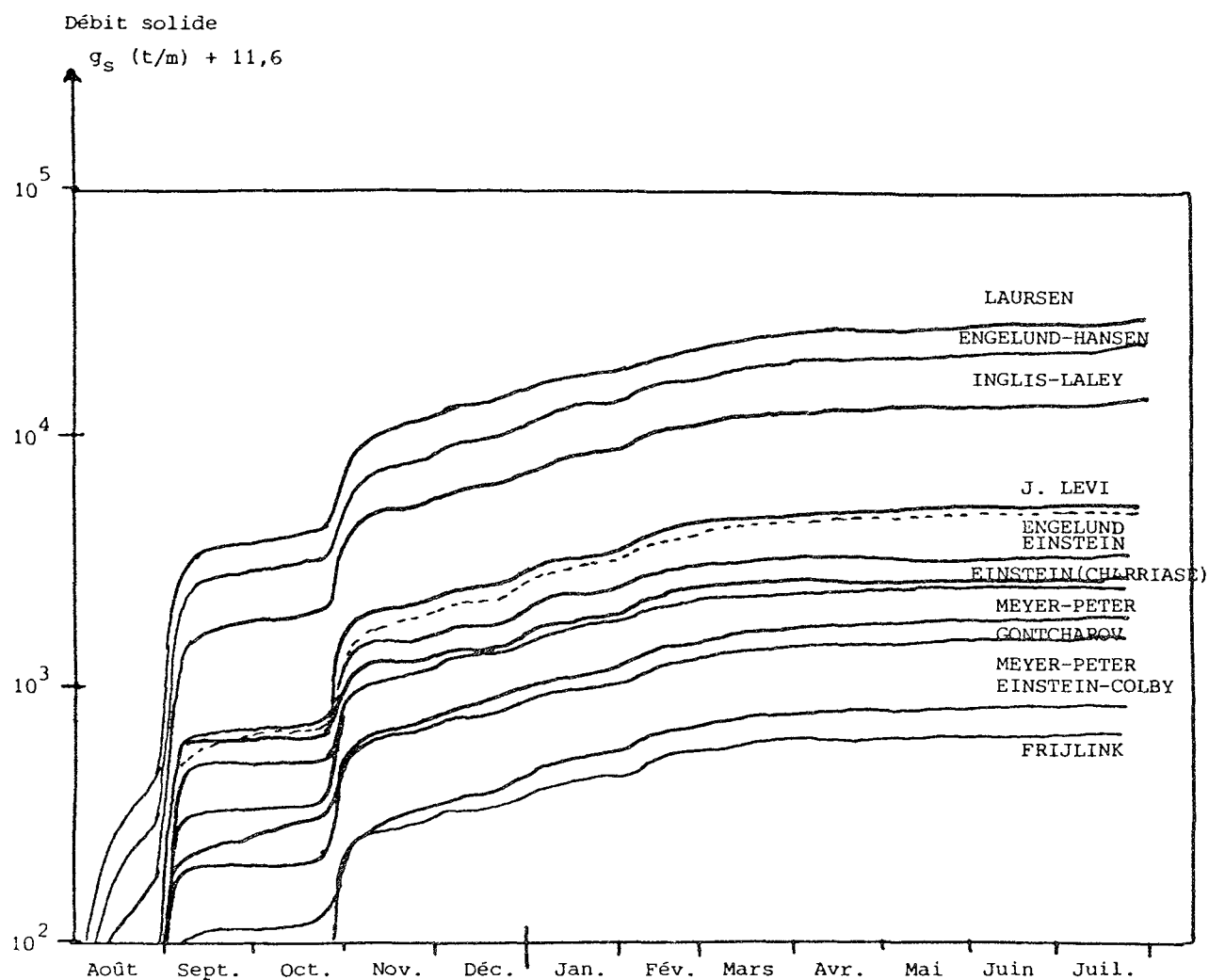


FIG. 1

Débit solide par charriage : comparaison de quelques équations théoriques ou semi-empiriques en fonction du temps (débit liquide).

Etude faite sur le fleuve IVAI (N.W. PARANA - BRESIL)  
 par G. WILSON - H.T. RODRIGUES - J. SOARES



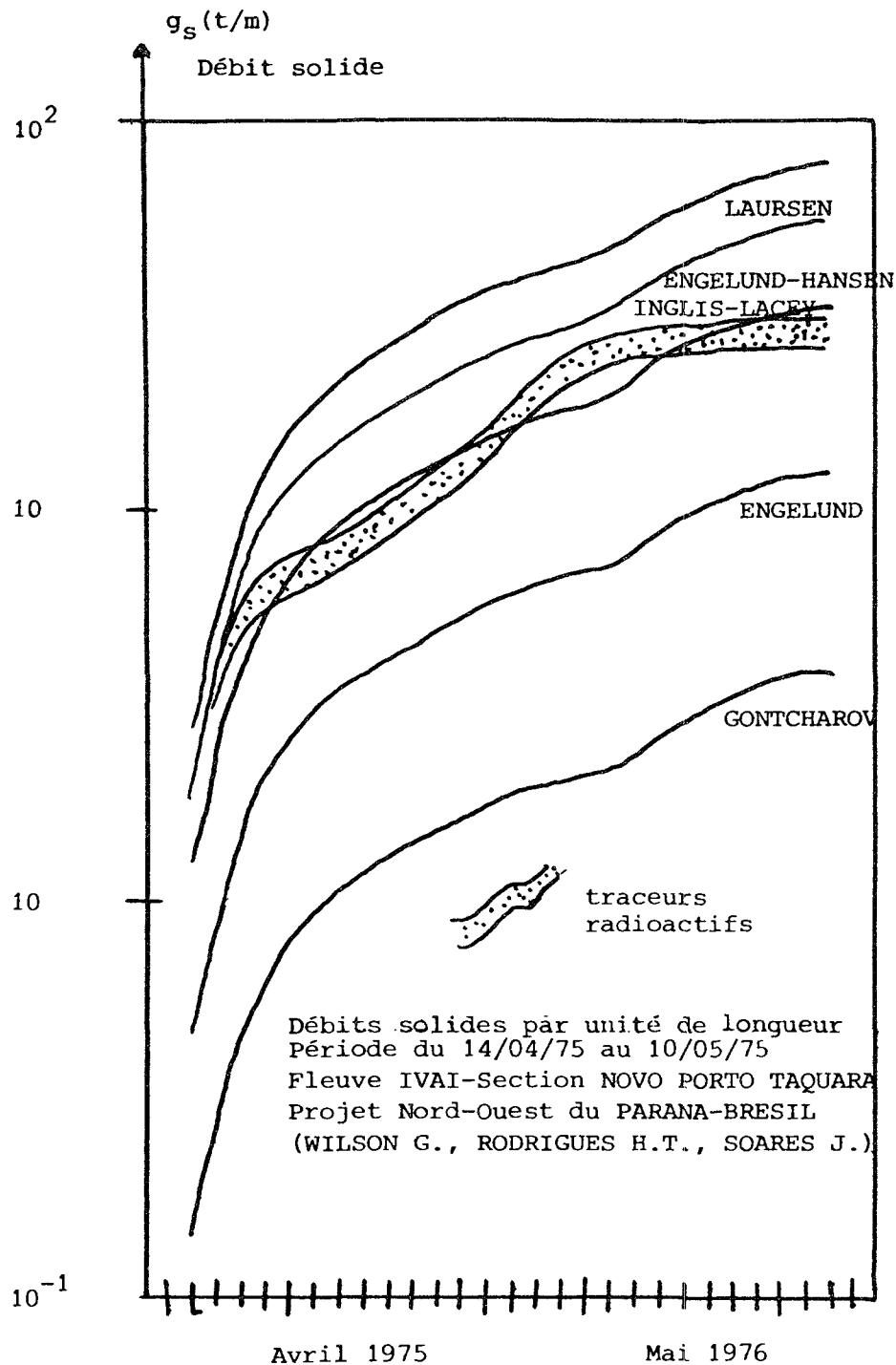


FIG. 2

Débit solide par charriage : comparaison de quelques équations théoriques avec résultats obtenus avec des traceurs radioactifs.

Etude faite sur le fleuve IVAI (N-W PARANA - BRESIL)  
par G. WILSON - H.T. RODRIGUES - J. SOARES

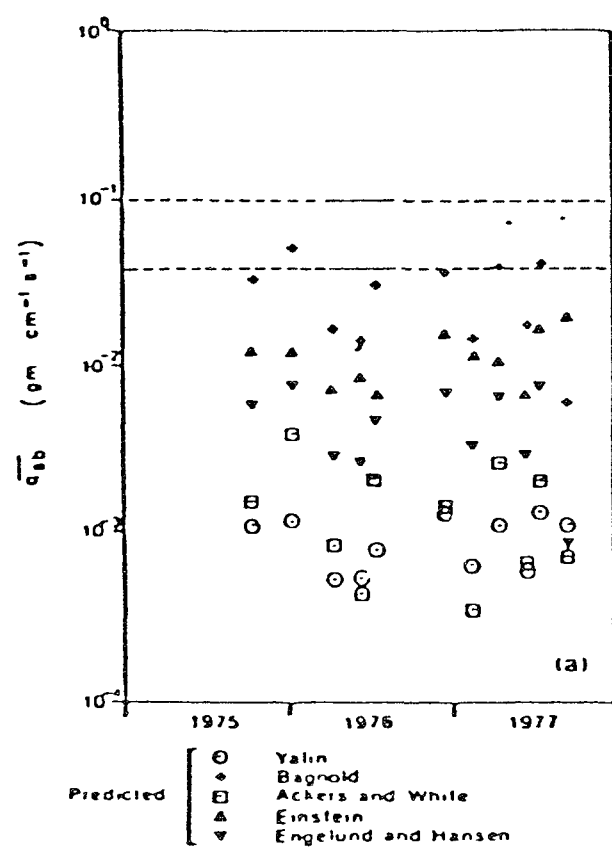


FIG. 3

Débit solide par charriage en mer : comparaison entre diverses équations théoriques et résultats expérimentaux minimum et maximum, obtenus avec des sables marqués par du Scandium 84.

Etude réalisée en mer - Baie de SWANSEA, par HEATHERSHAW et HAMMOND  
Marine Geology 42 (1981) 75-104

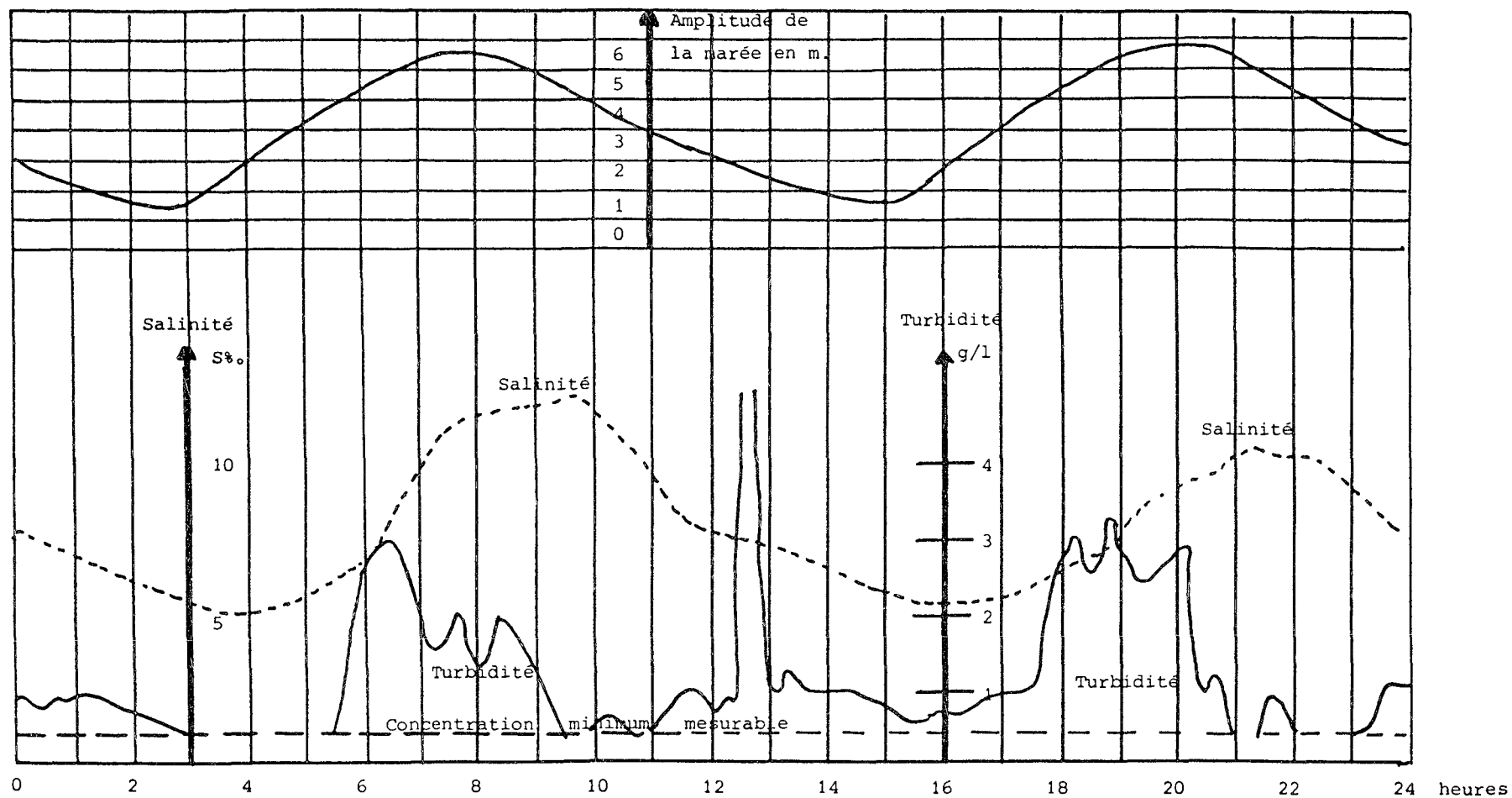


FIG. 4 - Mesure en continu de la turbidité dans un estuaire au moyen d'une jauge nucléaire.

On remarquera les "bouffées" de turbidité difficiles à appréhender par des prélèvements instantanés et ponctuels.

Etude réalisée dans la GIRONDE (FRANCE) par G. MEYER, R. HOSLIN et A. CAILLOT (CEA/SAR)

## LES LOIS PHYSICO-CHIMIQUES D'INTERACTION ENTRE UN FLUIDE ET UN SOLIDE

D. SCHWEICH

Laboratoire des sciences du génie chimique,  
Centre national de la recherche scientifique (CNRS),  
Ecole nationale supérieure des industries chimiques,  
Nancy, France

### Abstract-Résumé

#### PHYSICO-CHEMICAL LAWS GOVERNING SOLID-LIQUID INTERACTION

Physico-chemical interactions between solutes in the aqueous phase and a natural solid are described in terms of four types of mechanisms: linear or non-linear adsorption, ion-exchange, precipitation/dissolution, and chemical reaction. Emphasis is placed on the qualitative differences in behaviour implicit in these mechanisms, attention being drawn to the respective roles of thermodynamics and kinetics. On the quantitative plane, simple theoretical models (and ones that can be used) are presented in parallel to experimental protocols necessary for measuring the interaction parameters. It is pointed out, in particular, that the concept of the distribution coefficient ( $K_d$ ) is only an empirical approach to problems which could easily be "debunked" by means of more realistic, yet at the same time simple, models.

#### LES LOIS PHYSICO-CHIMIQUES D'INTERACTION ENTRE UN FLUIDE ET UN SOLIDE

Les interactions physico-chimiques entre des solutés en phase aqueuse et un solide naturel sont présentées au moyen de quatre classes de mécanismes: l'adsorption linéaire ou non, l'échange d'ions, la précipitation/dissolution et la réaction chimique. On insiste sur les différences qualitatives de comportements impliquées par ces mécanismes en attirant l'attention sur le rôle respectif de la thermodynamique et de la cinétique. Sur le plan quantitatif, des modèles théoriques simples (et utilisables) sont décrits parallèlement aux protocoles expérimentaux nécessaires à la mesure des paramètres d'interaction. On retiendra en particulier que la notion de coefficient de distribution ( $K_d$ ) n'est qu'une approche empirique des problèmes qui pourrait être aisément démythifiée au moyen de modèles plus réalistes et néanmoins simples d'emploi.

#### I-INTRODUCTION :

La description microscopique détaillée des interactions entre un solide et un fluide naturel se heurte à de nombreux obstacles dont les principaux sont :

- \* la complexité des solides naturels qui ne répondent pas à une formule chimique ou à une structure physique unique,
- \* la diversité des solutés qui peuvent se fixer,
- \* le coût financier, et surtout en temps, d'une expérimentation fine qui interdit souvent une action concrète et rapide en vue de maîtriser ou de prévoir l'impact d'une pollution.

Ces obstacles amènent inévitablement à abandonner temporairement une approche analytique très fine du phénomène pour se tourner vers l'approche systémique. Cette deuxième attitude consiste à ne retenir des lois de la nature que celles qui ont un pouvoir explicatif très général et permettent de distinguer des CLASSES de comportements. A titre d'exemple, de nombreuses isothermes d'adsorption sont représentées par des lois de Langmuir ou de Freundlich bien que les hypothèses contraignantes sur lesquelles elles reposent ne soient pas vérifiées dans la pratique. On abandonne ainsi des contraintes théoriques au profit d'une représentation quantitative simple qui s'accorde avec la réalité expérimentale.

Afin de garder présente à l'esprit cette approche systémique, nous parlerons de lois d'interaction PHENOMENOLOGIQUES sans faire référence aux mécanismes microscopiques qui peuvent en être à l'origine. Dans un premier temps, nous passerons en revue celles qui nous semblent être les principales responsables des interactions fluide-solide dans les milieux naturels. Nous verrons ensuite les contraintes et les méthodes expérimentales que leur détermination quantitative implique. Enfin, nous donnerons un aperçu de leurs manifestations lorsque le fluide s'écoule sur le solide avec une variation de la composition dans le temps.

## II-LES LOIS FONDAMENTALES :

Lorsque l'on met en contact un fluide et un solide, leurs compositions respectives ne sont généralement pas compatibles avec les lois de la thermodynamique. Pendant un certain temps des solutes passent d'une phase à l'autre, puis la composition finit par s'équilibrer à une valeur stationnaire. Cette constatation reflète les deux premières classes de lois d'interaction :

- \* La LOI THERMODYNAMIQUE D'EQUILIBRE entre les phases qui décrit la composition du milieu lorsque l'ETAT stationnaire final est atteint.

- \* La LOI CINETIQUE qui décrit l'évolution de la composition des phases vers la composition d'équilibre.

Ces lois ont la propriété fondamentale d'être INDEPENDANTES de l'histoire des phases en présence et des moyens expérimentaux utilisés pour les étudier. Par contre, ces moyens et ces lois CONDITIONNENT entièrement l'histoire passée, présente et future des phases : c'est ce qui rend leur détermination indispensable.

### II-1-LES LOIS D'EQUILIBRE

#### II-1-1-VARIABLES DE DESCRIPTION DE CHAQUE PHASE :

1) La concentration : dans la phase fluide, elle est définie comme de coutume en mole par unité de volume de fluide et sera notée C. Sur le solide elle est généralement définie en mole par unité de masse de solide ; nous la noterons  $\bar{C}$ . On gardera à l'esprit les différentes unités de ces concentrations.

2) La NORMALITE IONIQUE : cette grandeur n'est définie que pour un ion. C'est le PRODUIT de la concentration de l'ion par le nombre de charges qu'il porte. En phase fluide (resp. solide) on la notera N (resp.  $\bar{N}$ ). L'unité de normalité ionique est L'EQUIVALENT ou le MILLIEQUIVALENT par litre ou par gramme. Par exemple, une solution à une mole par litre de  $\text{CaCl}_2$  contient :

- \* 1 mole/litre de calcium,
- \* 2 moles/litre de chlorure,
- \* 2 équivalents/litre de calcium et de chlorure.

3) La FRACTION IONIQUE : c'est encore une grandeur propre aux ions. Elle est semblable aux titres (ou fractions) molaires : c'est le rapport de la normalité d'un ion à la normalité totale d'une phase. C'est un nombre sans dimension différent du titre molaire. La somme des fractions ioniques dans une phase est égale à un en vertu de la définition. Elles seront notées  $x$  et  $\bar{x}$ .

4) Si  $N_O$  est la normalité totale du fluide,  $\bar{N}_E$  la normalité totale du solide et  $z_i$  la valence d'un des cations, on a les relations suivantes :

$$(1) \quad N_i = z_i C_i = N_O x_i$$

$$(2) \quad \bar{N}_i = z_i \bar{C}_i = \bar{N}_E \bar{x}_i$$

5) L'activité : c'est la grandeur thermodynamique qui figure dans la loi d'action de masse. C'est un nombre sans dimension dont la définition dépend du choix d'un état de référence arbitraire. En solution diluée elle est proportionnelle à la concentration. C'est la raison pour laquelle beaucoup de lois d'action de masse sont exprimées en concentrations (hypothèse d'idéalité de la solution). L'activité de la substance A sera notée  $(A) \cdot [1]$

6) D'une manière générale, la loi d'équilibre est représentée par une relation de la forme :

$$(3) \quad \bar{C} = f(\text{composition du fluide})$$

Cette loi doit s'accompagner de la température à laquelle elle s'applique. On l'appelle souvent isotherme d'équilibre. La fonction  $f$  est bijective, c'est-à-dire qu'à une composition d'une phase ne correspond qu'UNE SEULE composition de l'autre phase.

On trouvera dans l'ouvrage de Guggenheim [1] un exposé très complet des notions fondamentales de thermodynamique. Dans [2,3] figurent les méthodes classiques de correlations des activités avec la composition d'une solution aqueuse d'électrolytes.

## II-1-2-L'ADSORPTION :

\* L'isotherme linéaire :

$$(4) \quad \bar{C} = K_d C$$

$K_d$  est l'unique paramètre constant de cette loi et est appelé coefficient de partage ou de distribution. (4) montre que les divers solutes présents s'adsorbent indépendamment les uns des autres. C'est une circonstance assez rare qui rend cette loi peu applicable sauf en solution très diluée (loi de Henry). On entend par solution diluée, une solution où l'un des solutes adsorbables est en large excès devant les autres. La simplicité de la relation (4) NE DOIT PAS être une raison de son emploi. Signalons que l'on appelle fréquemment  $\bar{C}/C$  coefficient de distribution qu'il soit constant ou non.

\* L'isotherme de Freundlich : [4]

$$(5) \quad \bar{C} = K C^n$$

C'est une loi puissance à deux paramètres ( $K$  et  $n$ ) illustrée figure 1.

\* L'isotherme de Langmuir : [4]

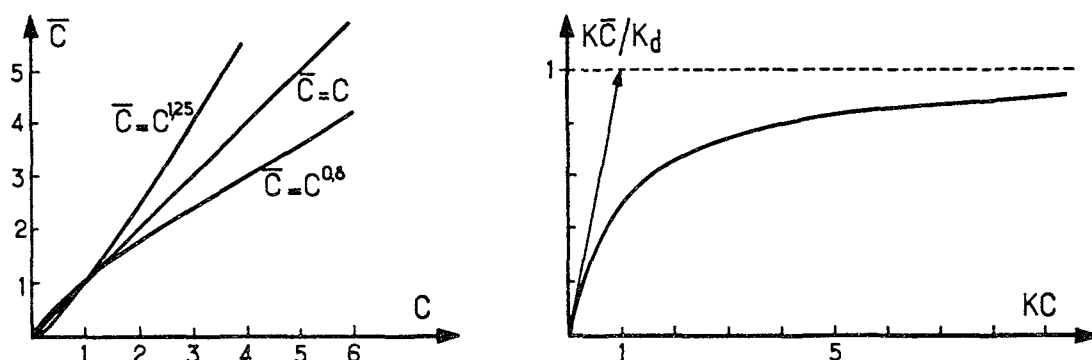


FIGURE 1 : A gauche, isothermes de Freundlich illustrées qualitativement en unité arbitraire. A droite, isotherme de Langmuir pour un solute unique ; tracé sous forme adimensionnelle.

$$(6) \quad \bar{C} = K_d C / (1 + KC) \quad (\text{voir figure 1})$$

C'est probablement la loi la plus utilisée car elle s'adapte à de nombreuses situations :

Elle contient la loi d'équilibre linéaire ( $K = 0$ ).

Elle s'adapte facilement à plusieurs solutes. Si ils sont au nombre de deux on écrit :

$$(6-1) \quad \bar{C}_1 = K_{d1} C_1 / (1 + K_1 C_1 + K_2 C_2)$$

$$(6-2) \quad \bar{C}_2 = K_{d2} C_2 / (1 + K_1 C_1 + K_2 C_2)$$

Ces différentes relations sont essentiellement issues des théories de l'adsorption gaz-solide [4] et doivent être réservées à la fixation de molécules non ioniques ou peu polaires. On trouvera dans [5] une étude très complète de l'adsorption de non-électrolytes. L'adsorption de substances ioniques nécessite le recours à la thermodynamique statistique ou à la théorie de la double couche électrique [6,7]. Nous n'aborderons pas cette approche complexe qui peut souvent être remplacée par le mécanisme d'échange d'ions.

### II-1-3-L'ECHANGE D'IONS : [8]

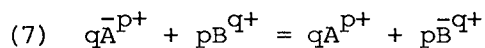
C'est sans conteste un des processus prépondérants dans les interactions entre fluides et solides naturels pour deux raisons :

✖ Toute sorte de cations sont présents dans les eaux naturelles et, hélas, dans les pollutions.

✖ Les argiles, les plus anciens matériaux échangeurs d'ions connus, sont toujours présentes dans un sol. En outre de nombreuses substances issues de dégradations biochimiques sont aussi des échangeurs d'ions (la tourbe par exemple).

Dans ce qui suit, nous allons décrire les lois d'échange de cations les plus simples. Ces résultats se transposeraient sans difficulté à l'échange d'anions.

Un matériau échangeur de cations est constitué d'une matrice solide insoluble comportant des charges négatives compensées par des cations mobiles. Considérons deux cations  $A^{p+}$  et  $B^{q+}$  en solution et désignes par  $\bar{A}^{p+}$  et  $\bar{B}^{q+}$  sur le solide. L'échange entre la solution et le solide est représenté par la relation stoechiométrique :



(7) est une REACTION D'ECHANGE en tout point analogue à une réaction chimique. Trois grandeurs en décrivent le déroulement :

1) La normalité totale en cations échangeables,  $N_O$ .

2) La normalité totale du matériau échangeur ; elle est appelée CAPACITE D'ECHANGE,  $\bar{N}_E$ , et mesure la quantité de charges échangeables. Pour un échangeur donné c'est une CONSTANCE indépendante des conditions expérimentales. Une éventuelle variation de la capacité d'échange dénote une modification chimique (comportement d'acide faible) ou physique (flocculation/dispersion) du matériau échangeur et reflète une interaction fluide-solide en concurrence avec l'échange ionique.

3) La composition du fluide définie par les SEULES fractions ioniques. On sous-entend ainsi que la normalité totale n'est pas un paramètre de composition. Son rôle sera vu séparément.

A partir de ces grandeurs, l'équilibre d'échange est caractérisé par des COEFFICIENTS DE SELECTIVITE. Ils peuvent être définis de deux façons :

\* en termes de normalités :

$$(8) \quad K = \frac{\bar{N}_A^q N_B^p}{N_A^p \bar{N}_B^q}$$

\* en termes de fractions ioniques :

$$(9) \quad K = \frac{x_A^q x_B^p}{x_A^p x_B^q}$$

Les relations (8) et (9) ont la structure de lois d'action de masse, mais n'en sont pas : les coefficients de sélectivité ne sont pas des constantes thermodynamiques et varient avec les conditions expérimentales. Ce sont toutefois les seules grandeurs facilement mesurables. Pour un échange entre deux ions (échange binaire) leur illustration graphique est simple et avantageuse :

1) Quand  $N_O$  est fixée les relations (8) et (9) constituent une équation implicite entre  $x_A$  et  $\bar{x}_A$  ( $x_B = 1 - x_A$ ). La courbe illustrative de cette relation s'appelle ISOTHERME D'ECHANGE (figure 2) ; elle est unique à température ET normalité totale données. L'écart entre l'isotherme et la première diagonale du carré est une image des différences de composition entre le liquide et le solide. Lorsque  $N_O$  augmente, l'isotherme se déplace et généralement se rapproche de la première diagonale ( $K$  tend vers 1). Cet effet est particulièrement marqué pour des cations de valences différentes.

2) L'expérience montre que de nombreuses situations s'accrochent d'un coefficient de sélectivité indépendant de la composition à une normalité  $N_O$  donnée (figure 2). Ce ne doit pourtant pas être une règle générale car :

- \* certaines isothermes possèdent un point d'inflexion,
- \* d'autres recoupent la première diagonale.



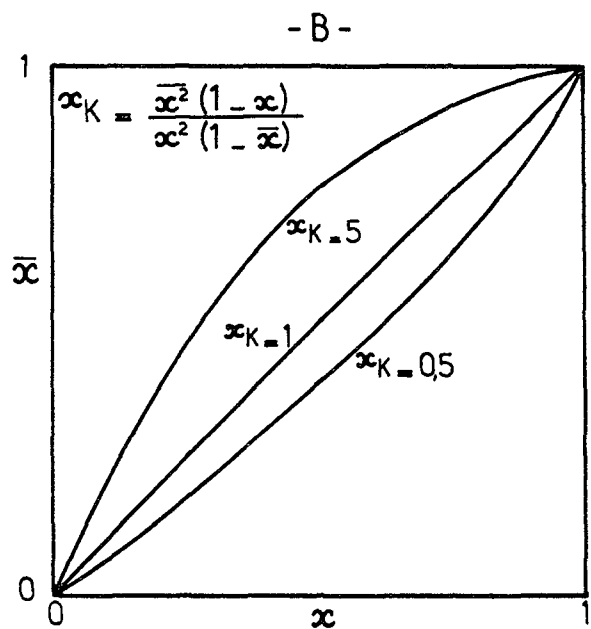
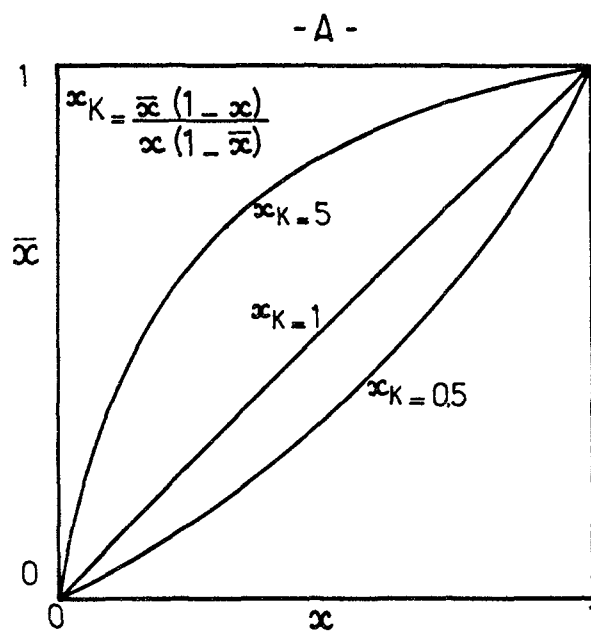


FIGURE 2 : Isothermes d'échange binaire avec facteur de sélectivité  $x_K$  constant. On choisit un ion de référence de fraction ionique  $x$ . La fraction ionique de l'autre ion est  $1-x$ . A : échange entre deux ions de même valence (exemple potassium-sodium). B : échange entre un ion bi-valent et un ion monovalent (exemple : calcium-sodium). Dans les deux cas on a porté la fraction ionique de l'ion monovalent.

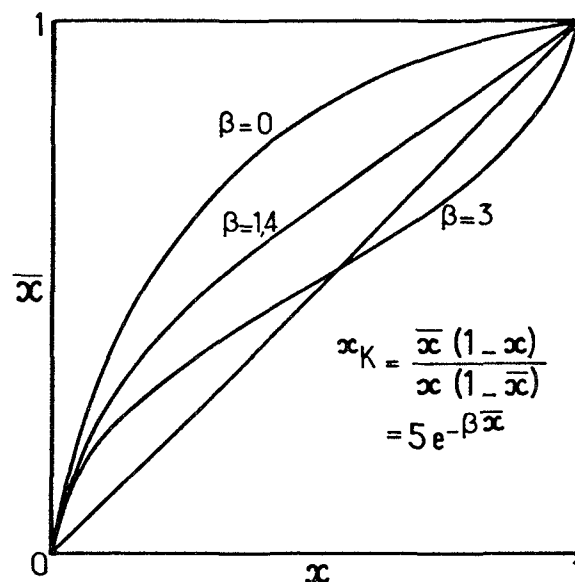


FIGURE 3 : Isothermes d'échange pour des ions homovalents avec un facteur de sélectivité variable avec la composition à normalité totale de la solution fixée. Courbes déduites de la relation (10) avec  $\alpha = 1.609$  ( $=\ln 5$ ) et  $\beta$  variable. Pour  $\beta = 0$  on retrouve la courbe de la figure 2 correspondant à  $x_K = 5$ .

Dans de telles conditions  $x_K$  est nécessairement fonction de la composition. On peut alors souvent utiliser la corrélation suivante :

$$(10) \quad \ln x_K = \alpha \bar{x} + \beta \quad \text{ou} \quad \ln x_K = \alpha x + \beta$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant deux constantes à mesurer. On obtient des isothermes comme celles de la figure 3.

Enfin, pour l'échange entre un cation monovalent 1 et un cation divalent 2, signalons la loi de Gapon :

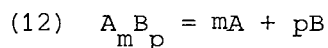
$$(11) \quad G = \frac{\bar{N}_1 \sqrt{N_2}}{\bar{N}_2 N_1} = \text{constante}$$

Outre l'excellent ouvrage de Helfferich [8], on pourra se reporter à [9,10] pour l'étude des échangeurs naturels. Des approches théoriques de la variation du coefficient de sélectivité avec la composition ou la normalité sont données dans [8,11]. Des versions simplifiées et pratiques de ces approches sont données dans [12,13].

#### II-1-4-LA PRECIPITATION ET LA DISSOLUTION :

La présence dans un sol de carbonate de calcium ou de magnésium (calcite, dolomie) et de sulfate de calcium (gypse) peut provoquer la précipitation de cations de métaux lourds ou alcalino-terreux. Parallèlement, l'acidification d'une eau naturelle peut provoquer la dissolution de minéraux en place ou même redissoudre les cations ayant précédemment précipités. On voit ainsi l'importance d'une description convenable de ces phénomènes.

L'équilibre de solubilité entre un solide et la solution qui en est saturée est régi par la loi d'action de masse. A la stoechiométrie de la réaction de dissolution :



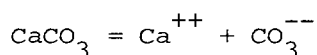
est adjointe la loi :

$$(13) \quad P = (A)^m (B)^p$$

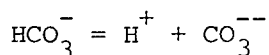
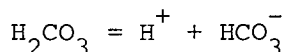
Lorsque les concentrations ne sont pas trop élevées (en gros inférieure à 0.05 mole/litre) on peut utiliser les concentrations à la place des activités, au moins pour une première estimation de la composition d'équilibre.

Certains équilibres de précipitation (ou dissolution) dépendent d'autres équilibres. A ce titre, la solubilité de la calcite est illustrative et comporte :

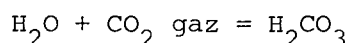
- 1) l'équilibre de solubilité proprement dit,



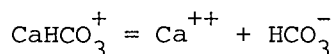
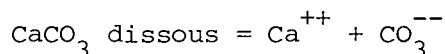
- 2) les équilibres d'ionisation de l'acide carbonique,



- 3) l'équilibre de solubilité du gaz carbonique dans l'eau,



- 4) la formation de complexes :



La description de ces équilibres de solubilité se trouve dans les ouvrages de thermodynamique classique [1]. On trouvera des applications à la dissolution de la calcite, de la dolomie et du gypse dans [2,3,14].

#### II-1-5-LA REACTION CHIMIQUE :

C'est elle qui doit être invoquée lorsque la quantité totale d'un solute n'est plus conservée. Elle peut être d'origine très diverse (neutralisation acide-base, réaction biochimique, oxydoréduction, ou transformation radioactive) et il est difficile d'en donner un aperçu général.

Nous dirons simplement qu'elle est caractérisée par :

- \* une relation stoechiométrique,
- \* une loi d'action de masse [1].

Par exemple :

$$(14) \quad A = B + C \quad K = \frac{(B)(C)}{(A)}$$

## II-2-LES LOIS CINETIQUES :

Elles viennent représenter la vitesse de mise à l'équilibre du processus étudié. Elles sont mesurées à partir d'un flux de transfert de matière entre phases ou d'un flux de transformation chimique rapporté à une unité d'extensité qui peut être le volume, la masse ou l'aire d'interface d'une des phases prise comme référence. A titre d'exemple, si on observe un flux de transfert de solute de  $F$  mole/seconde entre une masse de  $M$  gramme de solide de surface  $S$  et un volume de  $V$  litre de solution on peut définir la vitesse de transfert par :

$$(15) \quad r = F/M \quad \text{mole/seconde/gramme de solide}$$

$$(16) \quad r = F/V \quad \text{mole/seconde/litre de solution}$$

$$(17) \quad r = F/S \quad \text{mole/seconde/mètre carré de solide}$$

Dans le cas d'un solide poreux, il faudra préciser si  $S$  représente la surface externe du solide ou sa surface totale incluant celle des pores internes. Les relations (15), (16) et (17) montrent l'importance des unités choisies pour mesurer  $r$ .

La vitesse est une caractéristique intrinsèque de l'interaction et ne dépend que des grandeurs de description du milieu en cours d'interaction. On convient de la représenter sous la forme :

$$(18) \quad r = kf \text{ (composition)}$$

$f$  traduit la dépendance vis-à-vis de la composition seule, tandis que  $k$  prend en compte tous les autres paramètres (température, turbulence du fluide...). Il est capital de noter que, dans la DEFINITION (18), le temps n'intervient pas explicitement : en aucun cas la vitesse n'est à priori la dérivée d'une concentration par rapport au temps. On trouvera une discussion de ce problème dans [15,17].

La cinétique des interactions physico-chimiques est divisée en deux catégories :

- \* la cinétique chimique traitant des lois de vitesse des réactions chimiques,
- \* la cinétique physique traitant des lois de transfert de matière entre phases.

### II-2-1-LA CINETIQUE CHIMIQUE :

La vitesse d'une réaction chimique résulte généralement d'un mécanisme complexe impliquant des intermédiaires réactionnels dont les concentrations ne sont que rarement mesurables. L'approche systémique de la cinétique chimique consiste à les négliger et à choisir des lois de vitesse simplifiées

qui ne satisfont que deux conditions :

- \* elles représentent quantitativement les résultats expérimentaux,
- \* elles satisfont aux contraintes imposées par l'équilibre. En particulier, lorsque ce dernier est atteint, la vitesse doit être nulle. En conséquence, d'après (18), on doit avoir :

$$(19) \quad f(\text{composition}) = 0 \quad \text{à l'équilibre}$$

Ainsi, lorsque la solution est idéale, la vitesse d'une réaction chimique telle que (14) peut être représentée par la loi simple :

$$(20) \quad r = k(C_A - C_B C_C / K)$$

Le cas des réactions irréversibles est illustré par la décomposition radioactive d'un isotope instable. Si C est sa concentration, la vitesse est donnée par la loi du premier ordre :

$$(21) \quad r = kC$$

Le lecteur désirant s'initier aux méthodes de la cinétique chimique pourra lire l'article [15] tandis qu'il trouvera des compléments dans les ouvrages [16,17 chapitre 1].

## II-2-2-LA CINETIQUE PHYSIQUE :

### II-2-2-1-DESCRIPTION DES PHASES :

Pour décrire simplement le transfert de solute entre le solide et le liquide on est amené à décrire schématiquement les deux phases (figure 4) :

1) La géométrie du solide : nous nous placerons dans l'hypothèse où le solide se présente sous la forme d'aggrégats ou de grains entre lesquels le fluide peut circuler librement par convection. La dimension caractéristique  $d_p$

du grain est définie par le diamètre de la sphère de même volume.

2) La structure du solide : si il est poreux, on définit la porosité interne,  $\varepsilon$ , par le rapport du volume de pores au volume total  $V_p$  du grain.  $\varepsilon$  est généralement comprise entre 0.01 et 0.5. D'autre part,  $P$  on définit la tortuosité,  $\tau$ , qui rend compte de la forme complexe des pores. Elle est généralement comprise entre 2 et 10. Pour tous les solides, poreux ou non, on appellera  $S_p$  la surface externe du grain.

3) Le fluide stagnant interne : c'est la fraction de fluide contenu dans les pores du solide.

4) Le fluide stagnant externe : c'est la mince couche de fluide immobile retenue autour du grain par les forces visqueuses.

5) Le fluide homogène : c'est le fluide qui est soumis à la convection, soit par un écoulement, soit par une agitation.

Lorsque le fluide n'est pas en équilibre avec le solide, quatre niveaux de concentrations règlent le déroulement du transfert du solute :

- \* la concentration  $C_e$  dans le fluide homogène. C'est celle que l'on peut mesurer.

- \* la concentration  $C_s$  à la surface externe du grain de solide.

- \* la concentration  $C_i$  dans le fluide des pores du solide.

- \* la concentration  $\bar{C}_i$  sur le solide.

Remarquons que  $C_i$  et  $C_s$  ne sont pas mesurables, sauf à l'équilibre où elles deviennent égales à  $C_e$ .

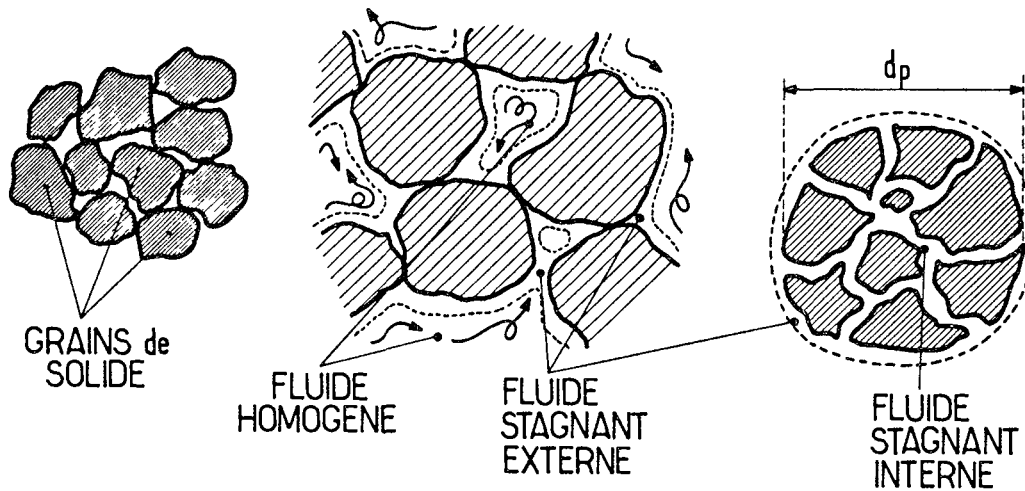


FIGURE 4 : Caractérisation simplifiée du fluide et du solide. Des grains de solide de même dimension moyenne  $d_p$  sont disposés les uns contre les autres ou éventuellement dispersés par une agitation mécanique. Entre ces grains se situe le fluide homogène ; sur leur surface, le fluide stagnant externe ; l'intérieur, si ils sont poreux, le fluide stagnant interne.

Ce sont les gradients de composition qui s'établissent entre ces concentrations qui sont responsables de la vitesse de transfert du solute. Leur description précise requiert l'utilisation de la loi de Fick (loi de la diffusion) qui aboutit à des relations différentielles dont la manipulation est toujours délicate et complexe. L'approche systémique offerte par le génie chimique permet de s'affranchir de ces difficultés en employant des lois semblable à (18). Nous allons les illustrer sur deux exemples.

#### II-2-2-2-LA DISSOLUTION D'UN SOLIDE NON POREUX :

Dans ce cas simple, la vitesse  $r$  de dissolution est entièrement dictée par le transfert de solute dans le fluide stagnant externe. On pose :

$$(22) \quad r = k_e (C_e - C_s) \quad \text{mole/seconde/mètre carré de solide}$$

D'autre part on suppose qu'à la surface du solide il y a équilibre entre les phases. Autrement dit,  $C_s$  satisfait à la loi d'équilibre de dissolution. Les corrélations du génie chimique permettent d'estimer  $k_e$  de la manière suivante :

$$(23) \quad \begin{cases} Sh = k_e d_p / D = 2 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \\ Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D} \end{cases}$$

(Se reporter à la nomenclature pour la signification des symboles utilisés)  
 $k_e$  est la conductance de transfert externe de matière (mètre/seconde).

(23) montre que :

- \* la dissolution est d'autant plus facile ( $k_e$  grand) que
  - $d_p$  est petit,
  - le coefficient de diffusion du solute est grand,
  - la vitesse d'agitation ou d'écoulement  $u$  du fluide homogène est grande.
- \* dans un fluide au repos ( $u = 0$ ),  $k_e$  est donnée par :

$$(24) \quad k_e = 2D/d_p$$

Nous verrons au paragraphe III une illustration de ces relations.

#### II-2-2-3-FIXATION DANS UN SOLIDE POREUX :

C'est un cas plus général que le précédent où trois étapes déterminent la vitesse de fixation :

- \* le transfert dans le fluide stagnant externe,
- \* le transfert dans le fluide stagnant interne,
- \* la fixation proprement dite.

L'expérience montre que ce sont essentiellement les deux premières qui règlent la vitesse tandis que  $C_i$  et  $\bar{C}$  sont reliées par la loi d'équilibre écrite sous la forme :

$$(25) \quad C_i = f(\bar{C})$$

On gardera à l'esprit que les concentrations d'autres solutes que celui étudié peuvent intervenir dans  $f$ .

Si  $F$  est le flux transféré, tant dans le fluide externe qu'interne, on pose :

$$(26) \quad \begin{cases} r_e = F/S_p = k_e (C_e - C_s) & \text{mole/seconde/mètre carré de solide} \\ r_i = F/V_p = k_i (C_s - C_i) & \text{mole/seconde/mètre cube de solide} \end{cases}$$

$k_e$  est donnée par (23), tandis que la conductance de transfert interne  $k_i$  (1/seconde) est donnée par :

$$(27) \quad k_i = 60D_e/d_p^2 \quad D_e = D \frac{\varepsilon}{\tau}$$

En éliminant  $C_s$  et  $C_i$  entre (25) et (26) on obtient la loi globale :

$$(28) \quad \begin{aligned} r &= k (C_e - f(\bar{C})) && \text{mole/seconde/mètre cube de solide} \\ 1/k &= 1/k_i + d_p/6k_e \end{aligned}$$

La relation (28) montre que la conductance de transfert globale  $k$  résulte de deux contributions :

\* le transfert externe pour lequel les remarques du paragraphe précédent s'appliquent,

\* le transfert interne qui sera d'autant plus facile ( $k_i$  élevée) que  $d_p$  sera petit et  $D_e$  grand.

En règle générale, la vitesse est dictée par le transfert externe dans un fluide au repos et par le transfert interne dans un fluide en mouvement turbulent.

Le lecteur trouvera dans les ouvrages de génie chimique classique [17 chapitre 8, 18] les compléments nécessaires à l'utilisation de ces lois. Dans [8] figurent les lois spécifiques aux transferts de solutes ioniques dans les matériaux échangeurs d'ions.

### III-LA MESURE DES PARAMETRES DES LOIS D'INTERACTIONS :

Lorsque l'on dispose de divers cadres d'interprétation théoriques (échange d'ions, précipitation, réaction chimique ou adsorption...) il reste deux problèmes pratiques à résoudre :

\* Trouver la loi ou le mécanisme responsable de l'interaction étudiée,

\* Identifier, c'est-à-dire mesurer, ses paramètres.

La résolution de ces deux problèmes exige la mise au point d'un protocole expérimental précis donnant le maximum d'informations. Nous en décrirons deux.

#### III-1-LE REACTEUR FERME :

La technique la plus courante consiste à placer dans un récipient (le réacteur fermé) une masse  $M$  de solide et un volume  $V$  de solution contenant  $n_{AO}$  moles d'un solute  $A$  dont on désire connaître les propriétés relativement au solide. On laisse évoluer le mélange sans apport extérieur de matière en suivant la concentration  $C_{Ae}$  de  $A$  dans le fluide. L'évolution de  $C_{Ae}$  au cours du temps renseigne sur l'aspect cinétique du problème, tandis que la concentration stationnaire atteinte au bout d'un temps suffisamment long est représentative de l'équilibre.

##### III-1-1-DETERMINATION DE LA LOI D'EQUILIBRE :

Un problème fondamental dans la détermination de la loi d'équilibre est de savoir si le solute  $A$  interagit seul (lois (4), (5), (6)) ou en compétition avec d'autres solutes (lois (6-1), (6-2), (8), (9)). La démarche suivante permet de résoudre, au moins partiellement, ce problème. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, on mesure la concentration résiduelle  $C_{Ae}$  de  $A$  dans la solution. La quantité  $Q$  ayant disparu du fluide est donnée par :

$$(29) \quad Q = (n_{AO} - VC_{Ae}) / M \quad \text{mole/gramme de solide}$$

En augmentant progressivement  $n_{AO}$  tout en maintenant  $M$  et  $V$  constants on construit point par point la courbe de DISPARITION du solute. Dans ce type d'expérience, seules  $Q, C_{Ae}$  et  $n_{AO}$  varient. Partant d'un état du système fluide-solide résultant de ces expériences, on dilue progressivement la solution avec du solvant pur. De nouveaux ensembles de valeurs de  $Q$  et de  $C_{Ae}$  sont ainsi obtenus et permettent de tracer une courbe de dilution. Dans ce deuxième type d'expérience seuls  $V, Q$  et  $C_{Ae}$  varient tandis que



$n_{Ao}$  est constant. Nous allons voir sur deux exemples que, selon la nature l'interaction, les courbes de disparition et de dilution peuvent être différentes. On pourra alors tracer autant de courbes de dilution que l'on choisira de points initiaux pour l'étape de dilution.

### III-1-1-1-L'ADSORPTION NON COMPETITIVE :

C'est le cas où le solute A se fixe indépendamment des autres espèces comme l'expriment les relations (4), (5) et (6) que nous résumerons sous la forme :

$$(30) \quad \bar{C}_A = f(C_{Ae})$$

La conservation du solute implique :

$$(31) \quad n_{Ao} + M\bar{C}_{Ao} = VC_{Ae} + M\bar{C}_A$$

Partant d'un solide exempt de solute ( $\bar{C}_{Ao} = 0$ ), la comparaison de (29), (30) et (31) donne :

$$(32) \quad Q = \bar{C}_A = f(C_{Ae})$$

(32) est la seule relation satisfaite le long des courbes de disparition et de dilution qui doivent se confondre. La courbe unique obtenue dans ces conditions est appelée isotherme d'adsorption. Si les courbes de dilution sont distinctes de la courbe de disparition, la relation (30) n'est pas applicable et une fixation mettant en jeu plusieurs espèces doit être considérée.

### III-1-1-2-L'ECHANGE D'IONS :

Pour la simplicité de l'exposé nous supposons que :

- \* l'échange a lieu entre deux cations A et B de valence 1,
- \* le facteur de sélectivité<sup>NK</sup> est constant,
- \* le solide est initialement saturé par le cation B,
- \* l'expérimentateur suit le protocole décrit ci-dessus en observant exclusivement le cation A.

Dans ces conditions on obtient un réseau de courbes comme celui de la figure 5. Elles sont définies par les relations suivantes :

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{ll} n_{Ao} = VN_A + M\bar{N}_A & \text{conservation de A} \\ M\bar{N}_E = VN_B + M\bar{N}_B & \text{conservation de B} \\ \bar{N}_E = \bar{N}_A + \bar{N}_B & \text{capacité d'échange} \\ N_K = \frac{\bar{N}_A}{N_A} \frac{N_B}{\bar{N}_B} & \text{loi d'échange} \\ Q = (n_{Ao} - VN_A)/M & \text{définition de Q} \end{array} \right.$$

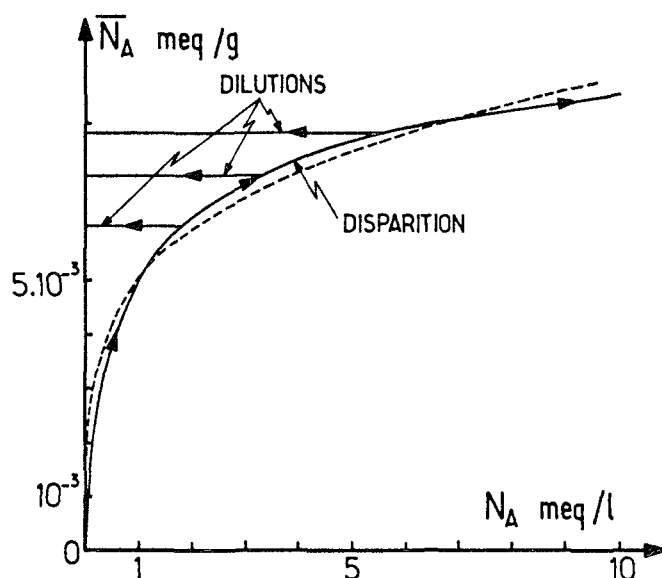


FIGURE 5 : En trait continu on a représenté les courbes de disparition et de dilution pour un échange homoionique impliquant le cation A. L'expérience est faite selon le protocole du réacteur fermé. En tirete on a tracé la meilleure isotherme de Freundlich approchant la courbe de disparition. Un expérimentateur s'arrêtant à la mesure de cette dernière risque d'interpréter l'échange en terme d'adsorption selon la formule de Freundlich.

En éliminant  $n_{Ao}$  on obtient la courbe de disparition :

$$(34) \quad Q = \bar{N}_A = \frac{N_{KVN_A}}{2M} \left[ \sqrt{1 + 4 \frac{MN_E}{N_{KVN_A}}} - 1 \right]$$

On notera sur la figure 5 qu'elle a une forme analogue à celle déduite d'une loi d'adsorption de Freundlich. Toutefois, l'interpréter en ces termes serait une erreur.

Lors de la dilution, qui s'opère en maintenant  $n_{Ao}$  constant, la dernière relation (33) et (34) montrent que le produit  $VN_A$  est constant. En conséquence, quand  $N_A$  diminue,  $Q$  reste constant ce qui se traduit par les courbes de dilution horizontales de la figure 5.

L'expérimentateur confronté à des résultats semblables devra rechercher l'espèce B qui est en compétition avec A. Une fois trouvée, il en mesurera la normalité et construira l'isotherme d'échange où tous les points doivent se rassembler tant pour la disparition que pour les dilutions. Notons que la figure 5 est spécifique d'un échange homoionique avec facteur de sélectivité constant. Il ne serait pas possible de l'interpréter par les lois de Langmuir compétitives (6-1) et (6-2) puisque la dilution affecte  $C_1$  et  $C_2$  et par conséquent  $Q$  ( $\bar{C}_1$  ou  $\bar{C}_2$ ), interdisant ainsi aux courbes de dilution d'être horizontales.

On retiendra que cet exemple illustre la nécessité de l'étape de dilution qui, en faisant varier les conditions opératoires, permet de discerner des mécanismes différents selon les positions relatives des courbes obtenues.

Une fois la structure de la loi d'interaction élucidée ce n'est plus qu'une question de calcul et de précision expérimentale que de déterminer numériquement les paramètres de la loi d'équilibre.

### III-1-2-DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE :

Si cette détermination doit être entreprise, elle nécessite une connaissance précise des lois d'équilibre qui la conditionnent en vertu de (19). Deux méthodes sont envisageables :

\* L'estimation à priori au moyen des relations (23), (27) et (28) pour le transfert de matière.

\* La mesure directe, seule possible pour la cinétique chimique.

Nous ne donnerons que l'exemple de la dissolution d'un solide en supposant que la concentration d'équilibre est fixée. D'après les hypothèses et définitions du paragraphe II-2-2-2, elle est égale à  $C_s$ . Les grains étant assimilés à des sphères, si  $M$  est la masse du solide et  $\rho_s$  sa masse volumique, la surface d'échange entre le fluide et le solide est :

$$(35) \quad S = 6M/\rho_s d_p$$

Le bilan de conservation du solute au cours du temps dans le volume  $V$  de fluide s'écrit :

$$(36) \quad V \frac{dC_e}{dt} = -rS = -k_e (C_e - C_s) S$$

Partant d'une solution exempte de solute ( $C_e=0$  en  $t=0$ ), on obtient :

$$(37) \quad C_e = C_s \left[ 1 - \exp \left( - \frac{6Mk_e}{\rho_s V d_p} t \right) \right]$$

La comparaison entre une courbe expérimentale  $C_e(t)$  et l'expression (37) permet la mesure de  $k_e$ , connaissant  $M, \rho_s, V$  et  $d_p$ . On peut aussi estimer directement  $k_e$ . A titre illustratif nous prendrons l'exemple numérique suivant :

$M=10$  grammes  
 $V=20$  centimètres cubes  
 $\rho_s=2$  grammes/centimètre cube  
 $d_p=5$  millimètres  
 $D=10^{-5}$  centimètre carré/seconde  
 Le fluide est immobile.

D'après (24), on a :

$$(38) \quad k_e = 4.10^{-5} \quad \text{centimètre/seconde}$$

et :

$$(39) \quad \frac{6Mk_e}{\rho_s V d_p} = 1.2 \cdot 10^{-4} \quad \text{seconde}^{-1}$$

L'application de (37) montre que si l'on désire atteindre l'équilibre à mieux de 1% près il faut attendre environ 11 heures et demi ! On voit ainsi le rôle primordial joué par la cinétique qui n'est ici réglée que par les propriétés physiques du fluide et du solide.

On retiendra en outre que la détermination d'une loi cinétique en réacteur fermé passe inéluctablement par la résolution d'équations différentielles analogues à (36). Dans les cas plus complexes que celui que nous venons d'évoquer, il est donc nécessaire d'avoir de solides connaissances de mathématiques pour établir la relation entre grandeurs mesurables analogue à (37) pour autant qu'elle existe ; dans de nombreuses situations le recours à un calculateur numérique est nécessaire.

### III-2-LA COLONNE :

Bien que cette technique fournisse davantage de renseignements que la technique en réacteur fermé, nous n'en décrivons que les principes tant les dépouillements quantitatifs des résultats expérimentaux peuvent s'avérer complexes. Nous ne la déconseillons pas pour autant, mais nous ne donnerons qu'un exemple qualitatif de son utilisation.

La méthode consiste à garnir une colonne de quelques dizaines de centimètres de long et quelques centimètres de diamètre avec le matériau solide. Cette colonne étant parcourue par un écoulement permanent de solvant, on la soumet à des variations transitoires de la composition du fluide d'alimentation. En sortie de colonne, on analyse en continu la composition de l'effluent qui varie corrélativement. Ce n'est rien de plus qu'une expérience de chromatographie dans laquelle les propriétés de rétention de l'adsorbant ne sont pas connues a priori. L'analyse de la rétention des solutes injectés et de la forme de leurs courbes de restitution fournit les lois d'équilibre et éventuellement les lois cinétiques.

La figure 6 illustre une expérience menée selon cette méthode. La colonne est garnie d'un sable argilo-calcaire et est initialement alimentée par de l'eau pure au débit de 0.2 centimètre cube par minute. Pendant 255 minutes cette eau est remplacée par 51 centimètres cubes d'une solution à 20 milliequivalents par litre de chlorure de sodium. L'analyse de l'effluent en fonction du volume recueilli fournit les courbes de restitution du sodium et du calcium. Elles permettent de voir la compétition entre l'échange sodium-calcium et la dissolution du calcaire.

1) Tout d'abord, on constate que l'injection de sodium provoque une variation transitoire de la concentration de calcium. Il est donc clair que sodium et calcium sont en compétition pendant l'interaction. C'est la conséquence de l'échange ionique sur les argiles. Le sodium injecté chasse partiellement le calcium qui sort sous la forme d'un pic relativement concentré. Pendant ce temps, une partie du sodium charge les argiles.

2) Pendant que le calcium est progressivement chassé, le sodium excédentaire injecté apparaît sous la forme d'un pic qui s'étale sur environ 51 centimètres cubes. Une fois passé, c'est l'eau d'alimentation qui lèche à nouveau le sable. Si l'échange ionique avait lieu seul, toutes les concentrations reviendraient à zéro.

3) C'est la dissolution de la calcite qui permet de compléter l'interprétation. Elle est révélée par la présence de calcium au tout début de l'expérience lorsque le sable n'est parcouru que par de l'eau. Pendant l'échange ionique qui suit, la dissolution se poursuit. Quand les 51 centimètres cubes de sodium sont passés, les argiles qui sont devenues sodiques commencent à "pomper" le calcium provenant de la dissolution de la calcite. Elles diminuent ainsi la concentration en calcium de la solution tout en restituant progressivement leur sodium conformément à la loi d'échange.

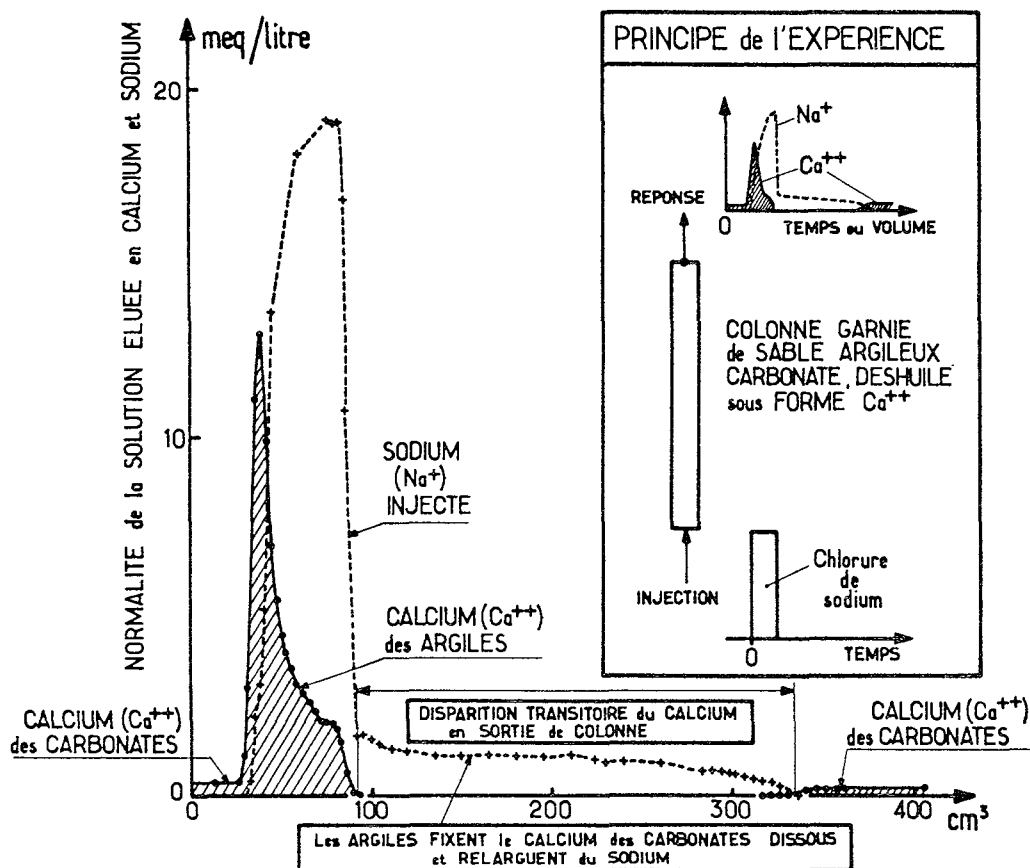


FIGURE 6 : Echange sodium-calcium couplé à la dissolution de la calcite sur un sable argilo-calcaire. Expérience en colonne donnant la concentration des ions en fonction du volume de solution recueilli. L'encadré donne le schéma de principe de l'expérience. Voir le texte pour le commentaire.

4) Une fois tout le sodium restitué, le calcium provenant de la calcite réapparaît dans la solution.

Cet exemple montre qu'au moyen d'une seule expérience en colonne on peut mettre en évidence rapidement un enchevêtrement d'interactions qu'il aurait été difficile de discerner par la technique du réacteur fermé. Il montre en outre que l'écoulement n'est PAS LE SEUL RESPONSABLE de la rétention des solutes. Dans l'expérience de la figure 6, le débit de fluide est rigoureusement constant et uniforme. Ce ne sont que les interactions physico-chimiques qui provoquent les ratards et les trainées des courbes de restitution.

Le dépouillement quantitatif d'expériences en colonne nécessite le recours à des modèles mathématiques complexes. Le lecteur en trouvera un exposé très complet dans [20] pour les équilibres linéaires et dans [21] pour les équilibres d'échange d'ions. Pour les expériences en réacteur fermé ou en colonne, il trouvera dans [19] une revue des problèmes de mise en oeuvre et des pièges à éviter. Enfin, il pourra se tourner vers les nombreux articles parus à ce sujet dans Soil Science Society of America Journal.

#### IV-CONCLUSIONS :

Nous venons de voir brièvement comment l'approche systémique permettait une description simple des interactions physicochimiques entre un solide et un fluide. Seules des classes d'interaction en nombre limité interviennent :

- \* l'adsorption,
- \* l'échange d'ions,
- \* la réaction chimique,
- \* la précipitation.

Parallèlement, les lois représentatives de ces interactions se divisent en deux catégories :

- \* les lois d'équilibre,
- \* les lois cinétiques.

Il faut toutefois être conscient que nous n'avons pas dressé une liste exhaustive des interactions et que l'expérience peut en suggérer d'autres (rôle des colloïdes, des matières organiques vivantes ou mortes...). Toutefois, celles que nous citons sont certainement les premières à tester tant elles englobent de phénomènes. Ce n'est qu'en cas d'échec qu'il faudra revenir momentanément à une étude analytique fine afin de dégager une nouvelle loi phénoménologique.

On retiendra de la figure 6 le rôle de la physicochimie sur le transport de soluté en solution. La description de l'écoulement seul n'est pas suffisante pour prévoir la restitutions des espèces. Ce n'est que par un dialogue entre spécialistes de l'hydrodynamique et de la physico-chimie que peut être convenablement décrit le mouvement des solutés en milieu naturel.

Enfin, insistons sur une précaution primordiale à respecter dans ces études : la représentation de résultats expérimentaux par une loi théorique n'est PAS la preuve de son bien-fondé. A titre d'exemple, un expérimentateur, utilisant la technique du réacteur fermé, qui s'arrêterait à la mesure de la courbe de disparition dans l'exemple du paragraphe III-1-1-2 pourrait interpréter ces résultats par la loi :

$$(40) \quad Q = \bar{N}_A = 5 \cdot 10^{-3} (N_A)^{0,25}$$

La courbe obtenue est illustrée figure 5. Malheureusement, la relation (40) est à l'évidence erronée puisqu'elle ignore le rôle primordial joué par le cation B. Son utilisation dans des conditions différentes de celles imposées dans le réacteur fermé, en colonne en particulier, mènerait inéluctablement à des erreurs de prévision et à une apparente incohérence des expériences. Ce n'est que lorsque le cadre théorique reconcilie les résultats expérimentaux obtenus dans des mises en oeuvre différentes (réacteur fermé, colonne, conditions initiales variées...) des interactions que l'on peut affirmer avoir trouvé la bonne loi. Et encore...

#### BIBLIOGRAPHIE

- |1| GUGGENHEIM : Thermodynamique. Dunod éditeur, Paris, 1965.
- |2| LEGRAND, POIRIER, LEROY : Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles. Eyrolles éditeur, Paris, 1981.
- |3| P. OLIVE : Le système CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CaCO<sub>3</sub> : memento pratique. Publication 178 de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 1978.

- [4] D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL : Chemisorption. 2ème édition. Butterworths éditeur, Londres, 1964.
- [5] J.J. KIPLING : Adsorption from solutions of non-electrolytes. Academic press, 1965.
- [6] R.J. HUNTER : Zeta potential in colloid science. Principles and applications. Academic press, 1981.
- [7] J.M. CASES : Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants. Bull. Mineral., vol 102, pp684-707, 1979.
- [8] F. HELFFERICH, : Ion exchange. Mac Graw-Hill éditeur, New-York, 1962.
- [9] C.B. AMPHLETT : Inorganic ion exchangers. Topics in inorganic and general chemistry, monograph 2, Elsevier, 1964.
- [10] M.M. REDDY : ion-exchange materials in natural water systems. Dans Ion exchange and solvent extraction. J.A. Marinsky, Y. Marcus éditeurs, vol 7, M. Dekker, 1977.
- [11] G.H. BOLT : Theories of cation adsorption by soil constituents : distribution equilibrium in electrostatic fields. Dans development in soil science, vol 5B, Elsevier, 1979.
- [12] A.F.D. NAMOR, E.AH-SING, J.E. SALMON : ion exchange reactions involving multivalent and complex ions. Dans Theory and practice of ion exchange. International conference, university of Cambridge, 1976.
- [13] R.M. BARRER : Zeolites exchangers. Some equilibrium and kinetic aspects. Dans 5th international conference on zeolites, Naples, L.V. Rees éditeur, Heyden, 1980.
- [14] A.AL-DROUBI, J.L. GRONDIN, B. FRITZ, Y.TARDY : Calcul des équilibres  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ . Rappel des conditions de dissolution et de précipitation de la calcite. Sci. Géol. Bull., vol 31, pp195-202, 1978.
- [15] G. SCACCHI, D. SCHWEICH : Définition générale et mesure de la vitesse d'une réaction chimique. Bull. union des Physiciens Mai 1982, n° 644 p. 827-850.
- [16] K.J. LAIDLER : Reaction kinetics, Pergamon Press, 1963.
- [17] J. VILLERMAUX : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, Lavoisier éditeur, Paris, 1982.
- [18] T.K. SHERWOOD, R.L. PIGFORD, C.R. WILKE : Mass transfer. Chemical engineering series. Mac Graw-Hill éditeur, 1975.
- [19] D. SCHWEICH, M. SARDIN : Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns-A Review. J of Hydrology, 50, pp1-33, 1981.
- [20] J. VILLERMAUX : Theory of linear chromatography. Dans Percolation processes, theory and applications. Stijthof et Noordof éditeurs, the Netherland, 1981.
- [21] F. HELFFERICH, G. KLEIN : Multicomponent chromatography. Theory of interference. M. Dekker éditeur, New-York, 1970.

## NOMENCLATURE

A, B	espèces A, B.
(A), (B)	activités de A, B.
C, $\bar{C}$	concentration en solution (mole.litre <sup>-1</sup> ), sur le solide (mole.g <sup>-1</sup> ).
C <sub>e</sub>	concentration dans le fluide homogène.
C <sub>s</sub>	concentration dans le fluide stagnant externe.
C <sub>i</sub>	concentration dans le fluide stagnant interne.
D, D <sub>e</sub>	coefficient de diffusion, effective.
d <sub>p</sub>	diamètre de grain.
f	fonction.
F	flux de solute.
G	coefficient de Gapon.
x <sub>K</sub> , N <sub>K</sub>	coefficient de sélectivité en fractions, normalités ioniques.
K	constante.
K <sub>d</sub>	coefficient de partage ou distribution.
k	constante de vitesse.
k <sub>e</sub> , k <sub>i</sub>	conductance de transfert externe, interne.
M	masse de solide.
N, $\bar{N}$	normalité ionique en solution, sur le solide.
N <sub>O</sub> , $\bar{N}_E$	normalité totale en solution, sur le solide.
n <sub>Ao</sub>	nombre de mole de A à l'instant initial.
n	exposant de la loi de Freundlich.
P	produit de solubilité.
p, q	charges d'ions.
Q	quantité de soluté disparu.
r	vitesse.
Re	critère de Reynolds.
S <sub>p</sub> , S	surface d'un grain, totale.



$Sc$	critère de Shmidt.
$Sh$	critère de Sherwood.
$t$	temps.
$u$	vitesse de fluide.
$V_p$	volume d'un grain.
$V$	volume de solution.
$x, \bar{x}$	fractions ioniques en solution, sur le solide.
$z_i$	charge d'ion $i$ .

#### Lettres grecques

$\varepsilon$	porosité interne d'un grain.
$\rho$	masse volumique du fluide.
$\rho_s$	masse volumique du solide.
$\tau$	tortuosité du solide.

## L'ECOSYSTEME FLUVIAL

J.P. DESCY, J. LAMBINON

Département de botanique,  
Service de botanique systématique et de phytogéographie,  
Université de Liège,  
Liège, Belgique

### Abstract-Résumé

#### THE RIVER ECOSYSTEM

From the standpoint of the ecologist, a river is an ecosystem characterized by its biocoenosis, in dynamic equilibrium with the abiotic environment. This ecosystem can be envisaged at the structural level by examining its physical, chemical and biological properties, together with the relationships existing between these compartments. The biocoenotic structure of a river is relatively complex: it manifests, among other specific features, the presence of plankton communities which show marked space-time variations. The function of the river ecosystem can be approximated by a study of the relationships between the biotic and abiotic components: primary production, secondary production, recycling of organic matter, etc. Lotic environments are subject to frequent disturbance from various forms of man-made pollution: organic pollution, eutrophication, thermal pollution, mineral pollution, contamination by organic and mineral micropollutants, as well as by radionuclides, mechanical pollution and physical degradation. The biocoenotic effects of these forms of pollution may be evaluated, in particular, using biological indicators (bioindicators): these are either able to show the overall impact of the pollution on the biocoenosis or else they permit the detection and evaluation of certain pollutant forms.

#### L'ECOSYSTEME FLUVIAL

Au point de vue de l'écologiste, le fleuve est un écosystème caractérisé par sa biocénose, en équilibre dynamique avec l'environnement abiotique. Cet écosystème peut être envisagé sur le plan structurel, en examinant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques, ainsi que les relations existant entre ces compartiments. La structure biocénotique d'un fleuve est relativement complexe: elle présente notamment la particularité de comporter des communautés planctoniques, qui présentent des variations spatio-temporelles marquées. Le fonctionnement de l'écosystème fluvial peut être approché par l'étude des relations entre les composantes biotiques et abiotiques: production primaire, productions secondaires, recyclage de la matière organique, etc. Les milieux lotiques subissent de nombreuses agressions dues aux diverses pollutions d'origine anthropique: pollution organique, eutrophication, pollution thermique, pollution minérale, contamination par les micropolluants organiques et minéraux ainsi que les radionucléides, pollution mécanique et dégradations physiques. Les effets biocénotiques de ces pollutions peuvent notamment s'apprécier grâce à l'utilisation des indicateurs biologiques (bio-indicateurs): ceux-ci sont à même, soit de traduire l'impact global des pollutions sur la biocénose, soit de permettre la détection et l'évaluation de certains types de pollutions.

## 1. INTRODUCTION

Pour notre société contemporaine , les eaux fluviales représentent avant tout une ressource naturelle qui peut être exploitée à des usages très diversifiés, en particulier dans les pays industrialisés. On peut ainsi évoquer :

- l'approvisionnement en eau potable, soit par captage de surface, soit par pompage dans la nappe riveraine;
- l'utilisation comme voie navigable, ce qui nécessite souvent des aménagements hydrauliques divers (élévation du plan d'eau par la construction de barrages et d'écluses, rectification du cours, canalisation,...);
- l'exploitation pour la production d'électricité dans des centrales hydro- ou thermoélectriques; dans ce dernier cas, l'eau fluviale intervient essentiellement pour assurer le refroidissement des circuits; or, comme le rendement énergétique est faible (30 à 40 %), une importante proportion des calories produites est rejetée dans l'environnement aquatique; cette pollution thermique s'accompagne, dans le cas des centrales nucléaires, de rejets radioactifs;
- les utilisations au niveau industriel, qui sont multiples et se traduisent soit par une consommation d'eau, soit par le rejet d'eaux usées véhiculant les résidus des processus de fabrication (calories et/ou substances organiques et minérales);
- les utilisations au niveau domestique, qui ont également pour effet une consommation d'eau et le rejet d'effluents riches en matières organiques, en substances diverses (par exemple le phosphore, provenant principalement des détergents et de la biodégradation des matières organiques) et éventuellement en germes pathogènes;
- les utilisations pour l'agriculture (irrigation, arrosage...) et l'élevage;
- les exploitations halieutiques (pêche sportive et commerciale) et recréatives.

Le fleuve est pourtant d'abord un milieu naturel, résultant de l'écoulement de l'eau des précipitations dans un bassin hydrographique plus ou moins vaste. Il possède donc un certain nombre de caractéristiques physiques dépendant des propriétés particulières du bassin versant : climat, géomorphologie, nature des sols, type de couverture végétale... Ses eaux présentent des caractéristiques chimiques propres, liées à la nature des roches du bassin versant, éventuellement modifiées par les résidus des activités humaines (exploitation agricole,...). Enfin, le fleuve supporte une biocénose particulière dont la nature et la structure sont en grande partie déterminées par les facteurs physiques et chimiques de l'environnement. En un mot, il s'agit d'un

écosystème aquatique, avec ses diverses composantes biotiques et abiotiques, qui constituent un ensemble, une unité fonctionnelle plus ou moins complexe. C'est le bon fonctionnement de cet écosystème fluvial qui assure le maintien d'un ~~e~~ eau de qualité, essentielle à la plupart des activités humaines.

## 2. STRUCTURE DE L'ECOSYSTEME FLUVIAL

### 2.1. Caractéristiques physiques

Dans la plupart des cas, le fleuve se situe en majeure partie dans des zones de plaine : la pente est faible et donc la vitesse moyenne du courant est relativement réduite. De même, le régime thermique du fleuve est plus variable au cours de l'année que dans la partie amont du bassin hydrographique : en particulier, les températures maximales sont plus élevées.

En fonction des caractéristiques du bassin versant et du climat, le débit des eaux présente des variations saisonnières plus ou moins accusées, qui déterminent le régime hydrologique. Différents types de régime peuvent se présenter (nival, glaciaire, pluvial...), les plus simples présentant une période de hautes-eaux et une période d'étiage.

L'eau des rivières et des fleuves transporte une quantité variable de matières en suspension (M.E.S.) provenant de l'érosion des bassins versants. Comme la vitesse du courant conditionne la quantité et la taille des particules en suspension, il faut s'attendre à observer des variations liées à celles du régime hydrique : on parlera de "débit solide" pour se référer à la charge en M.E.S. En particulier, en période de débit hydrique faible, les vitesses de courant relativement basses ne permettent que le transport de particules de petite taille (silt, argiles, matières organiques) et une sédimentation se produit pour les particules **plus** grossières, qui constituent des dépôts sur le fond. Quant aux sédiments fins, ils ne peuvent s'accumuler que dans les zones à courant pratiquement nul : toutefois des phénomènes complexes de précipitation et de flocculation peuvent intervenir dans ce processus. La stabilité des dépôts de sédiments sur le fond d'un fleuve est cependant toute relative, puisqu'ils peuvent être, au moins partiellement, remis en suspension lors des périodes de crue. Ce phénomène dépend surtout de la vitesse du courant au niveau du fond, qui est elle-même conditionnée par la morphologie du lit et par la profondeur d'eau.

La nature des fonds dépend évidemment des mêmes facteurs (pente, vitesse du courant, régime hydrique, nature du bassin versant, érosion). Bien que quelque peu variables suivant les cas, les fonds des grandes rivières et des

fleuves se composent surtout de sables et de fins graviers, avec localement des dépôts de sédiments fins moins stables, susceptibles d'être déplacés en période de hautes-eaux.

Enfin, la pénétration de la lumière dans l'eau est limitée par la turbidité des eaux, variant elle-même fortement en fonction de la charge en M.E.S. La faible transparence de l'eau ne permet donc pas, en milieu potamique profond, l'installation d'une flore benthique autotrophe et de la faune qui lui est associée (voir paragraphe 2.3.2) dans les cours d'eau à profondeur faible.

## 2.2. Caractéristiques chimiques

### 2.2.1. Les sels dissous

Les eaux de surface contiennent, en proportion variable suivant la nature des roches du lit et du bassin hydrographique, différents éléments dissous, sous forme ionique. Certains sont présents à des concentrations relativement importantes : ce sont les éléments majeurs ou macroéléments ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{Cl}^-$ ). Le degré total de minéralisation de l'eau et les proportions des différents ions sont éminemment variables suivant la nature du substrat géologique : cependant, à l'échelle du globe, on note (Conway, 1942, in Dussart, 1966) une dominance marquée des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{CO}_3^{--}$ , provenant de la dissolution des roches calcaires. Les hydrogénocarbonates ou bicarbonates jouent, comme on le verra plus loin, un rôle important dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques.

Les éléments mineurs ou microéléments sont essentiellement l'azote (N), le phosphore (P) et le silicium (Si). L'azote minéral ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) et le phosphore (sous différentes formes, dissoutes ou particulières) ne sont présents naturellement qu'à faible concentration (moins de 1 mg/l) et sont considérés comme les facteurs limitants de la croissance des végétaux autotrophes. Ils sont donc parmi les paramètres qui vont déterminer la production primaire et la productivité de l'ensemble de la biocénose aquatique. Quant à la silice, présente sous différentes formes dissoutes et particulières, elle intervient surtout comme facteur de croissance pour les diatomées (algues jaune-brun à "carapace" siliceuse, constituants importants du phytoplancton et du périphyton), mais elle se trouve rarement, dans les eaux courantes, à des concentrations limitantes.

Enfin, les eaux de surface contiennent divers éléments (Fe, Cu, Co, B, Mn, Mo, Zn, Al ...) dont la plupart interviennent dans des processus biologiques essentiels (photosynthèse, respiration, fixation d'azote gazeux,...). Ces

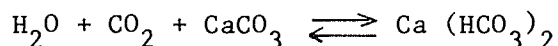
éléments ne sont le plus souvent présents qu'à l'état de traces, sauf en ce qui concerne le fer et le manganèse; <sup>ceux-ci</sup> atteignent fréquemment des concentrations plus importantes, surtout sous forme colloïdale : à cause de leur faible solubilité en eau neutre ou alcaline et en conditions oxydantes, ils interviennent dans des processus de précipitation; ils sont alors stockés dans les sédiments, principalement sous forme de phosphates et d'hydroxydes pour le fer ferrique et de carbonates et d'hydroxydes pour le manganèse. Ils peuvent être éventuellement remis en solution, en conditions réductrices et en milieu acide.

### 2.2.2. Les gaz dissous

Les principaux gaz dissous dans les eaux naturelles sont l'oxygène ( $O_2$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et l'azote ( $N_2$ ). L' $O_2$  et le  $CO_2$  sont particulièrement importants pour le fonctionnement de l'écosystème.

L'oxygène est nécessaire à la respiration de tous les organismes aquatiques. Constituant important de l'atmosphère, il est peu soluble dans l'eau et cette solubilité diminue avec l'élévation de la température. D'autre part, la photosynthèse des plantes vertes aquatiques fournit de l'oxygène par photolyse de l'eau et peut ainsi intervenir de façon importante dans l'équilibre du milieu.

Le dioxyde de carbone est la principale source de carbone des végétaux autotrophes : il est absorbé par le processus photosynthétique et produit par la respiration et la biodégradation des matières organiques; il peut également être dissous à partir de l'atmosphère, où sa teneur se situe entre 0,033 et 0,044 %, son coefficient de solubilité étant voisin de 1. Les eaux de pluie et de ruissellement contribuent également aux apports de  $CO_2$  en eau douce. En solution aqueuse, le  $CO_2$  libre forme de l'acide carbonique, biacide faible qui est responsable des pH bas rencontrés dans les eaux pures ou très pauvres en carbonates. Par contre, en présence de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ) il y a formation de bicarbonate :



On se trouve donc alors en présence de deux autres formes de  $CO_2$  : le  $CO_2$  semi-combiné ( $HCO_3^-$ ) et le  $CO_2$  combiné ( $CO_3^{--}$ ). L'équilibre entre les différentes formes de  $CO_2$  détermine, dans la plupart des eaux de surface, le pH de l'eau.

Ce système est d'une importance primordiale pour le fonctionnement de l'écosystème aquatique . En effet :

- Les bicarbonates constituent un stock de  $CO_2$  pour la photosynthèse des végétaux autotrophes, qui l'utilisent soit par déplacement du  $CO_2$  à partir des bicarbonates, soit par dissociation directe de ces derniers; on comprend donc le rôle

important joué par l'alcalinité ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$ ) des eaux en ce qui concerne la productivité des milieux aquatiques.

- Le système tampon correspondant à l'équation chimique ci-dessus limite les variations de pH dues à la production et à la consommation du  $\text{CO}_2$  : un excès de  $\text{CO}_2$  dissous provoque un abaissement du pH, mais celui-ci est cependant limité par la formation de bicarbonates; par contre, une consommation importante de  $\text{CO}_2$  entraîne une augmentation du pH, ce qui induit une dissociation des bicarbonates et une précipitation des carbonates de calcium, très peu solubles (P.S.  $\approx 10^{-8}$ ). Il existe donc aussi une relation entre les valeurs de l'alcalinité et celles du pH observées dans les milieux aquatiques : les cours d'eau peu minéralisés, à alcalinité faible, présentent des pH acides ou proches de la neutralité; par contre, des rivières s'écoulant sur des roches riches en  $\text{CaCO}_3$  ont des pH alcalins, se situant le plus souvent, en conditions naturelles, entre 7,5 et 8,3.

### 2.2.3. Les matières organiques

Les eaux courantes contiennent une quantité variable de matières organiques, en solution ou en suspension, provenant naturellement de la décomposition des déchets et des organismes morts.

Les matières organiques en suspension sont susceptibles de se déposer sur les fonds, par sédimentation et flocculation. Dès lors les processus de décomposition et de minéralisation, aboutissant à la conversion de la matière organique en éléments minéraux simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{--}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ...), se déroulent à la fois dans la phase aqueuse et au niveau du sédiment, où divers processus anaérobiques peuvent prendre place.

## 2.3. La biocénose : structure et fonctionnement

### 2.3.1. Description générale

Comme le montre le schéma de la fig. 1, l'écosystème du "rithron" (ruisseaux, rivières) et du "potamon" (grandes rivières, fleuves) se caractérise d'abord par des apports de sels minéraux et de matière organique, dissoute ou particulaire, à partir de l'amont. Suivant la longueur du tronçon considéré et le niveau trophique du système, ces substances sont utilisées partiellement ou totalement par la biocénose. Il en résulte une production de biomasse, de déchets et de substances dissoutes, dont une partie est exportée vers l'aval. Le fonctionnement d'un écosystème lotique, c'est-à-dire d'eau courante, est donc très

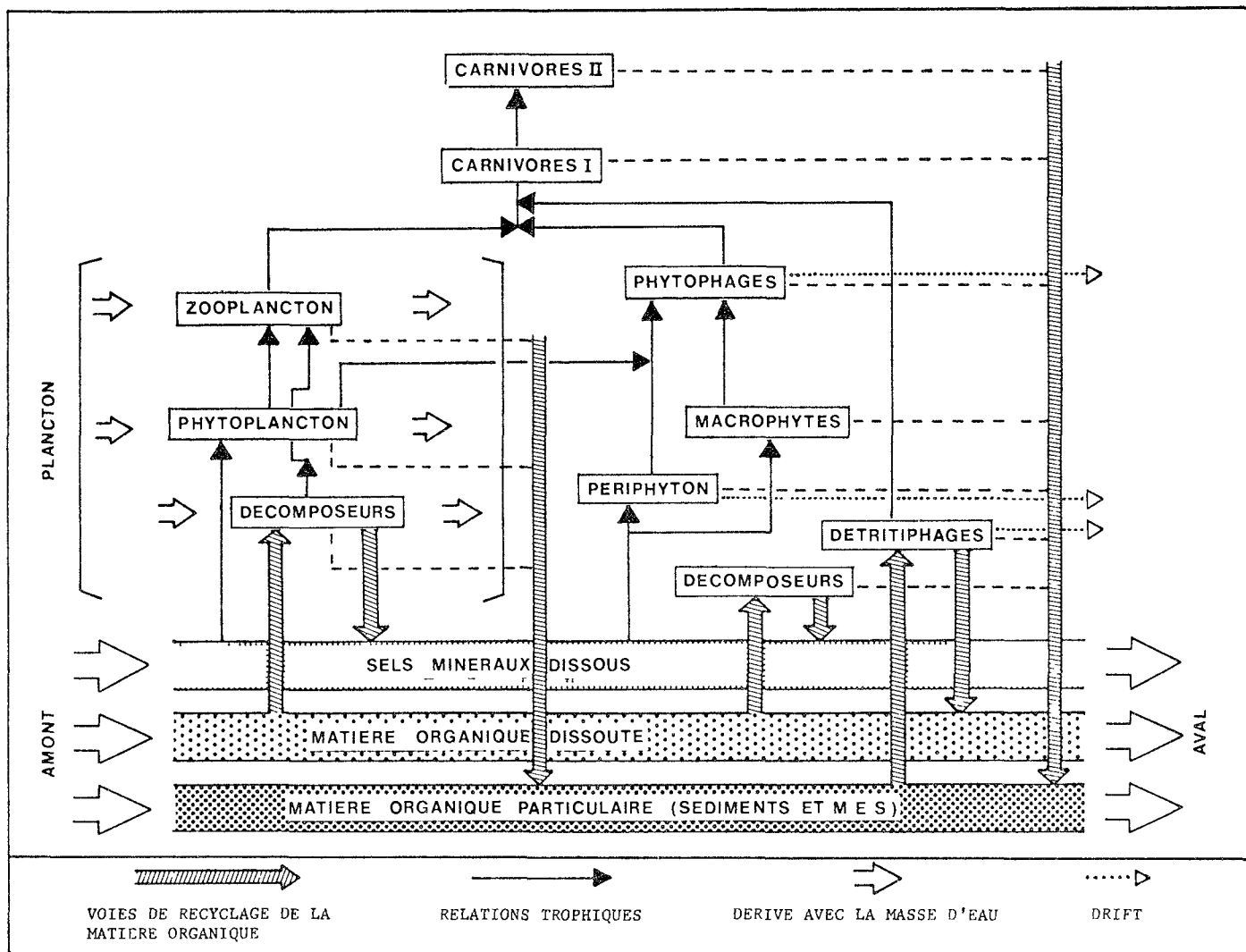


Fig. 1.- Schéma de la structure de l'écosystème fluvial (d'après Tuffery, in Pesson, 1980, modifié).

différent des milieux lenticques (lacs, étangs) qui sont des systèmes beaucoup plus fermés, où les matières organiques et minérales sont plus ou moins piégées et recyclées principalement à l'intérieur du système.

La structure des milieux lotiques suppose généralement un enrichissement progressif en sels minéraux et substances organiques de l'amont vers l'aval : c'est donc, a priori, le milieu fluvial qui est le plus "eutrophe", puisqu'il reçoit l'apport de vastes bassins versants.

Le fleuve se rapproche toutefois quelque peu des milieux lenticques par l'existence d'une catégorie particulière d'organismes : le plancton (potamoplancton), qui dérive avec la masse d'eau et dont le développement est avant tout lié aux conditions hydrologiques (voir fig. 2). Il suffit en fait que la



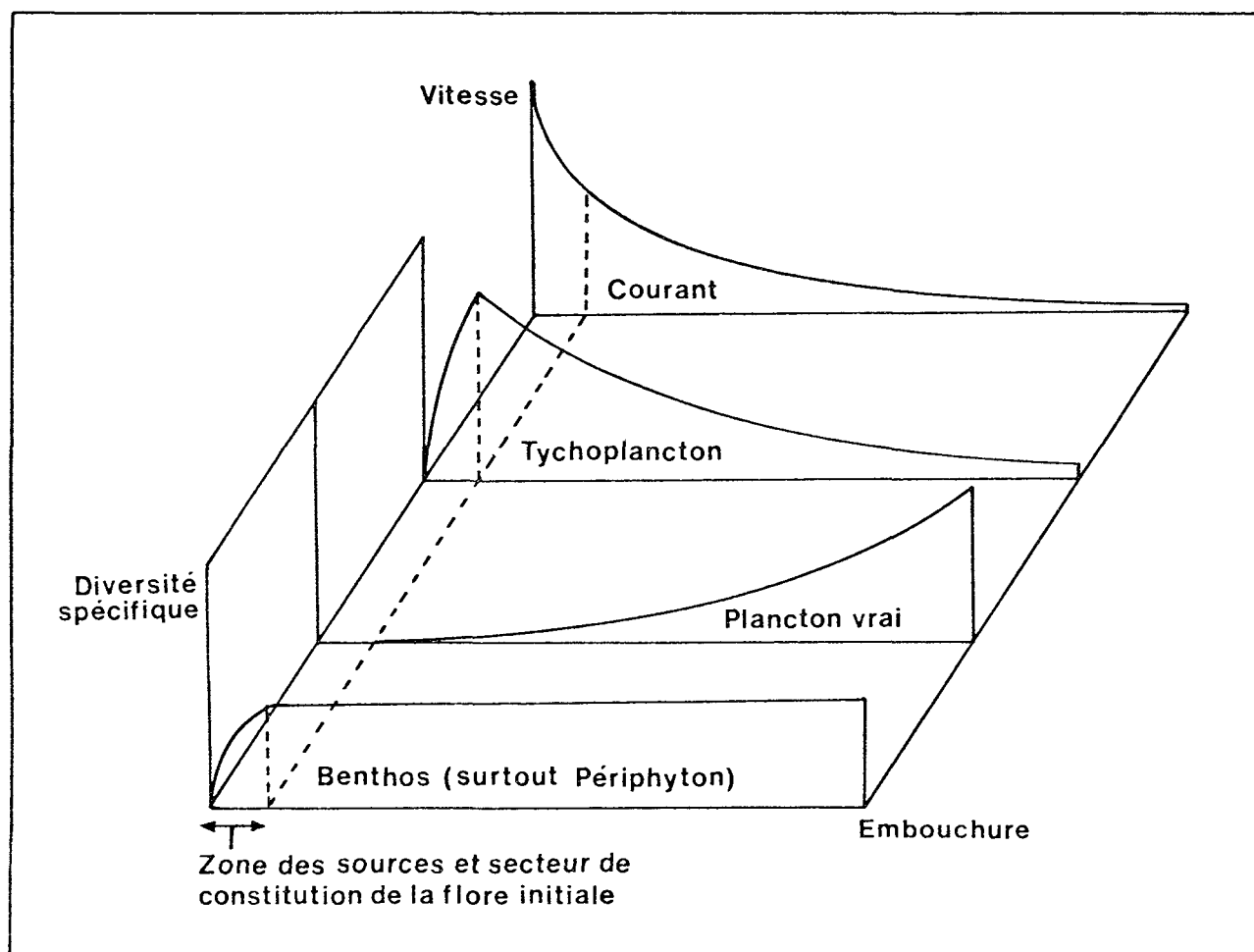


Fig. 2.- Schéma de l'évolution de la flore algale des eaux courantes, de la source à l'embouchure (d'après Pierre, 1975, modifié).

vitesse du courant soit suffisamment faible (environ 100 cm/sec) pour permettre la reproduction des organismes planctoniques. Le potamoplancton a deux origines possibles : il s'agit soit d'espèces planctoniques vraies qui proviennent de milieux lenticques, soit d'espèces benthiques vivant dans le cours d'eau et détachées de leur substrat (tychoplancton). Habituellement, c'est le plancton vrai qui est dominant en milieu fluvial.

### 2.3.2. Composition de la biocénose

#### a. Les producteurs

Les végétaux photosynthétiques sont représentés, en milieu fluvial, par trois catégories d'organismes : le phytoplancton, le périphyton (algues généralement microscopiques fixées aux objets submergés tels que pierres, racines ou

macrophytes) et les macrophytes (algues macroscopiques et bryophytes, végétaux supérieurs fixés). La présence et le développement de la dernière catégorie dépendent surtout, en conditions naturelles, de la profondeur et de l'existence de substrats favorables. En milieu potamique profond, les macrophytes se réduisent souvent à une colonisation des rives et des hauts fonds; ils sont représentés par des espèces à parties végétatives totalement immergées (hydrophytes submergés : Myriophyllum, Elodea, Potamogeton, Ranunculus fluitans, ...) ou venant flotter en surface (hydrophytes flottants : Nymphaea, Nuphar, Nymphoides...), ainsi que par des héliophytes, c'est-à-dire des végétaux de type "roseau" (Phragmites, Scirpus lacustris,...). De même, la profondeur et la turbidité des eaux peuvent contrarier le développement du peuplement de cryptogames benthiques : ceux-ci se limitent alors à une frange littorale, dont l'ampleur varie avec la transparence de l'eau. Localement, dans des secteurs aux eaux rapides et à fonds rocailleux, des végétaux rhéophiles (c'est-à-dire adaptés à des courants violents), des mousses aquatiques en particulier, peuvent connaître un développement important, mais ces faciès sont en principe plutôt typiques des rivières de moindre importance.

En fonction même de ce développement du benthos plus limité que dans les cours d'eau peu profonds, une grande partie de la production primaire en milieu fluvial est assurée par le phytoplancton. Celui-ci est presque toujours dominé par des diatomées typiquement planctoniques (espèces des genres Asterionella, Tabellaria, Fragilaria, Cyclotella, Coscinodiscus, Stephanodiscus), à côté de diverses espèces d'origine benthique. Le second groupe par ordre d'importance est constitué par des chlorophycées (algues vertes unicellulaires ou coloniales : Scenedesmus, Ankistrodesmus, Pediastrum, Chlorella, Chlamydomonas...). D'autres groupes d'algues se rencontrent encore et traduisent souvent l'existence de conditions particulières; par exemple, le développement de cyanophycées (algues bleues) lors d'un réchauffement ou d'un enrichissement en matières organiques. La composition qualitative et quantitative du potamoplancton présente bien entendu des variations saisonnières importantes, liées d'abord au régime hydrologique, ensuite à des facteurs tels que la lumière, la température, la disponibilité en nutriments et la prédation par les microphages.

La production primaire peut être évaluée de deux manières. La première consiste à mesurer la biomasse des producteurs primaires, suivant diverses techniques (pesée, comptages, dosage des pigments chlorophylliens...); on peut alors grâce à un échantillonnage représentatif dans le temps, évaluer des taux de production exprimés en biomasse par unité de surface et par unité de temps (par exemple en g/m<sup>2</sup>/an). Une deuxième approche consiste à estimer l'activité photosynthétique : on mesure alors, pendant des périodes déterminées, la production

d'oxygène ou l'assimilation de carbone. Ces données sont obtenues soit en isolant les communautés étudiées dans des enceintes closes ("light and dark bottle" pour le plancton), soit à partir de la mesure des échanges gazeux dans le milieu pendant des cycles de 24 h. Dans ce dernier cas, on évalue la production d'O<sub>2</sub> à partir de l'équation générale (Odum, 1956):

$$C = P - R \pm D$$

où C = taux de variation des teneurs en O<sub>2</sub> dissous;

P = production d'O<sub>2</sub>;

R = consommation d'O<sub>2</sub>;

D = coefficient d'échange avec l'atmosphère, dépendant de l'écart par rapport à la saturation.

L'évaluation de la production primaire à partir de l'activité photosynthétique peut également déboucher, grâce à un échantillonnage représentatif, sur l'élaboration de bilans de production dans le temps, exprimés par exemple en g O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/an (cf. notamment Lack & Berrie, 1976 et Kowalczewski & Lack, 1971 pour la Tamise).

#### b. Les consommateurs

Ces organismes, qui se situent à différents niveaux trophiques (voir fig. 1), peuvent être de nature planctonique, benthique ou pélagique.

- Le zooplancton se compose de protozoaires, de rotifères et de petits crustacés; on peut y inclure éventuellement les larves nageuses de mollusques, comme celle de la moule Dreissena, ainsi que des coelentérés (méduses). Les rotifères constituent souvent le groupe dominant. Comme beaucoup de ces animaux sont phytophages, leur développement est étroitement corrélé à celui du phytoplancton.
- Le benthos comprend une faune d'invertébrés extrêmement diversifiée, les composants les plus importants étant des mollusques, des vers (oligochètes, nématodes), des insectes et des crustacés (amphipodes, isopodes, décapodes). Compte tenu des caractéristiques du milieu fluvial, les organismes filtreurs se nourrissent donc de matières en suspension (mollusques bivalves : Unio, Anodonta, Dreissena), et les animaux détritivores (oligochètes, gastéropodes, crustacés et insectes) constituent une part importante de la biomasse.
- Le reste de la faune comprend surtout les poissons ainsi que d'autres vertébrés associés de façon plus ou moins étroite au milieu aquatique (amphibiens, reptiles, oiseaux, mammifères). La faune piscicole du potamon se compose typiquement d'espèces d'eau calme : c'est, en Europe, la zone à brème (Huet, 1949), où dominent les Cyprinidés, accompagnés par des espèces prédatrices (Percidés, Esocidés).

### c. Les décomposeurs

Cette catégorie concerne surtout les bactéries et les champignons (inclus les levures). On peut y adjoindre d'autres organismes, partiellement ou totalement hétérotrophes, comme des algues ou des protozoaires qui ingèrent des molécules organiques particulières ou dissoutes. En fait, du point de vue chimique, les processus de biodégradation comprennent deux phases (Sorokin & Kadota, 1972) :

- une phase de décomposition : hydrolyse des hauts polymères organiques d'origine animale et végétale en composés de faible poids moléculaire;
- une phase de minéralisation : transformation des petites molécules organiques en substances minérales simples, avec généralement consommation d'oxygène.

La réalisation de cette biodégradation suppose une transformation préalable des organismes morts en matière organique particulière, puis en grosses molécules organiques dissoutes : c'est, en partie, le rôle des détritivores évoqués plus haut (voir § b et <sup>fig. 1)</sup>. Ces différents processus se déroulent à la fois dans la phase aqueuse et au niveau du sédiment : leur évaluation doit donc être réalisée au niveau de ces deux compartiments de l'écosystème.

## 3. LA DEGRADATION ANTHROPOGENE DE L'ECOSYSTEME FLUVIAL

L'homme est responsable de modifications très diverses des caractéristiques abiotiques et biotiques de cet écosystème. Les pollutions et nuisances diverses induites par cette action anthropogène peuvent être schématiquement classées en pollution organique (inclus l'eutrophisation) et microbiologique, pollution thermique, pollution minérale, pollution radioactive, dégradation physique et pollution mécanique.

### 3.1. La pollution organique et microbiologique

La pollution organique est la plus répandue, puisqu'elle résulte du rejet dans les eaux de surface des effluents organiques d'origine domestique, agricole (lisiers...) et industrielle (rejets d'abattoir, de laiterie, de tannerie, de papeterie, de sucrerie, de conserverie,...).

Les matières organiques biodégradables sont, comme les éléments normaux de l'écosystème, décomposées par les microorganismes présents dans le milieu naturel : il s'agit du processus normal d'autoépuration, qui s'accompagne d'une consommation de l'O<sub>2</sub> dissous dans l'eau. En conditions normales, on l'a vu, l'oxygène est refourni à partir de l'atmosphère et par la photosynthèse des végétaux verts aquatiques. Cependant, si la quantité de déchets organiques déversés est trop

importante pour le cours d'eau récepteur, un déficit d'oxygène se manifeste; dans les cas graves, le phénomène peut aller jusqu'à la disparition quasi totale de l'oxygène, s'accompagnant de la formation de substances toxiques ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

L'effet de la pollution organique sur les organismes aquatiques se traduit évidemment par l'élimination des espèces exigeantes pour l'oxygène, puis par l'appauvrissement de la faune et de la flore, pour aboutir à une biocénose dégradée, composée uniquement d'espèces tolérantes.

Beaucoup de ces espèces résistantes se nourrissent des matières organiques ou de leurs sous-produits et participent de ce fait au processus de biodégradation : les déchets organiques peuvent ainsi être consommés et transformés finalement en sels minéraux, qui, à leur tour, sont utilisés par les plantes aquatiques. La croissance de la végétation aquatique permet alors une photosynthèse accrue : les végétaux verts participent ainsi à l'autoépuration en absorbant les produits de la biodégradation et en refournissant de l'oxygène au milieu. Bien entendu, l'efficacité du phénomène dépend de l'importance des rejets ainsi que de la nature et de la taille de la rivière réceptrice : si la capacité autoépuratrice de cette dernière est dépassée, la pollution peut persister sur des dizaines de kilomètres.

De plus, la biodégradation d'une pollution organique relativement importante est susceptible d'entraîner un enrichissement excessif des eaux en nutriments (surtout nitrates et phosphates) : c'est le phénomène d'eutrophisation, qui se manifeste notamment par une croissance excessive de la végétation aquatique. La pollution organique n'est pas la seule cause de l'eutrophisation des eaux : le lessivage des terres agricoles par la pluie et les phosphates additionnés aux détergents y concourent pour une part importante. Dans un écosystème lotique, cette situation peut entraîner des inconvénients plus ou moins graves, tels que l'obstruction mécanique du lit (risque d'inondations, obstacle à la pêche...), une pollution organique différée à la mort des végétaux, ainsi que des variations journalières importantes des qualités physico-chimiques de l'eau ( $\text{O}_2$ , pH,  $\text{NH}_4^+$ ), parfois responsables de mortalités massives de poissons.

La pollution organique des eaux s'accompagne souvent d'une pollution microbiologique, qui consiste dans la prolifération de germes pathogènes (bactéries, virus...), d'origine humaine ou animale, présents dans les rejets. Ces microbes peuvent causer chez l'homme des maladies infectieuses, telles que le choléra, la poliomyélite, l'hépatite virale ou le typhus. Les risques épidémiologiques sont évidemment liés à la consommation d'eau contaminée ou improprement traitée ainsi qu'à la baignade dans une eau douteuse.

Les micropolluants organiques constituent une catégorie particulière du fait qu'ils sont peu biodégradables, hautement toxiques pour certains organismes et susceptibles d'être accumulés par ceux-ci jusqu'à atteindre une concentration nocive ou même mortelle. Il s'agit par exemple de dérivés de pesticides ou de PCB, substances utilisées dans l'industrie et comme stabilisants dans de multiples produits. En raison du danger qu'ils présentent pour l'environnement et pour l'homme, l'usage de ces composés est sévèrement réglementé; cependant dans la pratique, leur utilisation est telle (pesticides en agriculture notamment) que tout notre environnement est plus ou moins fortement contaminé.

La pollution par les hydrocarbures et les détergents est encore un autre aspect particulier de la pollution organique : il s'agit de substances non ou peu dégradables (sauf pour certains détergents), parfois toxiques (phénols), qui forment généralement un film à la surface de l'eau, perturbant ainsi les échanges gazeux avec l'atmosphère.

### 3.2. La pollution thermique

Le réchauffement d'un fleuve par des rejets d'eaux chaudes, ou pollution thermique, accentue les effets néfastes de la pollution organique. Une hausse de la température de l'eau a plusieurs conséquences : elle diminue la solubilité de l'oxygène dans l'eau (un litre d'eau saturée en  $O_2$  contient 11,3 mg d'oxygène à 10° et 9,2 mg à 20°C); elle stimule l'activité de biodégradation des matières organiques et augmente la consommation d'oxygène par les microorganismes; elle augmente enfin la respiration des plantes et des animaux aquatiques.

Un réchauffement des eaux peut donc entraîner, à charge organique égale, une situation localement beaucoup plus critique. Dans la réalité, le phénomène est aggravé par le fait que les échauffements les plus importants s'observent généralement en période d'étiage et donc quand la charge polluante est la plus élevée.

La pollution thermique a également des effets directs sur les organismes aquatiques, qui sont généralement adaptés à des gammes de température relativement étroites et sont particulièrement sensibles à des "chocs thermiques" (variations importantes dans un court laps de temps). Enfin, les eaux chaudes favorisent l'expansion de certaines maladies (comme des affections parasitaires des poissons) ainsi que le développement d'espèces "thermophiles" qui tendent à supplanter les populations originelles et se révèlent souvent d'un intérêt moindre pour l'écosystème : par exemple, prolifération d'algues bleues non ou peu consommées par les animaux phytophages et qui libèrent fréquemment des toxines.

### 3.3. La pollution minérale et radioactive

Les rejets domestiques et surtout industriels peuvent également modifier dans une large mesure la composition minérale des eaux, induisant ainsi une altération de leurs qualités naturelles et des perturbations au niveau des peuplements végétaux et animaux. Cette pollution minérale peut concerner, tout d'abord, les éléments minéraux majeurs. Une perturbation grave de cet équilibre touche par exemple la croissance et le développement des végétaux aquatiques ou encore des fonctions physiologiques essentielles chez les animaux.

Il peut s'agir aussi de micropolluants, présents à des concentrations très faibles (moins de 1 mg par litre d'eau) mais hautement toxiques, comme le mercure, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le zinc... De plus, même si ces métaux lourds ne sont pas directement toxiques vu leur faible concentration dans l'eau, ils peuvent être accumulés fortement par des organismes vivants, de telle sorte que des espèces situées en fin de la chaîne alimentaire - et c'est le cas de l'homme consommant le produit de sa pêche - peuvent être soumis à une contamination plus ou moins dangereuse.

La pollution radioactive des rivières soulève des problèmes analogues aux précédents. En conditions normales, les effluents des centrales nucléaires rejetés dans un fleuve contiennent divers radionucléides ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,...) mais leur concentration dans l'eau reste faible, bien en-deçà des limites considérées comme dangereuses. Certains incidents survenant dans le fonctionnement de ces installations nucléaires peuvent toutefois provoquer temporairement une radiocontamination plus marquée. De toute façon, le cheminement de ces éléments dans l'écosystème aquatique est encore imparfaitement connu : la concentration dans la chaîne alimentaire est possible, comme pour les métaux lourds et les micropolluants organiques. On sait en tout cas que des organismes tels que les mousses, les mollusques bivalves et dans une certaine mesure les poissons, accumulent fortement certains éléments potentiellement dangereux. Les échanges possibles entre l'eau et les sédiments et les phénomènes de piégeage des radionucléides par ces derniers doivent aussi faire l'objet de nouvelles recherches.

### 3.4. La dégradation physique et la pollution mécanique

En plus des pollutions d'origine domestique, industrielle ou agricole, l'homme transforme les cours d'eau pour la navigation (construction de canaux, d'écluses et de barrages, dragage des fonds), pour la constitution de réserves d'eau (édification de grands barrages-réservoirs), pour la lutte contre les inondations ou l'érosion (curages, rectifications, empierrement ou bétonnage des rives)... La dégradation physique causée par ces travaux est souvent catastrophique

pour le fonctionnement de l'écosystème fluvial. Par la destruction des biotopes, l'uniformisation du lit et du régime hydrologique, on atteint un degré d'altération important et parfois irréversible, qui va de l'élimination temporaire de la végétation et de la faune qu'elle abrite (d'où une diminution de la productivité et du pouvoir autoépurateur) à une altération définitive dont les effets les plus spectaculaires se marquent au niveau des peuplements piscicoles. De plus, les barrages ralentissent ou empêchent le déplacement des poissons, touchant ainsi la recolonisation naturelle de certains secteurs et les migrations reproductrices de certaines espèces (disparition du saumon et de l'aloise dans divers fleuves européens).

Enfin, les travaux dans les rivières ou le rejet de matières en suspension (par exemple ~~eaux~~ de lavage des carrières) sont la cause de ce que l'on appelle la pollution mécanique : elle entraîne une turbidité des eaux (d'où effet sur la photosynthèse), un colmatage des fonds (d'où effet sur la faune et la flore du fond) et provoque notamment des traumatismes des branchies chez les poissons.

#### 4. LA FAUNE ET LA FLORE AQUATIQUE, "INSTRUMENTS DE MESURE" DE LA QUALITE ECOLOGIQUE DES EAUX

Toute altération des caractéristiques physiques et chimiques d'une rivière entraîne inéluctablement une modification de l'écosystème tout entier, sur le plan de la composition floristique et faunistique, de la structure des biocénoses et de l'efficacité des grands processus fonctionnels tels que la production primaire, les divers maillons de la consommation et la biodégradation.

Un fait important est la grande différence existant entre les divers types naturels d'eau courante en ce qui concerne leur résistance aux pollutions et altérations anthropogènes : concrètement, une même décharge d'effluent aura un effet écologique très variable suivant les caractéristiques naturelles du cours d'eau dans lequel elle s'effectue. Il est évident qu'au niveau d'une gestion rationnelle des eaux, cela conditionne notamment l'adaptation des normes de rejet à la rivière concernée et le choix des sites d'implantation des industries ou autres sources de pollution. A cet égard, les eaux fluviales, généralement riches en sels minéraux et à productivité biologique naturellement élevée, se caractérisent d'ordinaire par une capacité autoépuratrice considérable, qui leur assure une résistance maximale aux multiples agressions qu'entraîne une utilisation humaine souvent dense et multifforme.

Il n'empêche que la dégradation de l'écosystème fluvial peut revêtir un aspect catastrophique : une altération même très temporaire peut entraîner un dommage plus ou moins irréversible pour la flore et la faune aquatiques, c'est-à-dire pour tout le fonctionnement du système. C'est le cas par exemple d'une



pollution toxique aiguë, d'une chute importante du taux d'O<sub>2</sub> dissous, de chocs thermiques brutaux,...

On comprend aisément dès lors que, à côté de l'analyse directe des polluants dans les eaux, se soient développées des méthodes basées sur l'étude des organismes aquatiques visant à la détection des pollutions et à l'appréciation de la qualité écologique des eaux. Les analyses physiques et chimiques effectuées dans les eaux ont leur spécificité et par conséquent leurs limites : elles donnent essentiellement la possibilité de déterminer la nature des pollutions et les concentrations des substances polluantes, mais elles ne permettent pas d'en mesurer les effets sur le milieu aquatique. C'est précisément le rôle de l'analyse biologique que de déterminer l'impact global des pollutions sur l'écosystème aquatique ou ses composants.

De plus, il ne faut pas perdre de vue que, dans des rivières où l'on rejette des effluents domestiques et/ou industriels, la composition chimique de l'eau peut varier fortement dans le temps; une mesure effectuée à un moment donné n'est donc pas représentative de la qualité moyenne de l'eau : il faudra faire plusieurs mesures, ou mieux des mesures en continu, pour obtenir des valeurs représentatives. Or, les peuplements d'animaux et de végétaux aquatiques subissent toutes ces variations : leur étude permet donc l'intégration de la qualité des eaux dans le temps, ainsi que, souvent, la détection des pollutions discontinues ou passagères.

On peut distinguer deux grands types de méthodes biologiques (cf. e.a. Pesson, 1980).

La première catégorie est basée sur l'étude de la nature et de la composition des peuplements; ces méthodes aboutissent souvent à des valeurs chiffrées appelées indices biotiques et permettent d'apprécier globalement la qualité des eaux. Les algues microscopiques (en particulier les diatomées), les bryophytes et les macroinvertébrés benthiques sont les organismes le plus couramment pris en considération dans ce type d'études.

La seconde approche est basée sur l'accumulation particulière de certains polluants par des organismes, qui sont utilisés comme détecteurs et estimateurs de ces pollutions (micropolluants organiques et minéraux, éléments radioactifs). C'est ainsi que les mousses aquatiques se sont révélées être d'excellents bioindicateurs de la disponibilité du milieu aquatique en métaux lourds, en radionucléides et probablement en pesticides (PCB et  $\gamma$ -HCH):

- elles stabilisent la grande variabilité se manifestant dans le milieu aquatique;
- elles concentrent fortement les métaux lourds, les radionucléides et dans une moindre mesure les pesticides, ce qui facilite grandement l'analyse;

- elles permettent d'estimer par exemple la portion disponible d'un métal, dont la concentration globale dans les eaux a biologiquement moins d'importance que la forme sous laquelle il s'y trouve.

Il ne fait pas de doute enfin que le développement des recherches à la fois in situ et en laboratoire sur l'autoécologie des principaux organismes aquatiques et sur le comportement des divers polluants en fonction des variations de l'environnement physico-chimique permettra un nouvel essor de l'étude intégrée de l'écosystème fluvial. C'est là un fondement essentiel de la modélisation de son fonctionnement, instrument efficient d'estimation prévisionnelle de son devenir face à des impacts humains prévisibles et base de l'établissement des normes qu'implique la sauvegarde d'une qualité exigée par la plupart des utilisations de cette ressource naturelle.

### Bibliographie

- DUSSART, B., 1966. - Limnologie. L'étude des eaux continentales. Gauthier-Villars, Paris, 677 p.
- GOLTERMAN, H.L. & CLYMO, R.S., 1967. - Chemical environment in the aquatic habitat. Proc. IBP-symposium (1966), Amsterdam, 322 p.
- HUET, M., 1949. - Aperçu des relations entre la pente et les populations piscicoles des eaux courantes. Schweiz. Z. Hydrol., 11, 333-351.
- HYNES, H.B.N., 1970. - The ecology of running waters. Liverpool Univ. Press, Liverpool, 555 p.
- KOWALCZEWSKI, A. & LACK, T.J., 1971. - Primary production and respiration of the phytoplankton of the Rivers Thames and Kennet at Reading. Freshwat. Biol., 1, 197-212.
- LACK, T.J. & BERRIE, A.D., 1976. - Phytoplankton production in the Rivers Thames and Kennet at Reading during 1970. In : "Light as an ecological factor, II", Blackwell, Oxford, 43-62.
- ODUM, H.T., 1956. - Primary production in flowing waters. Limnol. Oceanogr., 2, 102-117.
- PIERRE, J.-F., 1975. - Contribution à l'étude hydrobiologique des eaux superficielles du bassin Rhin-Meuse. I. Evolution du phytoplancton des eaux du cours moyen et supérieur de la Meuse. Bull. Acad. Soc. lorr. Sci., 13, 91-108.

- PESSON, P. (éd.), 1980 . - La pollution des eaux continentales. Incidence sur les biocénoses aquatiques, 2e éd. Gauthier-Villars, Paris, XVII + 346 p.
- SOROKIN, Y.I. & KADOTA, H., 1972. - Techniques for the assessment of microbial production and decomposition in freshwaters. IBP-Handbook n° 23, Blackwell, Oxford, 112 p.
- WHITTON, B.A. (éd.), 1975. - River Ecology. Studies in Ecology, vol. 2, Blackwell, Oxford, 725 p.

## BIOLOGICAL ACTIVITY AND SEDIMENTS

G.C. CADEE

Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ),  
Den Burg, Texel,  
The Netherlands

### Abstract-Résumé

#### BIOLOGICAL ACTIVITY AND SEDIMENTS

Depositfeeding, burrowing and irrigation of burrows by bottom-dwelling organisms has a major effect on processes at the sediment-water interface. Of these different bioturbation activities, depositfeeding is the best studied in freshwater as well as in the sea. Either produced faecal material is collected quantitatively or the burial and redistribution of a distinctive marker horizon deposited on the sediment surface is measured. Examples are given from the vast literature. Usually depositfeeding shows a clear seasonal variation. Bioturbating organisms provide a mechanism for migration/diffusion of artificially introduced radionuclides into the sediment, particularly if such radionuclides are adsorbed to sediment particles. Deposition of such particle-bound radionuclides will be enhanced by suspension-feeders. In freshwater biodeposition and bioturbation will be most important in the lower reaches of rivers and in lakes, where zooplankton and zoobenthos populations are higher and sediments finer and more appropriate for deposit-feeders.

#### ACTIVITE BIOLOGIQUE ET SEDIMENTS

L'activité des organismes de fond, qui se nourrissent de sédiments, creusent des galeries et assurent la circulation forcée de l'eau, a un effet important sur les processus qui se déroulent à l'interface eau/sédiments. Parmi ces diverses activités de bioturbation, l'ingestion est celle qui est la mieux étudiée, en eau douce comme en eau de mer. Ou bien on recueille les déjections produites, ou bien on mesure l'enfouissement et la redistribution d'un horizon-repère distinctif déposé à la surface du sédiment. Des exemples sont empruntés à l'abondante littérature existant sur la question. On observe généralement chez les mangeurs de sédiments de nettes variations saisonnières. Les organismes bioturbateurs constituent un mécanisme de migration et de diffusion des radionucléides artificiellement introduits dans le sédiment, en particulier si ces radionucléides sont adsorbés sur les particules sédimentaires. Dans ce cas, le dépôt des radionucléides est renforcé par les organismes se nourrissant des particules en suspension. En eau douce, la biodéposition et la bioturbidité seront extrêmement importantes dans les portions inférieures des fleuves et dans les lacs où les populations de zooplancton et de zoobenthos sont plus nombreuses et les sédiments plus fins et mieux appropriés pour les organismes fouisseurs.

## 1. INTRODUCTION

The present time of overspecialization in the natural sciences is dangerous as it often hinders contacts of workers in different areas of research. Therefore I think meetings like this one, bringing together scientists from many different fields, are very useful. We are far away from the time a universal naturalist like Alexander von Humboldt could write his "Kosmos" in which he gave an overview of all the natural sciences. At the moment I see a gap increasing in size between even such highly allied fields as freshwater and marine ecology. In many countries (my own included) different institutes are founded for research in freshwater and marine habitats. Different textbooks exist for freshwater and marine ecology. Results are published usually in different journals and - more serious - from the reference lists it is often visible that papers on related topics in the other area are not cited and therefore probably simply not known. There are many differences between freshwater and marine habitats, there is for instance hardly any organism which is able to live in both environments. But Limnology and Oceanography have many fields of study in common, and advances in either area may be used in the other. One of these fields is the biological activity in sediments usually called bioturbation, which will be the topic of my paper.

Another remark is worthwhile to repeat here (Cummins, 1974): the assumption that species recognition is the fundamental prerequisite for ecological insight is wrong and has proved particularly troublesome in the study of running freshwater ecological systems. In such systems immature stages (nymphs, larvae) of insects usually dominate the macrobenthic invertebrate populations, whereas only the adult insects can be identified to species. One can overcome such difficulties by the distinction of functional groups of organisms. Such functional groups with regards to feeding methods have been distinguished already long ago (Jordan, 1913; Blegvad, 1914; Yonge, 1928) and enlarged our insight into the functioning of ecosystems enormously. For freshwater ecosystems Cummins (1973, 1974) gives a lucid review.

The primary produced food available to the animals in rivers is collected in different ways. So-called shredders deal with

large plantmaterial - mostly leaves and wood introduced from the land. Scrapers have found methods to graze algae etc. from hard substrates. Collectors either feed on suspended material (filter or suspension feeders) or collect it from the bottom sediments (deposit feeders).

## 2. BIOTURBATION

This paper will deal mainly with the deposit feeders and particularly with the effects their feeding methods, burrowing and irrigation of their burrows have on the sediment. All these activities are gathered under the name bioturbation and may effect accumulation and transport of radionuclides.

Being a marine ecologist, most of my experience with bioturbation is from the marine environment, especially the intertidal estuarine area, but I will use also results obtained in other areas including freshwater. At the meeting in Mol I could illustrate bioturbation with a film made at our Institute, which showed 5 different bioturbating organisms living in the Dutch Wadden Sea at work (Hobbelink & de Wilde, 1973). This film illustrated better than my talk could, that bioturbation has a major effect on processes at the sediment-water interface.

The literature on bioturbation is increasing rapidly, fortunately there exist good review papers of which I will cite Rhoads (1974), Petr (1977), Turekian et al. (1978) and Lee & Swartz (1980).

Fig. 1 shows the different methods deposit feeders use in collecting sediment from which they obtain their food. We can discern surface and subsurface feeders. A special group of surface feeders consists of so-called funnel feeders, e.g. *Arenicola marina*, which transport large quantities of sediment from the surface through the animal and deposit it again at the surface. An important group of subsurface feeders is formed by the so-called conveyor-belt feeders which transport subsurface sediments to the sediment surface (*Pectinaria*, *Heteromastus*, *Tubifex*). Some species transport surface sediment downwards. The feeding activity may activate resuspension (*Yoldia*, *Pectinaria*) or, due to pelletization, work against resuspension. Usually bioturbation gives a higher water

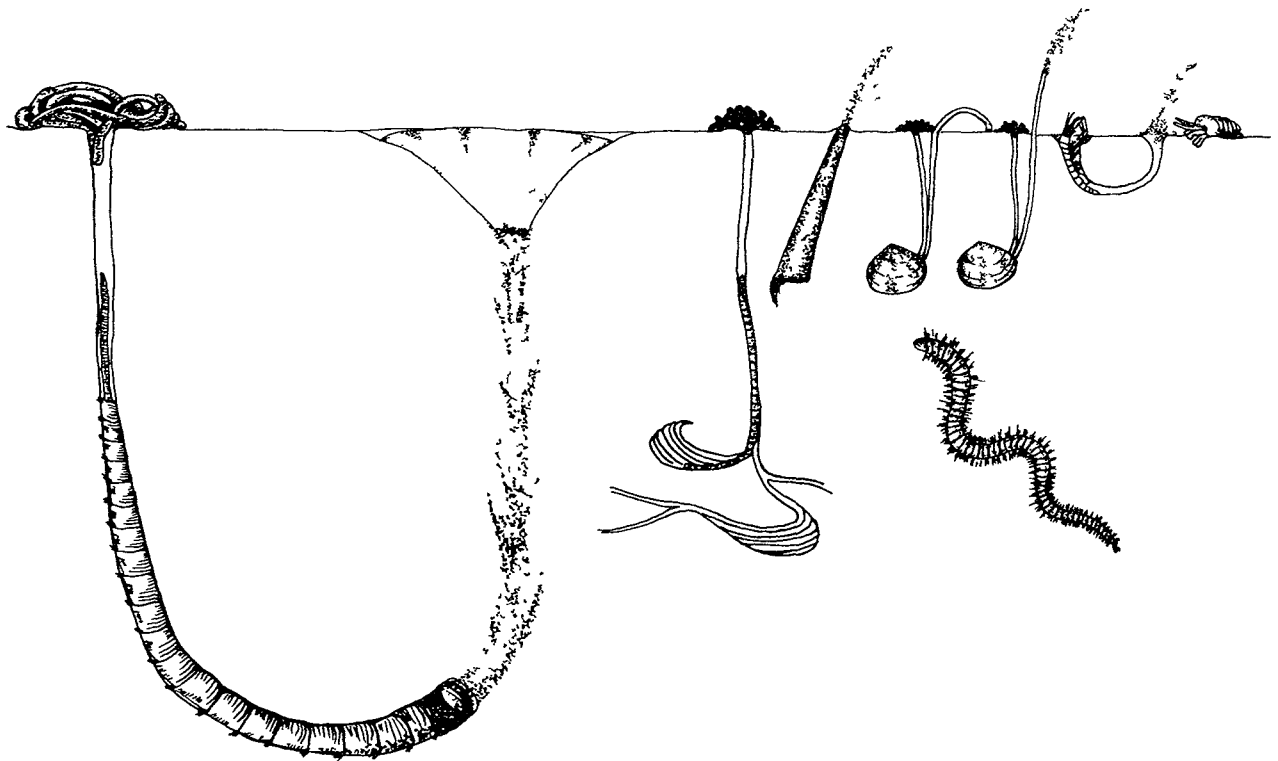


Fig. 1. Diagrammatic representation of some bioturbating organisms. From left to right: *Arenicola marina* (polychaete) funnel-feeder, surfacefeeder; *Heteromastus filiformis* (polychaete) subsurface feeder; *Pectinaria* sp. & tubedwelling polychaete) subsurface feeder; *Macoma balthica* (bivalve) surface feeder; *Corophium volutator* (crustacean) surface feeder; *Hydrobia ulvae* (gastropod) surface feeder. Below right: Errant polychaete crawling through sediment. As indicated *Macoma*, *Corophium* and *Pectinaria* enhance resuspension of bottom-sediments. *Heteromastus* and *Pectinaria* are so-called conveyerbeltfeeders transporting subsurface sediment to the surface.

content of the surface sediment layer. In general bioturbation results in a well mixed surface layer the depth of which depends on the depth down to which organisms burrow and especially feed.

In freshwater Oligochaetes belonging to the tubificids are the most important bioturbators occurring in large densities  $> 100\,000\text{ m}^{-2}$  and feeding below the sediment surface. Other organisms effective as bioturbators in freshwater sediments in-

clude midge larvae belonging to the Chironomidae, crustaceans like the amphipod *Pontoporeia* and a number of organisms crawling through the surface sediment layer (clams, meiofauna elements like nematodes, cladocerans, ostracods). Most of the work on bioturbation in freshwater relates to lakes (*e.g.* Davis, 1974; Davis et al., 1975; Appleby & Brinkhurst, 1970; Krezoski et al., 1978; Fisher et al., 1980; Rippey & Jewson, 1982; Robbins, 1982). Only few papers deal with bioturbation in rivers (*e.g.* Wachs, 1967; Smith & Hein, 1971; Tevesz et al., 1980).

### 3. MEASUREMENTS OF BIOTURBATION

Measurements of the amount of bioturbation can be divided in *in situ* and laboratory methods, moreover a division is possible in studies related to the effects of one species only and studies on the effect of all bioturbating organisms together.

For estimates of the amount of sediment reworked two approaches have been used: either produced faecal material is collected for volumetric and/or mass determinations, or the burial and redistribution of a distinctive marker horizon deposited on the sediment surface is measured. A variety of marker horizon types have been used including coloured particles, stained pollen grains and radioactive labeled materials. Particularly this last method is powerful as it enables us to follow a marker horizon during the experiment (Robbins et al., 1979; Fisher et al., 1980; Robbins, 1982). It is interesting to note that these two approaches mentioned were already used by Darwin (1837, 1881) for his work on the effects of earthworms! He collected faecal material brought to the surface by earthworms at regular intervals and studied the rate at which burned marl and cinders deposited on the surface disappeared below the surface by deposition of faecal material of earthworms at the surface. In this case particles of the marker horizon were too large to be ingested by the earthworms and therefore they sank down to the feeding depth.

Rhoads (1963) measured sediment reworking rate of the bivalve *Yoldia limatula* in the laboratory using a special laboratory set up for the collecting of the reworked sediment. Measurements were made at a range of temperatures in the laboratory and with



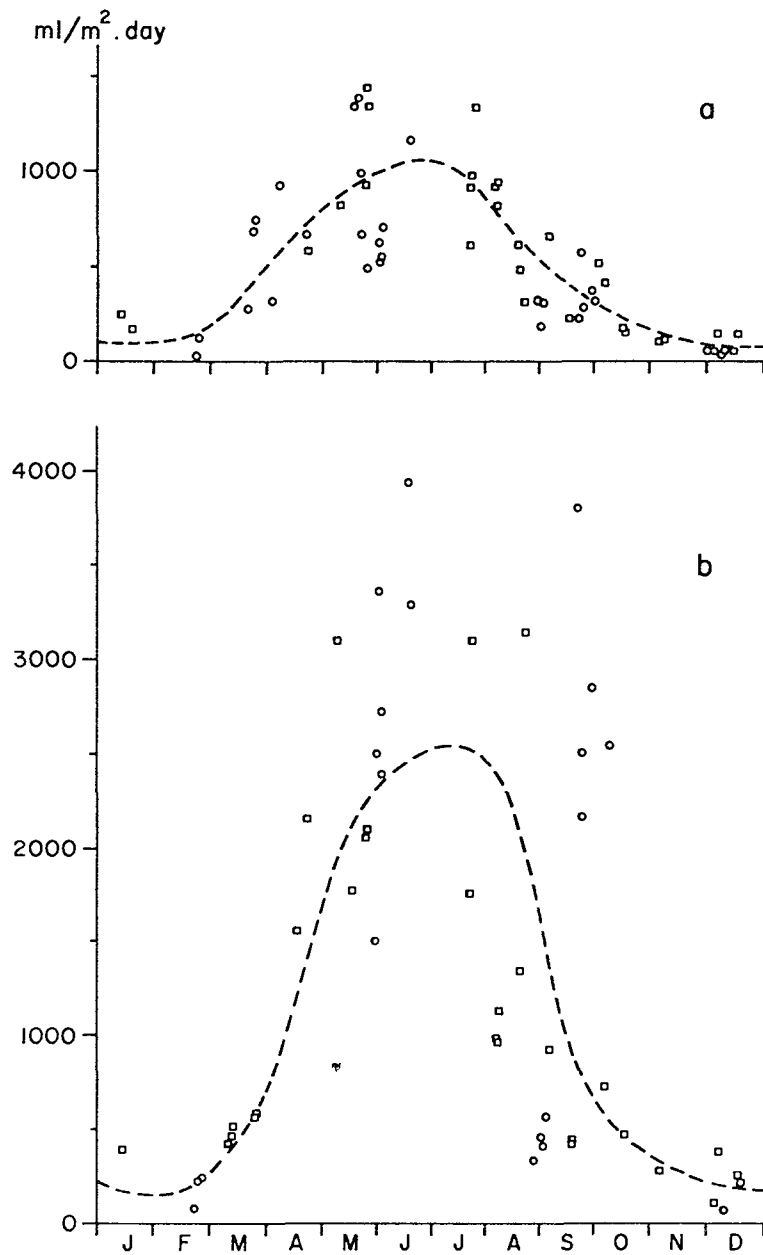


Fig. 2. Field data for sediment reworking rate ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) by *Arenicola marina* for two tidal flat stations in the Dutch Wadden Sea. Data for 1970 (o) and 1975 (■) combined, seasonal curve fitted by eye. (a) station with average density of  $42.5 \text{ m}^{-2}$ , (b) station with average density of  $85 \text{ m}^{-2}$  (From Cadée, 1976).

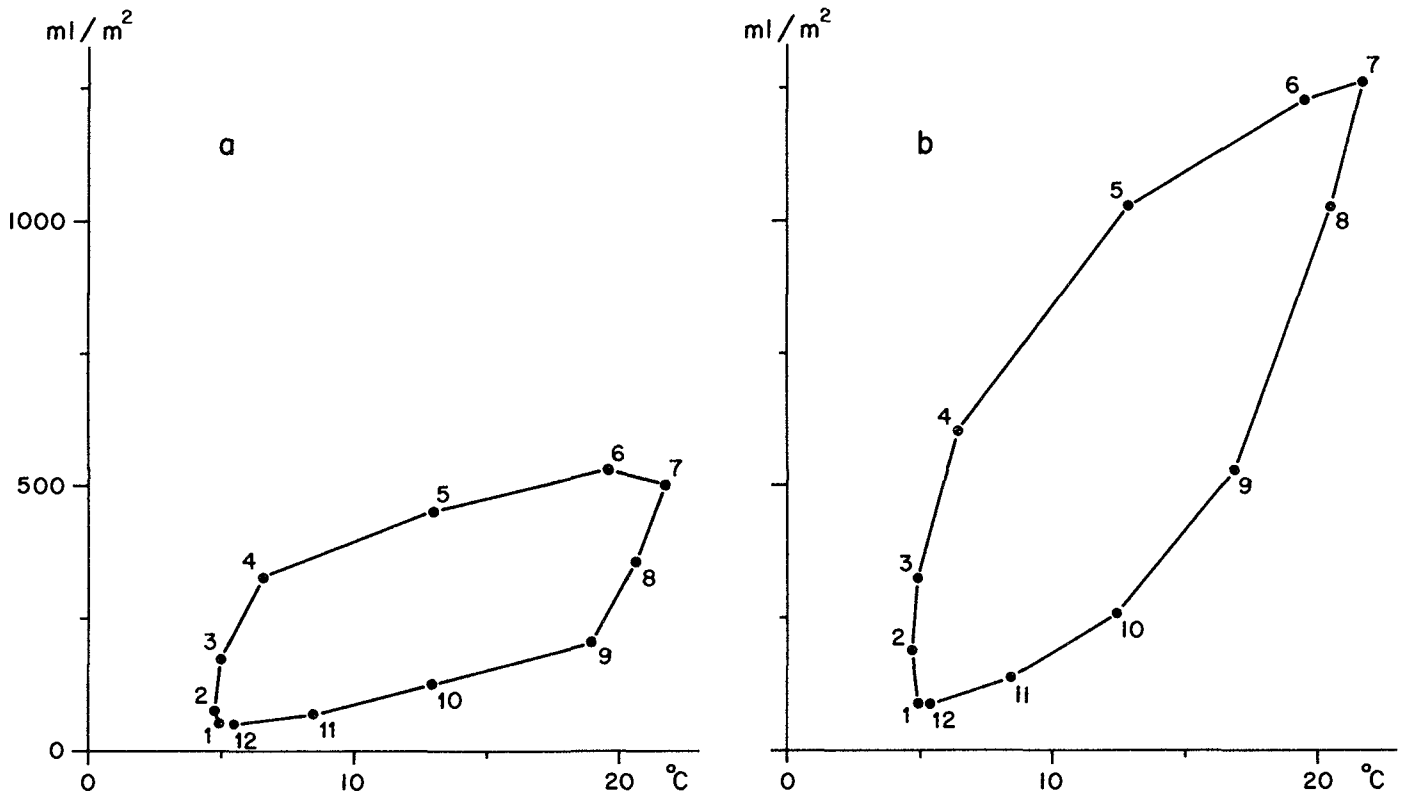


Fig. 3. Monthly average sediment reworking rate by *Arenicola marina* plotted against monthly average temperature on tidal flat for the same two Dutch Wadden Sea stations as in Fig. 2 (From Cadée, 1976).

data on densities in the field and the seasonal variation in temperature, estimates of the amount of sediment reworked in the field could be made.

Freshwater tubificids have been studied by various authors in the laboratory in sediment columns held in an upside down position to facilitate collection of the faeces (Alsterberg, 1924; Appleby & Brinkhurst, 1970).

Cadée (1976) studied the amount of sediment reworked by the polychaete *Arenicola marina* in the field on a tidal flat in the Dutch Wadden Sea. Sampling plots were cleared of faeces just before emersion and the new produced faeces was collected approximately 2 hours later before the flats were flooded again. Day to day variation was large (Fig. 2) but still a seasonal variation can be observed. The number of animals per square meter remained approximately constant. Although temperature and food

availability influence the seasonal curve also the reproductive cycle interferes strongly with the sediment reworking rate: at comparable temperature in autumn *Arenicola* reworks far less sediment than in spring (Fig. 3). In autumn they produce sexual products, they spawn in November at this locality. This illustrates that measurements of temperature effect on the sediment reworking rate obtained in the laboratory cannot always simply be extrapolated to seasonal variations in the field situation. The polychaete *Heteromastus filiformis*, which feeds on subsurface sediment but also deposits its faeces at the sediment surface was studied in the same way (Cadée, 1979). Seasonal and year to year variations were in this case largely due to variations in density.

Aller & Dodge (1974) worked with a coloured marker horizon deposited on top of the sediment in Discovery Bay, Jamaica. This enabled them to measure the sediment reworking rate of the total population *in situ*. Due to deposit feeders sediment from below the surface is deposited on the coloured layer which consequently sinks down. The sinking rate gives a measure of the sediment reworking rate. As the particles were small enough to be ingested by the deposit feeders they reached again the surface after entering the feeding depth. As a result they became well mixed over the bioturbated zone. Measurements of the sediment reworking rate can be made before the particles reach the surface again.

Nice results were obtained with a radioactive marker horizon consisting of Cesium-137 labeled illitic clay and freshwater tubificids (*Oligochaeta*) (Robbins et al., 1979; Fisher et al., 1980). Tubificids, at densities comparable to the field situation of  $100,000 \text{ m}^{-2}$ , were kept in small containers with lake sediment. A thin layer of 1 mm of labeled sediment was added on top. The distribution of Cesium-137 activity was determined by vertical scanning at regular time intervals. Again the sinking rate of the Cesium activity maximum gives a measure of the amount of sediment reworked (Fig. 4). This experiment is also a nice example of what can be the effect of bioturbating organisms on vertical migration of artificially introduced radionuclides into the sediment. Moreover, as clearly indicated by *i.a.* Robbins (1982), due to bioturbation contaminated sediments remain longer in

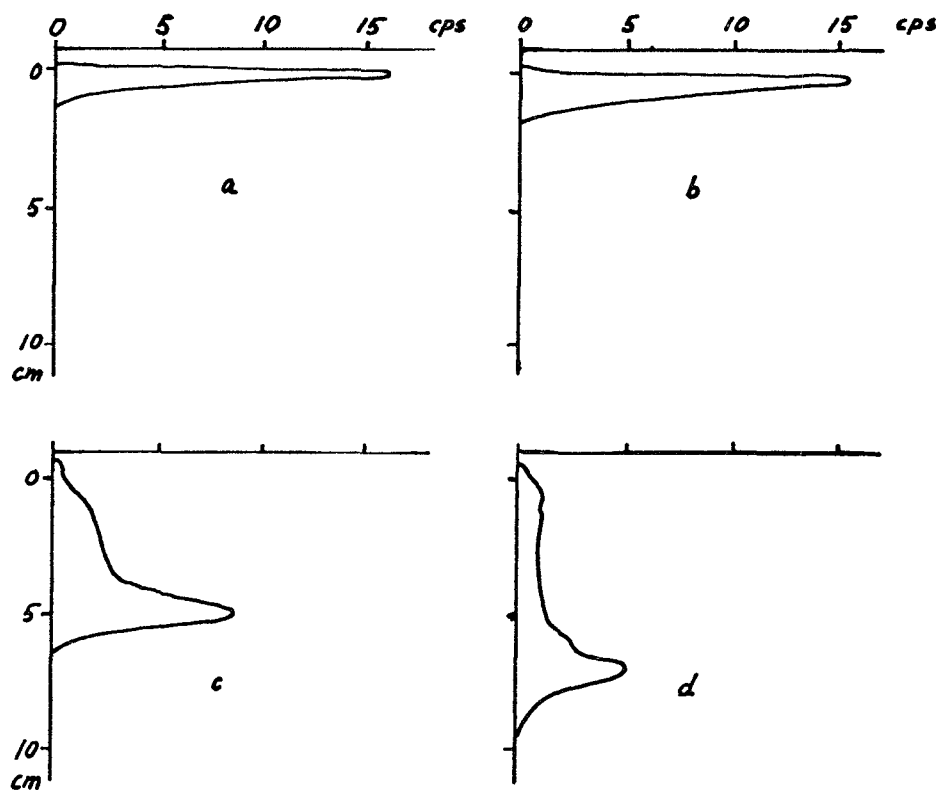


Fig. 4.  $^{137}\text{Cs}$  activity profiles (in counts per second) at different times after addition of tubificids to small containers with lake sediment and a 1 mm layer of Cesium-137 labeled illitic clay deposited at the surface. (a) start experiment, (b) after 4 days, (c) after 30 days, (d) after 120 days (redrawn from Fisher et al. 1980).

contact with overlying water than would be the case without bioturbation. Newly deposited uncontaminated sediment would prevent this contact when no bioturbation occurred, but bioturbation mixes contaminated and newly deposited uncontaminated sediments.

Marker horizons are also provided by naturally occurring radioisotopes (Turekian et al., 1978). To be of use in bioturbation studies in the field they must be shortlived. Without bioturbation such shortlived radionuclides would occur only at the sediment surface. Lead-210 with a 22 year half life has been used for the slowly depositing deep sea sediments. Thorium-234 (half life time 24 days) for the shallower areas which higher

sedimentation rates. Thorium-234 is produced by the radioactive decay of Uranium-238 which is homogeneously distributed in the oceans. Thorium-234 is removed from the water column by adsorption and sedimentation. In estuarine areas its mean life in the water column has been estimated at only 1 to 10 days. This continuous production and rapid removal make Thorium-234 an ideal tracer in estuarine bioturbation studies. Lead-210 has 2 sources: It is produced by radioactive decay of radon-222 in the atmosphere and by radioactive decay of radon-226 in the ocean. Settling on the ocean bottom is due to settling particles which scavenge lead-210, also here we have a continuously supply of lead-210 to the sediment.

#### 4. BIOTURBATION AND MOLECULAR DIFFUSION

Exact mathematical modelling of bioturbation is difficult because of the variety, irregularity and complexity of the various bioturbation processes. The usual approach has been to lump all processes together and describe bioturbation simply as a random mixing process. Guinasso & Schink (1975) and Berner (1980) give a good introduction to this modelling. The equation commonly used to describe mixing by organisms is in the form of a classical diffusion equation (assuming that the time scale of sediment accumulation is much larger than that of mixing). The measure of the efficiency of biological mixing of sediment particles is called the biological mixing or diffusion coefficient. This coefficient is determined by fitting the observed exponential decrease of concentrations with depth (e.g. the Lead-210 and Thorium-234 curves) to the diffusion equation. Duursma & Hoede (1968) provided graphs to solve this problem graphically.

Such biological diffusion coefficients derived from the application of mixing models to observed gradients in the sediment are not directly comparable to the bioturbation rates obtained from measurements of the amount of sediment reworked, due to the units required by the diffusion models (centimeter squared per unit time). However, Guinasso & Schink (1975) (see also Lee & Swartz, 1980) indicate that a rough estimate of this biodiffusion coefficient ( $D_b$ ) may be obtained using the formula

Table 1

BIOGENIC MIXING AND MOLECULAR DIFFUSION COEFFICIENTS				
$D_B$ FOR PARTICLE BIOTURBATION, $D_I$ FOR FLUID BIOTURBATION		$\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$		
Freshwater lakes	$D_B$	$0.6-0.9 \times 10^{-7}$		Fisher et al. 1980
Marine intertidal	"	$0.7-4.1 \times 10^{-5}$		Rippey & Jewson, 1982
nearshore	"	$0.1-2.8 \times 10^{-6}$		Guinasso & Schink, 1975
deep sea	"	$1-14 \times 10^{-9}$		" " "
nearshore	$D_I$	$0.1-3 \times 10^{-4}$		Turekian et al. 1978
				Aller, 1978
-----				
Molecular diffusion coefficients	$\text{Fe}^{++}$	$2.4 \times 10^{-6}$		Lee & Swartz, 1980
in sediments	$\text{NH}_4^+$	$7 \times 10^{-6}$		" " "
	$\text{Cl}^-$	$5 \times 10^{-6}$		Duursma & Bosch, 1970
	$^{106}\text{Ru}$	$1 \times 10^{-11}$		Duursma & Gross, 1971
			$10^{-10}$	

$D_b = LV$  where  $L$  is the mixing depth (in cm) and  $V$  the sediment reworking rate in  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ .

Table I gives values for  $D_b$  from the literature compared with some data on molecular diffusion in sediments. It will be clear that biodiffusion can only be effective if the biodiffusion coefficient exceeds the molecular diffusion coefficient.

Besides sediment particle reworking organisms also perform so-called fluid bioturbation ( $D_i$ ), particularly through irrigation of their burrows for feeding and/or respiration. Much less data are available on this fluid bioturbation. Aller (1978) made some determinations which indicate that  $D_i$  is at least one order of magnitude higher than  $D_b$ . Also in this case it will influence diffusion of dissolved substances in the sediment only if  $D_i$  exceeds the molecular diffusion coefficient.

Fig. 5 (from Duursma & Eisma, 1973) illustrates the relation between penetration and molecular diffusion coefficient. Vertically is indicated the depth of penetration of a 10 percent concentration front into a sediment from an overlying water mass with a constant radionuclide concentration. The horizontal axis gives time, also on a logarithmic scale. The parallel lines give the

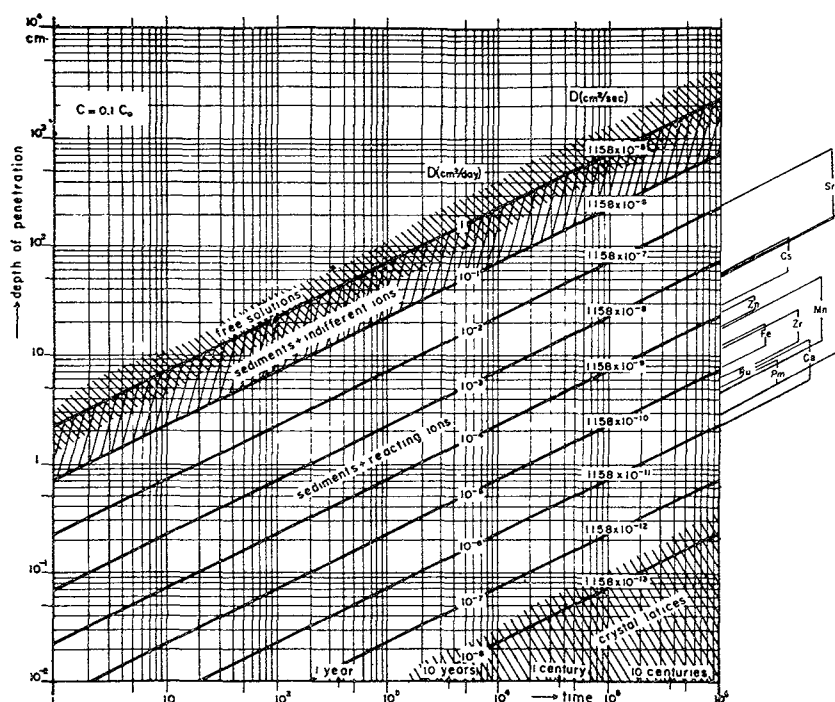


Fig. 5. Depth penetration of a 10% concentration level into a sediment from an overlying water mass with a constant radionuclide concentration, as a function of time, for various diffusion coefficients. The range of diffusion coefficients found for various radionuclides and (marine) sediments is shown on the right (from Duursma & Eisma, 1973, Neth. J. Sea Res. 6: 296, fig. 13).

penetration of such fronts in the sediments for different molecular diffusion coefficients. Free solutions (on top) diffuse most rapidly whereas radionuclides bound to crystal lattices (at the bottom) show almost no penetration. To the right the authors have indicated observed ranges of molecular diffusion coefficients in (marine) sediments. Comparing data from Table I and Fig. 5 it follows that biodiffusion in marine intertidal and nearshore areas exceeds molecular diffusion for many radionuclides. It will be clear that the stronger radionuclides are bound to sediment particles, the lower their molecular diffusion coefficient will be and the more important biodiffusion ( $D_b$ ) will become in migration in sediments.

## 5. CONCLUSIONS

In conclusion we can state that bioturbating organisms (in fresh-water largely tubificids) can provide a mechanism for migration/diffusion of artificially introduced radionuclides into the sediment. Particularly if such radionuclides are adsorbed to sediment particles.

Deposition of such particles will be enhanced by suspension feeders either occurring in the watercolumn (zooplankton) or living on the bottom. Bioturbation and biodeposition will be more important in the lower reaches of rivers and where they pass lakes as in such environments both zooplankton and zoobenthos populations are higher and sediments finer and more appropriate for deposit feeders.

## REFERENCES

- Aller, R.C., 1978. Experimental studies of changes produced by deposit feeders on pore water, sediment, and overlying water chemistry.- Am. J. Sci. 278: 1185-1234.
- Aller, A.C. & R.E. Dodge, 1974. Animal-sediment relations in a tropical lagoon, Discovery Bay, Jamaica.- J. Mar. Res. 32: 209-232.
- Alsterberg, G., 1924. Die respiratorischen Mechanismen der Tubificiden.- Lunds Univ. Arsskrift. 18: 1-176.
- Appleby, A.G. & R.O. Brinkhurst, 1970. Defecation rate of three tubificid Oligochaetes found in the sediment of Toronto Harbour, Ontario.- J. Fish. Res. Bd. Can. 27: 1971-1982.
- Berner, R.A., 1980. Early diagenesis, a theoretical approach.- Princeton series in geochemistry. Princeton Univ. Press, Princeton N.J. 241 pp.
- Blegvad, H., 1914. Food and conditions of nourishment among the communities of invertebrates animals found on or in the sea bottom in Danish waters.- Rept. Dan. Biol. Sta. 22: 41-78.
- Cadée, G.C., 1976. Sediment reworking by *Arenicola marina* on tidal flats in the Dutch Wadden Sea.- Neth. J. Sea Res. 10: 440-460.



- Cadée, G.C., 1979. Sediment reworking by the polychaete *Heteromastus filiformis* on a tidal flat in the Dutch Wadden Sea.-  
Neth. J. Sea Res. 13: 441-456.
- Cummins, K.W., 1973. Trophic relations of aquatic insects.- Ann.  
Rev. Entomol. 18: 183-206.
- Cummins, K.W., 1974. Structure and function of stream ecosystems.-  
BioScience 24: 631-641.
- Darwin, C., 1837. On the formation of mould.- Trans. geol. Soc.  
Lond. 5: 505-509.
- Darwin, C., 1881. The formation of vegetable mould through the  
action of worms.- J. Murray, London, 326 pp.
- Davis, R.B., 1974. Stratigraphic effects of tubificids on pro-  
fundal lake sediments.- Limnol. Oceanogr. 19: 466-487.
- Davis, R.B., D.L. Thurlow & F.E. Brewster, 1975. Effects of burrowing  
tubificid worms on the exchange of phosphorus between lake  
sediment and overlying water.- Verh. Internat. Verein. Limnol.  
19: 382-394.
- Duursma, E.K. & C.J. Bosch, 1970. Theoretical, experimental and  
field studies concerning diffusion of radioisotopes in sedi-  
ments and suspended particles of the sea. Part B. Methods and  
experiments.- Neth. J. Sea Res. 4: 395-469.
- Duursma, E.K. & M.G. Gross, 1971. Marine sediments and radio-  
activity. In: Radioactivity in the marine environment. U.S.  
Nat. Ac. Sc. NRC, Washington D.C.: 147-160.
- Duursma, E.K. & D. Eisma, 1973. Theoretical, experimental and field  
studies concerning reactions of radioisotopes with sediments  
and suspended particles of the sea, Part C: applications to  
field studies.- Neth. J. Sea Res. 6: 265-324.
- Duursma, E.K. & C. Hoede, 1967. Theoretical, experimental and  
field studies concerning molecular diffusion of radioisotopes  
in sediments and suspended particles of the sea. Part A.  
Theories and mathematical calculations.- Neth. J. Sea Res. 3:  
423-457.
- Fisher, J.B., W.J. Lick, P.L. McCall & J.A. Robbins, 1980. Vertical  
mixing of lake sediments by tubificid oligochaetes.- J. Geophys.  
Res. 85: 3997-4006.
- Granelli, W., 1979. The influence of *Chironomus plumosus* on the  
exchange of dissolved substances between sediment and water.-  
Hydrobiol. 66: 149-159.

- Guinasso, N.L. & D.R. Schink, 1975. Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments.- J. Geophys. Res. 80: 3032-3043.
- Hobbelink, H. & P.A.W.J. de Wilde, 1973. Deposit feeding. a 16 mm film produced by the Netherlands Institute for Sea Research, Texel.
- Humboldt, A. von, 1845-1862. Kosmos, Entwurf einer Physischen Weltbeschreibung.- 5 vols. Stuttgart, Cotta'scher Verlag.
- Jordan, H., 1913. Vergleichende Physiologie der Wirbelloser Tiere. 1. Die Ernährung. Jena, Gustav Fischer, 738 pp.
- Krezoski, J.R., S.C. Moylely & J.A. Robbins, 1978. Influence of benthic macroinvertebrates on mixing of profundal sediments in southeastern Lake Huron.- Limnol. Oceanogr. 23: 1011-1016.
- Lee, H.I. & R.C. Swartz, 1980. Biological processes affecting the distribution of pollutants in marine sediments. Part II. Biodeposition and bioturbation. In: R.A. Baker, Contaminants and sediments, vol. 2. Ann Arbor Science Publish. Inc., Ann Arbor, MI: 555-606.
- Petr, K., 1977. Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface. In: H.L. Golterman, Interactions between sediments and freshwater. Junk, the Hague: 216-226.
- Rhoads, D.C., 1963. Rates of sediment reworking by *Yoldia limatula* in Buzzards Bay, Massachusetts, and Long Island Sound.- J. sedim. Petrol. 33: 723-727.
- Rhoads, D.C., 1974. Organism-sediment relations on the muddy sea-floor. In: H. Barnes, Ann. Rev. mar. Biol. 12: 263-300.
- Rippey, B. & D.H. Jewson, 1982. The rates of sediment-water exchange of oxygen and sediment bioturbation in Lough Neagh, Northern Ireland.- Hydrobiol. 92: 377-382.
- Robbins, J.A., 1982. Stratigraphic and dynamic effects of sediment reworking by Great Lakes zoobenthos.- Hydrobiol. 92: 611-622.
- Robbins, J.A., P.L. McCall, J.B. Fisher & J.R. Krezoski, 1979. Effect of deposit feeders on migration of Cesium-137 in lake sediments.- Earth Planet. Sci. Lett. 42: 277-287.
- Smith, N.D. & F.J. Hein, 1971. Biogenic reworking of fluvial sediments by staphylinid beetles.- J. sedim. Petrol. 41: 598-602.
- Tevesz, M.J.S., F.M. Soster & P.L. McCall, 1980. The effects of size-selective feeding by oligochaetes on the physical properties of river sediments.- J. sedim. Petrol. 50: 561-568.

- Turekian, K.K., J.K. Cochran & D.J. DeMaster, 1978. Bioturbation in deep-sea deposits: rates and consequences.- *Oceanus* 21: 34-41.
- Yonge, C.M., 1928. Feeding mechanisms in the invertebrates.- *Biol. Rev.* 3: 21-76.
- Wachs, B., 1967. Die Oligochaeten-Fauna der Fliessgewässer unter besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zwischen der tubificiden Besiedlung und dem Substrat.- *Arch. Hydrobiol.* 63: 310-386.

## PROBLEMS OF SEDIMENT SAMPLING AND CONSERVATION FOR RADIONUCLIDE ACCUMULATION STUDIES

E.K. DUURSMA

Delta Institute for Hydrobiological Research,  
Yerseke, The Netherlands

### Abstract-Résumé

#### PROBLEMS OF SEDIMENT SAMPLING AND CONSERVATION FOR RADIONUCLIDE ACCUMULATION STUDIES

Aquatic sediment sampling and conservation procedures are dependant on the problems of investigation, and thus require both for radionuclide and geochemical studies special consideration. A general rule is that upon sampling the natural sediment composition and structure should be optimally preserved. Conservation of bottom sediments at 4°C is a good method for material to be used for experiments (e.g. sorption studies), while deep-freezing (-20°C) is best for geochemical and biological analysis of the sediments. Freeze-drying preserves most of its structure and the geochemical speciation of substances. For studies on migration of radionuclides in bottom sediments, investigations on dominant factors are important, among which are mentioned microbiological activities, effective sediment properties like base-exchange capacities and the presence of benthic fauna. Field studies combine with selective experiments and analysis, present opportunities for optimal results.

#### LE PROBLEME DU PRELEVEMENT ET DE LA CONSERVATION DES SEDIMENTS DANS LES ETUDES DE TRANSFERT DE RADIONUCLEIDES

Les procédures de prélèvement et de conservation des sédiments aquatiques dépendent des problèmes d'investigation et demandent donc une attention spéciale, à la fois pour les études des radionucléides et les études géochimiques. Une règle générale est qu'il faut préserver au maximum la composition et la structure des sédiments naturels lors de l'échantillonnage. La conservation des sédiments de fond à 4°C est une bonne méthode pour les matériaux qui serviront à des expériences (par exemple des études de sorption), tandis que la surgélation (-20°C) est ce qui convient le mieux pour l'analyse géochimique et biologique des sédiments. La lyophilisation préserve l'essentiel de leur structure ainsi que la spéciation géochimique des substances. Pour les études sur la migration des radionucléides dans les sédiments de fond, les recherches des facteurs dominants sont importantes; sont mentionnées entre autres les activités microbiologiques, les propriétés effectives des sédiments, comme la capacité d'échanges ioniques et la présence de faune benthique. Les études sur le terrain, accompagnées d'expériences et d'analyses sélectives, offrent la possibilité d'obtenir des résultats optimaux.

## 1. Introduction

When aquatic sediments are used for radionuclide accumulation studies, and therefore exposed to several treatments from sampling to specialised experiments, the introduction of artefacts during these treatments is well possible. The background question is to understand whether the obtained results of various investigations with these sediments still reflect the natural processes, (1).

It is therefore very essential to know possible changes in sediment quality from the moment of sampling of the aquatic sediment, during the conservation on boardship or in the laboratory, and caused by handlings like subcoreing, bringing it in suspension or as thin-layers. Are the properties of the sedimentary particles in some way or not deteriorated or changed? An obvious and general rule is that the better the natural situation is simulated, the more the results are supposed to be reliable and applicable to natural situations or processes.

However, a large problem for in situ studies is, that the boundary conditions in the field cannot easily be held constant and, if so in rare cases, this will be very difficult for periods of months or years.

Thus, the investigator encounters from the start problems of deterioration of his proper sedimentary materials when semi-natural or laboratory studies are carried out.

A brief overview is given on the impact of sampling, conservation and sub-sampling, as derived mainly from a cooperative study, carried out by the IAEA laboratory in Monaco, on reactions of radionuclides with major marine sediments (2). A number of conclusions are equally valid for fresh-water sediments.

## 2. Sampling

Sediments can be collected from lake, river or seabeds by coring, dredging or grabbing. In many cases the physical structure of the sample might be disturbed, unless special precautions are taken. In particular, problems of such type can be expected with fine-grained loosely-packed sediments.

Coring causes problems with top-layers, since at the arrival of a free-falling tube, material might be pushed aside, unless special devices are applied. Deep coring with  $\pm$  5-10 cm diameter tubes, procure therefore only reliable samples from sub-surface sediments. An exception are those

from well-packed sediments from top to deep. These can be sampled properly over the full length. Top-layer coring is best served with e.g. bucket cores, where a 10 x 10 or 20 x 20 cm core of 20-50 cm deep is taken from an installation, which is placed on the river or seabed.

Dredging only supplies mixed top-layer sediments, which can be easily obtained technically and when the investigator is not interested in horizontal sediment structures. Large amounts can be sampled, while subsampling is possible after homogenisation (if required).

Sampling, using grabs is a method which is applied frequently, because of the possibility of identically sampling of benthic infauna, while in the meantime part of the structure of the 10-20 cm top layers is preserved.

For special purposes, coring by Scuba divers is applied in shallow waters, a methodology which also has the advantage of a proper selection of the sampling site.

### 3. Conservation

#### 3.1. Preservation

A variety of possibilities exists for the conservation of sediments which are used in various investigation or experimental studies. These are: deep-freezing, air-tight wet conservation at low temperature ( $4^{\circ}\text{C}$ ), conservation with formaldehyde or alcohol, freeze-drying, low temperature ( $40^{\circ}\text{C}$ ) drying or  $110^{\circ}\text{C}$  drying. For preservation of organisms, either macro or meiofauna, deep-freezing seems the best method, although also conservation with formaldehyde or alcohol can be applied. For geo-chemical analysis or radionuclide accumulation experiments, preference is given to low-temperature wet conservation since the pore water-solid matter interrelationships are best preserved. Only for pure chemical analysis, the various drying procedures can be applied, where freeze-drying is required for analysis of partly volatile organic (or inorganic) substances (like organochlorine contaminants).

For the studies of radionuclide accumulation, and as shown in Fig. 1, drying of marine clay (Mediterranean sediment off Monaco) causes large changes, as here for adsorption of Co-60.

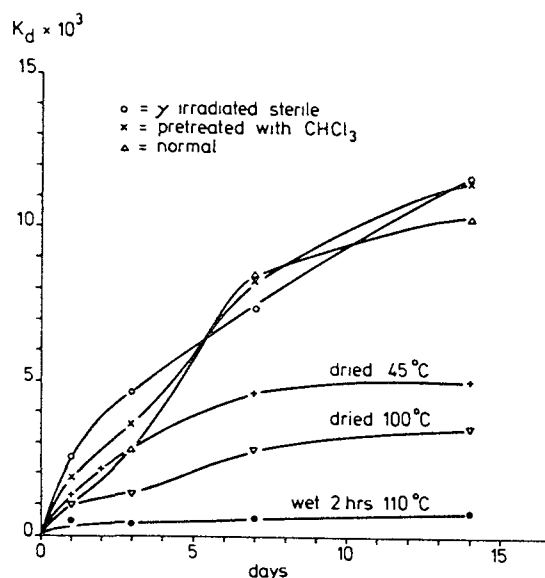


Fig. 1. Distribution coefficient  $K_d$  of  $^{60}\text{Co}$  sorption by Mediterranean sediment in relation to the time of sorption, measured after different pretreatments of the sediment.

Thus drying of this sediment is found to cause irreversible reactions and re-wetting will not restore its original sorption properties, at least not within a period of several weeks. Hence the sediments taken from the sea-bottom should be stored in such a way that the original pore-water content is preserved.

Special attention require samples for intercalibration purposes, from which large quantities (several kg's) need to be homogenized. A dry powder-type sediment should be the end product. Low-temperature drying procures a looser-structured sediment, - in particular clays -, than high-temperature drying. Then weakly grinding will be sufficient, while thoroughly milling is required for high-temperature dried sediments.

Another point with the preparation of homogenized samples is that a pre-selection of the sampling sites in the field favours the collection of sediments which contain already a small range of grain sizes, thus either being coarse, median or fine. Otherwise during homogenisation also a separation of coarse and fine, or heavy and light material occurs, thus requiring additional sieving.

Table 1. Distribution coefficients for sorption of radio isotopes as determined under oxygenated and anoxic conditions in Black Sea sediment.

Radionuclide	Distribution coefficient	
	Oxygenated conditions	Anoxic conditions
<sup>90</sup> Sr	$1.2 \times 10^2$	$4.7 \times 10^3$
<sup>137</sup> Cs	$1.4 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$
<sup>106</sup> Ru	$3.4 \times 10^4$	$9.0 \times 10^3$
<sup>59</sup> Fe	$1.2 \times 10^4$	$4.0 \times 10^3$
<sup>65</sup> Zn	$3.0 \times 10^3$	$3.2 \times 10^4$
<sup>60</sup> Co	$6.0 \times 10^3$	$1.4 \times 10^4$
<sup>147</sup> Pm	$4.8 \times 10^4$	$5.2 \times 10^3$
<sup>54</sup> Mn	$4.6 \times 10^4$	$4.3 \times 10^3$
<sup>95</sup> Zr/ <sup>95</sup> Nb	$1.2 \times 10^4$	$9.0 \times 10^3$
<sup>144</sup> Ce	$9.0 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$

*Note.* The sediment was collected at 44°22'N, 35°10'E see Duursma and Eisma (2)

### 3.2. Microbiological influences

Freshwater, estuarine and coastal sediments contain usually higher amounts of organic matter than deep-sea sediments. Due to an excess of organic matter, sediments may be anoxic, for which classical examples are some lake sediments, muddy estuarine sediments and fjord or Black-Sea sediments.

For geochemical studies, marine anoxic cores are deep-frozen and air-tight stored, which should be certainly also advisable for other anoxic sediments. The same might be valid for oxic sediments which would turn anoxic during storage at 4°C or room temperature.

Whether anoxic or oxic conditions influence the accumulation of radionuclides is a question which depends on the specific reactions these nuclides have under the different redox potentials of the sediments. The presence of bacteria, "as additional binders" is not known to be a major effect. This is partly illustrated by Fig. 1. Microbes, which certainly are present in freshly sampled sediment, did not influence noticeably the Co-60 adsorption. The  $K_d$  curves for normal, gamma-ray sterilized and CHCl<sub>3</sub> sterilized sediment were not significantly different.

It is sometimes overestimated that sorption under oxic or anoxic conditions would largely change the behaviour of elements in sediments. Well known are those for different oxidation states as Fe and Mn, but for elements with mono-valences this is not a general rule. As is demonstrated in Table 1, the differences in  $K_d$  (dimensionless and determined per ml dry sediment



and ml water) between oxic or anoxic conditions are rarely larger than a factor 10, which means that, at the order of magnitude of  $10^3$ - $10^4$ , the mobility of these elements in sediment is still low.

Thus, it may be concluded that, although microbiological activities are important for the determination of the redox climate of sediments, and thus relate to  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  and other major compounds, the effects on accumulation processes may not be very large for all trace elements. Some chemical processes are independent from the redox potential.

#### 4. Specific problems involved

##### 4.1. Time-quantity relations

If migration of substances in sediments is to be studied, migration progresses in a few mm's or cm's may be so slow that too much time would be involved (month's, years) to distinguish this migration by direct observations and measurements. The following question is, which quantity of sediment (kg's, g's or mg's) is then required for tackling the problem and what "indirect" methods are most reliable.

Fig. 2 shows that these indirect methods might be very valuable. The so-called calculated diffusion coefficients meet approximately those of determined ones, which demonstrates that a methodology applying a few mg's to determine a sorption distribution coefficient  $K_d$  and calculate the apparent diffusion coefficient  $D_a$  as  $D_{\text{molecular}} \times (1+K)^{-1}$  has sense.

Nevertheless a general validity of "indirect methods" also implies that for a specific case (river, lake and special element) this may not be true, thus the relationship with direct methods has to be tested again. However, the principle of using indirect methods is proven to reveal a great many more data for a larger number of sediments and radionuclides.

##### 4.2 Grain-size problems.

Accumulation of radionuclides and trace metals by sediments are by several investigators frequently related to clay-mineral fractions, either taken as the  $< 16 \mu m$  (1,4) or by the content of aluminium or K-40. However, not only  $< 16 \mu m$  fractions do contain the clay minerals. Illite, Mica, Chlorite, Montmorillonite and Kaolinite occurred also in the investigated 2-25, 25-63 and 63-250  $\mu m$  fractions of the 59 investigated ocean sediments.

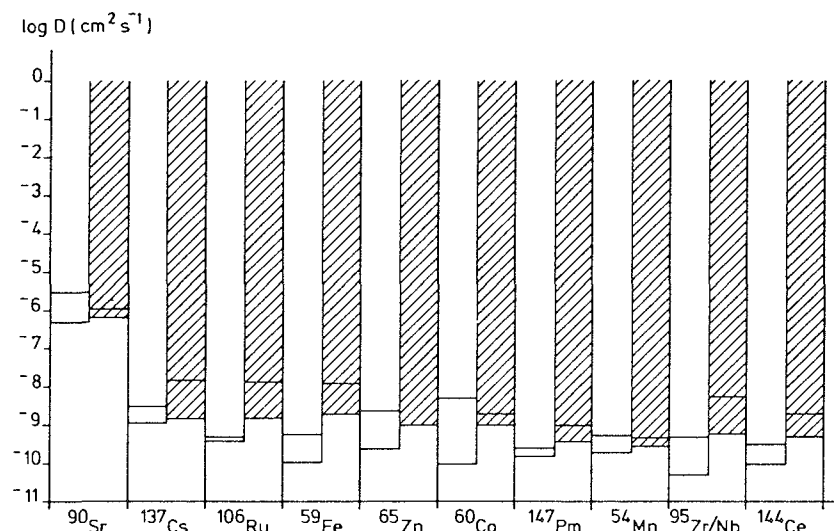


Fig. 2. Apparent diffusion coefficients of ten radionuclides with Mediterranean sediment (off Monaco) as calculated from the  $K_d$ 's (column left) and as determined by a 1 year diffusion experiment (column right) ( $t = 4^\circ\text{C}$ ),

TABLE 2

Distribution of radionuclides sorbed by different grain size fractions of Dutch Wadden Sea sediment and Mediterranean sediment. The sediments were suspended in radionuclide-enriched sea water for one month (30 g sediment in 20 l sea water). Size fractions were separated by sedimentation technique using a 100 cm column of 20 l content. For  $^{65}\text{Zn}$  another Mediterranean sediment was used with 2.3% < 4  $\mu\text{m}$ , 12.7% 4–8  $\mu\text{m}$ , 24.9% 8–16  $\mu\text{m}$ , 49.2% 16–32  $\mu\text{m}$ , 7.6% 32–64  $\mu\text{m}$ , and 3.3% > 64  $\mu\text{m}$  (2)

Size fractions		Distribution coefficients $\times 10^3$									
( $\mu\text{m}$ )	(% wght)	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{59}\text{Fe}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{60}\text{Co}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{54}\text{Mn}$	$^{95}\text{Zr/Nb}$	$^{144}\text{Ce}$
Dutch Wadden Sea sediment											
<4	$3.7 \pm 0.8$	26	6.2	4.7	540	112	220	280	97	670	124
4–8	$8.4 \pm 1.9$	0	16	5.2	510	380	430	320	480	1220	540
8–16	$5.6 \pm 2.0$	0	12	7.3	370	490	59	0	8.0	1040	950
16–32	$9.5 \pm 3.2$	0	5.4	0	53	260	65	0	35	66	120
32–64	$21.7 \pm 4.5$	0	1.6	3.1	76	0	3.7	0	1.4	42	3.3
>64	$51.1 \pm 4.9$	0	0	0	0	0	5.8	0	0	0.3	0.4
Mediterranean sediment											
<4	$6.2 \pm 1.9$	5.9	0.5	7.8	63	97	140	130	23	160	41
4–8	$39.1 \pm 7.5$	9.3	2.3	34	183	140	820	101	76	310	147
8–16	$36.5 \pm 8.6$	7.6	1.4	22	118	150	730	4.5	61	150	82
16–32	$15.2 \pm 4.2$	2.5	1.3	11	101	140	540	0.8	41	290	73
32–64	$3.0 \pm 1.3$	15.0	2.8	41	15	68	380	24	19	117	32
>64	0	—	—	—	—	5.2	—	—	—	—	—

Equally, as is shown in Table 2, the  $K_d$ 's of ten radionuclides and two sediments, do not demonstrate clear inverse proportion relations with grain sizes. However, such phenomena are found for total radioactivity in the Irish Sea. The specific radioactivity was there  $1.3 \pm 0.4 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$  (3). Clear is that these points require serious attention without a prepossessed stand-point.

#### 4.3 Effective sediment properties

As known with soil investigations the use of empirically determined properties may have effective applications with regard radionuclide or other substance accumulation. These properties can be the parameters: median grain size ( $D_{50}$ ) and its sorting factor ( $\sigma$ ), specific surface area, base-exchange capacity and the clay-mineral composition of the various grain-size fractions.

Correlations of  $K_d$ 's for the earlier mentioned radionuclides with these parameters, showed that both the specific surface area and the base-exchange capacity gave better fits than median grain size and its sorting factor, or a calculated exchange capacity on the basis of the clay-mineral composition.

These correlations were only true for radionuclides with ion-exchange-like reactions and less obvious or absent for radionuclides, that precipitate on any kind of surface, also of sedimentary particles.

#### 4.4 Benthic fauna

Since meio and macro zoobenthos can cause bioperturbation of aquatic bottom sediments, their effective role should be studied in many events. Meiofauna is characterized as the group containing all organisms larger than bacteria and smaller than 1 mm. This group contains among other species nematodes and harpacticides, which move around in the pore waters of the top layer of practically all oxic (and sometimes partly anoxic) sediments. They may reach concentrations of a few million individuals per  $\text{m}^2$ .

Macro zoobenthos concerns organisms like oligochaetes (polychaetes, molluscs, crustaceans etc, which cause sediment mixing from top to approximately 20 cm deep or at intermediate layers.

The analysis of meiofauna requires normally freshly sampled sediment (and skilled taxonomists), where the results should give some information

on diversity of species, their biomass and the secondary production (reproduction). For macrofauna, deep-frozen samples can be preserved for later analysis, where also species diversity and biomass distribution are essential parameters to be determined.

The effect of these groups of organisms on migration of substances into, inside or out of the river, lake or seabed should not be underestimated. The meiofauna is known to be able to "speed up" the molecular diffusion by a factor of ten as far as the diffusion coefficient concerns (from about  $10^{-5}$  to  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, where for the macrofauna a perturbation of the sediment particles can be found to result in diffusion coefficients of  $10^{-7}$  to  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, or several turnover times per year for a 10 cm layer.

## 5. Conclusions

Sampling and conservation of aquatic sediments require different kind of attention, depending on the purpose for which those sediments are collected. Experiments with micro-quantities (mg's) may have useful results, where research with larger quantities poses some problems. Sediment properties may not necessarily correlate with all kind of radionuclide sorption behaviours, although some generalities on geochemical basis might be discovered. The living part of aquatic sediments should neither be overestimated but also not be underestimated with respect to their influences on geochemical phenomena.

## 6. Key references

1. Burton, J.D. and P.S. Liss, 1976. Estuarine Chemistry. Acad. Press, London, 229 pp.
2. Duursma, E.K., C. Hoede, C.J. Bosch and D. Eisma, 1967, 1970, 1973. Theoretical, experimental and field studies concerning reactions of radioisotopes with sediments and suspended particles of the sea. Parts A.B. and C.. Neth. J. Sea Res., 3, 423-457, 4, 395-469 and 6, 265-324.
3. Jones, R.F., 1960. The accumulation of nitrosyl ruthenium by fine particles and marine organisms. Limnol. Oceanogr., 5, 312-325.
4. Salomons, W. and U. Foerstner, 1983. Metals in the Hydrological Cycle. Springer Verlag, Heidelberg, ± 300 pp.

## SOME TYPICAL EXAMPLES OF THE IMPORTANCE OF THE ROLE OF SEDIMENTS IN THE PROPAGATION AND ACCUMULATION OF POLLUTANTS

U. FÖRSTNER\*, J. SCHOER\*\*

\* Arbeitsbereich Umweltschutztechnik,  
Technische Universität Hamburg-Harburg,  
Hamburg

\*\* Institut für Sedimentforschung der Universität Heidelberg,  
Heidelberg,

Federal Republic of Germany

### Abstract-Résumé

#### SOME TYPICAL EXAMPLES OF THE IMPORTANCE OF THE ROLE OF SEDIMENTS IN THE PROPAGATION AND ACCUMULATION OF POLLUTANTS

Sediment analyses are used to pin-point major sources of pollutants and to estimate the toxicity potential of dredged materials on agricultural land. For source assessment standardization is needed with respect to grain size effects; various methods are described, e.g., extrapolation techniques, mineral corrections, mechanical fractionation, chemical extraction of mobile fractions of metals, comparison with conservative elements. Sequential extraction techniques are used to determine the chemical associations of heavy metals and artificial radionuclides with specific sedimentary phases, whereby the potential availability of toxic compounds for biological uptake may eventually be estimated. The importance of such investigations in the classification of dredged materials is rapidly increasing. Comparison of the chemical forms of stable isotopes with those of their instable counterparts - studied for Mn and Cs from Rhône-sediments - indicate significant higher leachabilities of the latter; it is concluded that the short-term chemical interactions and biological uptake processes are enhanced for the instable isotopes.

#### QUELQUES EXEMPLES CARACTERISTIQUES DE L'IMPORTANCE DU ROLE DES SEDIMENTS DANS LA PROPAGATION ET L'ACCUMULATION DES POLLUANTS

Les analyses des sédiments servent à mettre en évidence les principales sources de polluants et à estimer le potentiel toxique des matériaux de dragage sur les terres agricoles. Pour l'évaluation des sources, il faut des normes en ce qui concerne les effets de la dimension des grains; diverses méthodes sont décrites, par exemple, les techniques d'extrapolation, les corrections minérales, le fractionnement mécanique, l'extraction chimique des fractions mobiles des métaux, la comparaison avec les éléments conservatifs. Les techniques d'extraction séquentielle sont employées pour déterminer les associations chimiques de métaux lourds et de radionucléides artificiels avec des phases sédimentaires spécifiques, ce qui permet ensuite de déterminer s'il y a des composés toxiques susceptibles d'assimilation biologique. Ces recherches concernant la classification des matériaux de dragage suscitent un intérêt croissant. La comparaison des formes chimiques des isotopes stables avec celles de leurs correspondants instables - qui a été faite pour Mn et Cs provenant de sédiments du Rhône - indique une lixivibilité beaucoup plus grande des seconds; la conclusion est que les interactions chimiques à court terme et les processus d'assimilation biologique sont renforcés pour les isotopes instables.

## 1. Introduction

The major uses of river sediment analyses - especially on trace metals and artificial radionuclides, but also on persistent organic chemicals such as polycyclic aromatic and halogenated hydrocarbons - can be defined as follows:

- the identification, surveillance, monitoring and control of sources and distribution of pollutants;
- the evaluation of the environmental impact of polluted sediments.

Sediments reflect the current quality of the water system as well as the historical development of certain hydrologic and chemical parameters. Comparative analysis of the total concentrations of longitudinal profiles and sediment cores is performed to determine metal anomalies in zones of mineralization as well as from pollution sources. The study of dated sedimentary cores has proved especially useful as it provides a historical record of the various influences on the aquatic system by indicating both the natural background levels and the man-induced accumulation of elements over an extended period of time. Sediment analysis is used for selecting of critical sites for routine water sampling for contaminants, that, upon being discharged to surface waters, do not remain soluble, since they are rapidly adsorbed by particulate matter and may thus escape detection by water analysis. Thus, sediment data play an increasing role within the framework of environmental forensic investigations (MEIGGS, 1980), particularly in those cases, in which a short-term or past pollution event is not or only insufficiently traceable from water analysis.

In addition, sediments are increasingly recognized as a pollutant proper and as a carrier and possible sources of contaminants in aquatic systems as well as with respect to the biological effects of polluted solid materials on agricultural land. Metals, for example, are not necessarily fixed permanently by the sediment, but may be recycled via biological and chemical agents, both within the sedimentary compartment and also back to the water column. This is especially valid for "dredged materials", which threaten not only organisms but also the quality of water. Human activity promote the accumulation of polluted sediments in the water courses and the resulting increased maintenance dredging results in a high amount of contaminated solids for which safe disposal sites have to be found.

## 2. Source assessment and grain size effects

Two effects must be considered when sediment analyses are used for the identification of pollution sources. Firstly, under conditions of high water discharge erosion of the river bed takes place and generally leads to a lower degree of local contamination. (For brief periods during the initial stages of storm runoff, there is often a very significant increase in the metal concentrations in both aqueous and solid phases which can be explained by a flushing effect). Secondly, it is imperative to base metal analyses, particularly those from river sediments, on a standardized procedure with regard to particle size, since there is a marked increase in the contents of metals as sediment particle size decreases.

In examples from the Saddle River presented in Figure 1 (after data from WILBER & HUNTER, 1979), the grain size dependencies of heavy metals are compared in samples taken upstream and downstream of an urbanized area at Lodi (New Jersey). In the less contaminated material (e.g. from river mile 16.6) a general decrease of metal concentrations is found with increasing particle diameter. In the polluted material there is a typical increase of metal concentrations in the clay and silt fractions; it is conceivable that the metal enrichment is due to organic matter not removed during sewage treatment processes. A characteristic feature of the polluted sediments (e.g. from river mile 0.5) is the increase of metal concentrations (except for Mn) in the medium and coarse sand fractions, particularly significant for Pb, Cu, Ni, Cr, Cd and Zn (Fig. 1 right), but also evident for iron (Fig. 1 left). This is probably due to the input of coarse waste particles.

The decrease of metal concentrations in the range  $10\mu\text{m}$  -  $1000\mu\text{m}$  grain diameter should be even more pronounced if the mechanical fractionation would more accurately separate individual particles according to their grain size. However, this is not the case and "coatings", for example, of iron/manganese oxides, carbonates, and organic substances on relatively inert material in respect to heavy metals, such as quartz grains, act as substrates of heavy metals in coarser grain size fractions (FÖRSTNER & PATCHINEELAM, 1980). Furthermore, an aggregate formation of finer-grained substances occurs in which the relatively metal-rich clay particles participate as well.

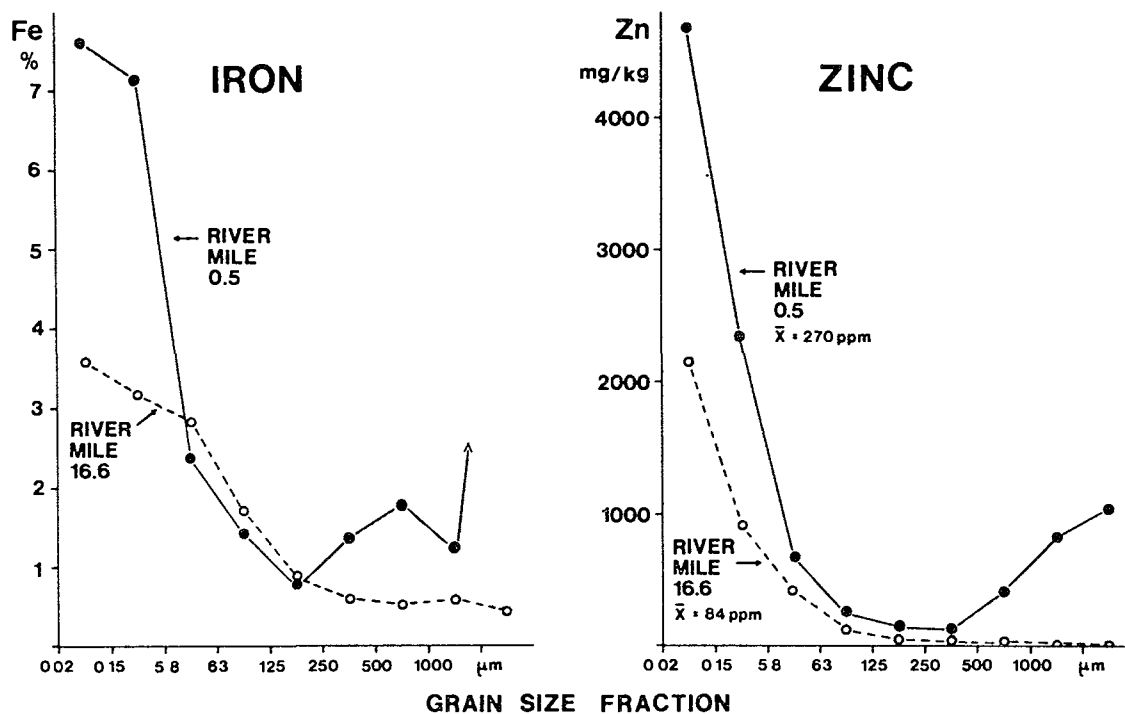


Figure 1: Grain size distribution of iron and zinc in two sediment samples from Saddle River, upstream (mile 16.6) and downstream (mile 0.5) from an urbanized area of Lodi, New Jersey (analytical data from WILBER & HUNTER, 1979)

However, it must be said that the selection of certain grain size fractions - especially in the tracing of sources of pollution - remains controversial for the following reasons (see Fig 1):

- (1) Since the larger sediment fractions are less affected by scour and transport, they may best reflect the effect of urbanization on the distribution of heavy metals over an extended period of time at a given location (WILBER & HUNTER, 1979).
- (2) The fine sand fraction (approx. 20μm to 200μm diameter) seems to be of particular interest for the differentiation of natural and pollutant metal transport, firstly because it comprises most of the total sediment, and secondly because there are most obvious differences between individual metal examples (in Fig. 1, Fe is not affected in this grain size interval by man-made effects, whereas the typical "anthropogenic" metals, e.g. Pb, Cr and Zn are significantly enriched in the same grain size fractions of the polluted material).



Table 1: Reduction of grain size effects in sediment samples

	Method	Reference (example)
I. Separation of grain size fractions (mechanical)	204 $\mu\text{m}$ (sieving)	THORNTON et al. (1975)
	175 $\mu\text{m}$ (sieving)	VERNET & THOMAS (1972)
	63 $\mu\text{m}$ (sieving)	ALLAN (1971)
	20 $\mu\text{m}$ (sieving)	JENNE et al. (1980)
	2 $\mu\text{m}$ (settling tube)	BANAT et al. (1972)
II. Extrapolation from regression curves	Metal/percent 16 $\mu\text{m}$	De GROOT et al. (1971)
	Metal/percent 20 $\mu\text{m}$	LICHTFUSS & BRÜMMER (1977)
	Metal/percent 63 $\mu\text{m}$	SMITH et al. (1973)
	M/specific surface area	OLIVER (1973)
III. Correction for inert mineral constituents	Quartz-free sediment	THOMAS (1972)
	Carbonate/quartz-free	SALOMONS & MOOK (1977)
IV. Treatment with dilute acids or with complexing agents (determination of "mobile" fraction)	0.1 M hydrochloric acid	GROSS et al. (1971)
	0.3 M HCl	MALO (1977)
	0.5 M HCl	AGEMIAN & CHAU (1976)
	25% acetic acid	LORING (1975)
	EDTA, DTPA, NTA	GAMBRELL et al. (1977)
V. Comparison with "conservative" elements	Metal/aluminium	BRULAND et al. (1974)
	Sediment enrichment factor ( $\text{Al}_x/\text{Al-backgr.}$ )	KEMP et al. (1976)
	Rel. atomic variation	ALLAN & BRUNSKILL (1977)
	M/Cs, Sc, Eu, Rb, Sm	ACKERMANN (1980)
	$\text{Al}_x/\text{Standard-Al}$	LI (1981)
	$\text{Sc}_x/\text{Standard-Sc}$	SCHOER et al. (1982)
		THOMAS & MARTIN (1982)

(3) The silt and clay fractions comprise the major carriers for both natural and anthropogenic metal compounds (although in relatively small portions); they are widely distributed within the sedimentation area and are least affected by grain size effects (BANAT et al., 1972).

Different methods for grain size correction are compiled in Table 1 ) (after DE GROOT et al., 1976; FÖRSTNER & WITTMANN, 1979; FÖRSTNER & SALOMONS, 1980). These methods will mostly reduce the fraction of the sediment that is largely chemically inert, i.e. mostly the coarse-grained quartz, feldspar and carbonate minerals, and increase the substances active in metal enrichment, i.e. hydrates, sulfides, amorphous and organic materials.

Separation of grain size is advantageous because only few samples from a particular locality are needed. However, separation of the fraction less than  $2\mu\text{m}$  in settling tubes is time-consuming (the remobilization of metals - as has sometimes been suspected - is relatively low; JENNE et al., 1980). The fractions less than  $173\mu\text{m}$  and  $204\mu\text{m}$  contain considerable percentages of large grains which are usually low in trace metals. Therefore, the fraction  $<63\mu\text{m}$  is recommended for the following reasons (FÖRSTNER & SALOMONS, 1980):

- trace metals have been found to be present mainly in clay/silt particles;
- this fraction is most nearly equivalent to the material carried in suspension (the most important transport mode of sediments by far);
- sieving does not alter metal concentrations - particularly when water of the same system is used;
- numerous metal studies have already been performed on the  $<63\mu\text{m}$  fraction, allowing better comparison of results.

In respect to the assessment of metal pollution at a certain locality, the extrapolation techniques both for the grain size and specific surface area of the material require a large number of samples (10-15). Further complicating analysis is the fact that the calculation of the regression line is a tedious and inaccurate procedure. It is often impossible to determine the regression line due to the limited range in grain size or specific surface area of the sediment at a certain locality..

The quartz correction method - fusion with potassium pyrosulfates preferentially removes the layered silicates (clays), organic and inorganic carbon and sulfides with a residue made up of quartz plus feldspar and resistant heavy minerals such as zircon (THOMAS et al., 1976) - has to be extended to dilution effects caused by feldspar, carbonates and opaline silica (SALOMONS & MOOK, 1977; CHESTER, 1978).

Extraction of "mobile" fraction. The assessment of both sources and environmental effects of trace metals in particulate matter must predominantly consider the most mobile fraction of these elements<sup>1</sup>, which is introduced by man's activities and bound to the sediment in sorbed, precipitated or co-precipitated (carbonates and hydrous Fe/Mn-oxides) in an organically complexed form. GOLDBERG (1954) suggested that a large portion of the "hydrogenous" metal fraction in recent sediments can be dissolved by specific attack with dilute acids; a residue of relatively inertly bound metals from the natural rock and soil detritus ("residual fraction") can be found predominantly in the coarser grain sizes. The metal data thus obtained by acid extraction should compare favorably with data from the separation of the fine-grained fraction of sediments (see above).

Investigation on sediment cores from Lake Erie (performed by KEMP et al., 1976) distinguished five types of elements according to their mode of distribution: (a) diagenetically

---

<sup>1</sup>"Environmentally active" trace metals are defined - according to a recent proposal of BOPP & BIGGS (1981) - as "those cations that can be separated from the silt and clay fraction of the dried and disaggregated sediment by leaching with 10 percent hydrochloric acid at 70°C for 96 hours".

Following this definition, metals are not considered that are so firmly bonded to or exchanged within mineral grains as it is not possible to remove them under natural biochemical conditions. The laboratory extraction procedure used is designed to approximate, however crudely, the severest conceivable naturally occurring biochemical conditions, without completely degrading the sediments with a view to indicate metals available for introduction to the marine food web through biological or chemical processes.

mobile elements, such as iron, manganese and sulfur; (b) carbonate elements, carbonate-C and calcium; (c) nutrient elements, organic carbon, nitrogen and phosphorous; (d) enriched metals, such as copper, cadmium, zinc, lead and mercury; and (e) conservative elements, e.g. silicon, potassium, titanium, sodium and magnesium. The latter group of elements, labelled "conservative", are of particular importance when determining comparative values of metals in deposits, e.g. in order to minimize grain size effects.

Aluminium was used in earlier studies, e.g. by BRULAND et al. (1974), as a suitable reference element to trace the development of anthropogenic input into sediment profiles. Standardizing anthropogenic ( and "abnormal" natural) metal concentrations to the contents of "conservative elements" such as aluminium and potassium, i.e. on the percentage of clay minerals in dust samples or sediments has at first glance one major disadvantage in that it gives a ratio value instead of real concentration. But it can be attempted - as DUCE et al. (1975) have done for atmospheric dust particles and LI (1981b, 1982) for marine sediments - to standardize the contents to a standard material, defining the enrichment factor, e.g. of element "i" in the sample  $E_{Al}^i$  as the concentration ratio of "i" to Al ( $C^i/C^{Al}$ ) compared to the ratio in the standard material. Average crustal igneous rocks is very often used as the standard material, but average shale (e.g. TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) seems to be more representative of the continental soils (LANTZY & MACKENZIE, 1979; LI, 1981b). Due to the very close geochemical relation between aluminium and scandium the measurement of the latter component seems to be recommendable for the neutron activation analysis (SCHOER et al., 1982; THOMAS & MARTIN, 1982).

### 3. Metal forms and mobilities

Of the various processes, products, and substrates of metal enrichment in aquatic solids, three major types should be distinguished for the interpretation and assessment of their sources, distribution and environmental effects:

- A rise in pH and oxygen content promotes the formation of metal hydroxides, carbonates and other metal precipitates.

Hydrous Fe and Mn oxides constitute significant "sinks" for heavy metals through the effects of sorption/coprecipitation;

- in waters rich in organic matter, minerals may be solubilized by the combined processes of complexation and reduction (THIEIS and SINGER, 1974); reincorporation of metals into the sediment involves the mechanisms of adsorption, flocculation, polymerization, and precipitation (JONASSON, 1977);
- metals are transported and deposited as major, minor, or trace constituents in the detrital minerals derived from rocks and soils, in organic residues, and in solid waste material.

Only part of the metals present - mainly from the former types - may take part in short-term geochemical processes and/or are bioavailable. For the differentiation of the relative bonding strength of metals in different phase, sequential extraction procedures have been developed which - in combination with biological uptake data - could also enable the estimation of the toxicity of metal pollutants. However, whereas the determination of the relative binding strength seems to pose basically operational problems, the correlation with the biological parameters is as yet not satisfactory. A promising approach to bridge the gap between the chemical speciation data of the solid matter and of the biological uptake values is the application of pore water analyses, since - in water research - it has been demonstrated, that the non-detrital phases of the sedimentary material (mainly with respect to the dredged substances) constitute "the reservoir for potential subsequent release of contaminants into the water column and into new interstitial waters" (CHEN et al., 1976), thus becoming predominantly available for biological uptake. Before discussing the relations between chemical phases of solid substrates and biological uptake an overview on the distribution of trace metals in "detrital", "lattice-bound" or "residual" fractions will be given, which take part in these interactions only to a subordinate extent. Problems related to soil fertility have quite early led to the development of leaching techniques to estimate the

availability of trace metals in soils for plants (JACKSON, 1958). Most of the earlier studies do not consider the various sinks for trace metals in soils.

In the sediment-petrographic field, interest was focussed initially on differentiating between authigenic and detrital phases using single step leaching techniques. By chemical leaching with EDTA, dilute hydrochloric acid and acetic acid, the distribution of elements in detrital igneous minerals and authigenic phases in pelagic sediments could be estimated (GOLDBERG & ARRHENIUS, 1958). Further progress was achieved by the introduction of a combined acid-reducing agent of 1 M hydroxylamine hydrochloric acid and 25% (v/v) acetic acid by CHESTER & HUGHES (1967) for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace metals ("non-lithogenous fraction") from marine sediments.

Recent developments in solid phase differentiations were mainly promoted by environmental studies, both in soil science and in water research. For the estimation of the relative bonding strength of metals in different phases, extraction procedures have been applied, both as single leaching steps and combined in sequential extraction schemes (PICKERING, 1981; SALOMONS & FÖRSTNER, 1980).

Methods for single leaching steps are given in Table 2:

In determining the amount of exchangeable metal ions, an extractant is used which contains cations more strongly bound to the exchange positions as compared with the metal; common extractants in use are  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . The ion-exchangeable fraction of trace metals is still ill-defined, as is indicated by significant metal releases in replicate experiments (SALOMONS & FÖRSTNER, 1980).

To release metal ions weakly bound to specific inorganic sites (e.g. on carbonates) extraction with 0.4 M HOAc, HOAc/NaOAc (pH 5), or complexing agents (of moderate ligand strength) has been recommended (PICKERING, 1981). A single extraction method for the determination of trace metals associated with carbonates makes use of an acidic ion-exchanger (DEURER et al., 1978).

Dissolution of the amorphous (or "poorly ordered") inorganic phases can be promoted by reducing the iron and manganese to lower valency states, e.g. through reactions with hydroxylamine, oxalate or dithionite ions. Oxalate treatment did not

Table 2: Methods for the extraction of metals from major chemical phases in sediments (examples). After Salomons & Förstner (1980)

Adsorption and cation exchange

BaCl <sub>2</sub> -triethanoleamine pH 8.1	Jackson (1958)
MgCl <sub>2</sub>	Gibbs (1973)
Ammonium acetate, pH 7	Engler et al. (1974)

Carbonate phases

CO <sub>2</sub> -treatment of suspension	Patchineelam (1975)
Acidic cation exchanger	Deurer et al. (1978)
NaOAc/HOAc-buffer (pH 5)	Tessier et al. (1979)

Reducible phases

(in approximate order of release of iron)

Acidified hydroxylamine (+ 0.01 M HNO <sub>3</sub> )	Chao (1972)
Ammonium oxalate buffer	Schwertmann (1964)
Hydroxylamine-acetic acid	Chester & Hughes (1967)
Dithionite-citrate buffer	Holmgren (1967)

Organic fraction (incl. sulfides)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> OAc (pH 2.5)	Engler et al. (1974)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HNO <sub>3</sub>	Gupta & Chen (1975)
Organic solvents	Cooper & Harris (1974)
0.1 M NaOH/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Volkov & Fomina (1974)

---

appear to attack crystalline material, but it has been shown that the degree of interaction varies with illumination (SCHWERTMANN, 1964; EATON, 1977; PICKERING, 1981). For routine investigations an extraction with 0.3 M HCl can be recommended because this procedure requires fewer manipulations (MALO, 1977).

The metal fraction associated with organic matter has been extracted through oxidation of this component with NaOCl or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, by dissolving the segment using Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, through proton displacement (with 0.5 M HCl) or by chemical competi-

tion (e.g., using 0.05 N EDTA); the apparent ability of both EDTA and HCl to release metal ions associated with both organic and oxide phases has led to these being used as extractants for the evaluation of the total nondetrital fraction (PICKERING, 1981). For the dissolution of detrital or lattice-bound components a combination of acids has generally been used. Nitric acid promotes destruction of organic matter, but when used alone or in conjunction with HCl or  $\text{HClO}_4$ , the procedure does not completely dissolve some types of silicate minerals.

In connection with the problems arising from the disposal of contaminated dredge material, sequential extraction procedures have been developed, which include the successive leaching of metals from interstitial waters, and from ion exchangeable, easily reducible, organic and residual sediment fractions (ENGLER et al., 1974; GUPTA & CHEN, 1975; GAMBRELL et al., 1976). Based on our experience and an evaluation of the relevant literature, we have suggested a standard extraction procedure consisting of three steps for the differentiations of the three major groups of phases mentioned in the introduction to this Chapter (SALOMONS & FÖRSTNER, 1980):

- extraction with acidified hydroxylamine hydrochloride at pH 2 (including the extraction of exchangeable cations and of carbonate-bound metals);
- extraction with acidified hydrogen peroxide, followed by an extraction with ammonium acetate to remove any read-sorbed metal ions;
- total analysis ( $\text{HF}/\text{HClO}_4$ ) of the residue remaining after the first two extractions.

This scheme, including an additional step for exchangeable cations was used for the study of sediments from 18 different river systems. In extension of this sequence and using the experience of the work from TESSIER et al. (1979) a six-stage chemical leaching process was developed for the assessment of the environmental compatibility of dredged materials that avoids some inadequacies of earlier experiments (FÖRSTNER et al., 1981; FÖRSTNER & CALMANO, 1982):

Step 1: Exchangeable cations - 1 M ammonium acetate, pH 7,  
solid/solution ratio 1:20, 2 hrs shaking time;



- Step 2: Carbonate fraction - 1 M sodium acetate buffer, pH 5 (TESSIER et al., 1979); 1:20, 5 hrs shaking at 20°C;
- Step 3: Easily reducible phases (Mn oxide, partly amorphous Fe-oxyhydrates) - 0,1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  + 0.01 M  $\text{HNO}_3$ , pH 2 (CHAO, 1972), dilution 1:100, 12 hrs shaking;
- Step 4: Moderately reducible phases (e.g., amorphous and poorly crystallized Fe oxyhydroxides) - 0.2 M ammonium oxalate + 0.2 M oxalic acid, pH 3 (SCHWERTMANN, 1964), dilution 1:100, 24 hrs. shaking time;
- Step 5: Organic fraction, incl. sulfides - 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{HNO}_3$ , pH 2, 85°C, extracted with 1 M ammonium acetate, dilution 1:100, 24 hrs shaking;
- Step 6: Residual fraction (e.g. detrital silicates, crystalline Fe-oxides) - conc.  $\text{HNO}_3$ , 120°C, dilution 1:100.

This scheme has been applied, apart from the major studies on river sediments and dredged materials, to demonstrate the relative mobility of particle-associated trace metals in sewage materials, in sediments affected by acid rain (REUTHER et al., 1981, 1982), in sand filter column experiments (FÖRSTNER et al., 1979), and - with modifications - for the speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments (FÖRSTNER & STOFFERS, 1981; PFEIFFER et al., 1982).

Examples for the solid phase partition of Cd have been given in Table 3, for samples from areas of major dredging activities. Compared to other metals, such as Pb and Cu, cadmium is characteristically enriched in the more mobile fractions "cation exchange" and "easily reducible phases", and is, therefore, more mobile than most of the other heavy metals. The data from Table 3 also suggest a general decrease in the residual bonding form, that is, the predominantly inertly fixed cadmium content, as the anthropogenic metal enrichment increases. Such species differentiations can be used for the estimations on the remobilization of metals under changing environmental conditions and on the potential uptake by biota:

In the estuarine environment the "exchangeable fraction" might be affected in particular; however, changes of pH and redox

Table 3: Chemical forms of cadmium in aquatic solids (FÖRSTNER et al., 1981)

Sediment fraction <sup>(a-e)</sup>	Weser Estuary (1)	Rhine R. (2)	Rotterdam (3)	Hr. Neckar R. (4)	
Cation exchangeable <sup>a)</sup>	8%	18%	27%	12%	13%
Easily reducible <sup>b)</sup>	32%	49%	42%	61%	64%
Moderately reducible <sup>c)</sup>	45%	14%	2%	13%	10%
Organic/sulfidic <sup>d)</sup>	12%	17%	17%	12%	12%
Residual fraction <sup>e)</sup>	3%	2%	12%	2%	1%
Total Cd (mg/kg)	3.0	4.3	9.0	18.1	33.6

(1) Dredged sediment; (2) suspended matter; (3) station Wesel (Dutch/German border); (4) Broekpolder; (5) lock reservoir Lauffen

potential could also influence other easily extractable phases, e.g., carbonates and manganese oxides. Lowering of pH will affect, according to its strength, the "exchangeable", then the "easily reducible" and in case parts the "moderately reducible fraction", the latter consisting of Fe-oxyhydroxides in less crystallized forms. Redox changes concern under "postoxic" conditions, during reduction of, for example, nitrate and manganese oxide, the "easily reducible fraction", i.e., metals associated with manganese oxides and partly amorphous Fe-oxyhydrates; in strongly reducing environments, e.g., in highly polluted sediments, the "moderately reducible fraction" is affected too, especially the iron compounds present as coatings (JENNE, 1976). The effects on organically bound metals are more complicated; however, it has been argued that this fraction is highly susceptible to environmental changes, especially during early diagenetic reaction, where recycling of mineralized organic matter and pore-fluid transfer processes are controlling the dynamics of pollutants and nutrients in sediments.

The still somewhat unsatisfactory situation with respect to the assessment of the quantitative extent of bioavailable element concentrations from solid speciation data has been explained by LUOMA & BRYAN (1978; 1979) as being due mainly to the effect of competition between more or less strong

adsorption sites in the solid substrate and selective mechanisms of the metal uptake by the different organisms, which cannot simply be derived from the chemical extraction data. On the other hand, the usefulness of a differentiated approach on the interactive processes between water/biota and - even if only operationally - defined solid phases has been clearly evidenced.

#### 4. Forms of artificial radionuclides in river sediments

From a currently performed investigation of our institutions in the framework of the research programme "artificial radionuclides in aquatic sediments and in sewage sludge" of the Ministry of the Interior, F.R.G., two examples will be described here to demonstrate the application of chemical extraction procedures in the study of the mobility and bio-transfer of artificial radionuclides in fluvial particulate matter. In Table 4 the data are given for chemical extraction experiments on two intercalibration samples of river sediments which have been artificially spiked with radionuclides, and - for comparison - on a sediment sample from the effluent of the nuclear power station KRB I of Gundremmingen/Danube. Although the spikes samples contained much higher activities of radionuclides than the sample from "natural" river conditions the two sets of particulate matter indicate similar ratios of the different chemical forms of Cs-137 and Co-60.

Table 4 Comparison of the chemical associations of Cs-137 and Co-60 in artificially spiked (intercalibration) samples St# 1 and St #2, and natural sediment from the effluent of KRB I Gundremmingen/Danube (in percent of total activity)

	St #1	St #2	KRB I	St #1	St #2	KRB I
Ammonium acetate	41%	43%	26%	24%	24%	20%
Hydroxylamine buffer	6%	3%	9%	7%	1%	13%
Oxalate buffer	14%	13%	2%	63%	65%	48%
Hydrogen peroxide	6%	5%	4%	5%	7%	9%
conc. nitric acid	33%	35%	59%	1%	3%	10%

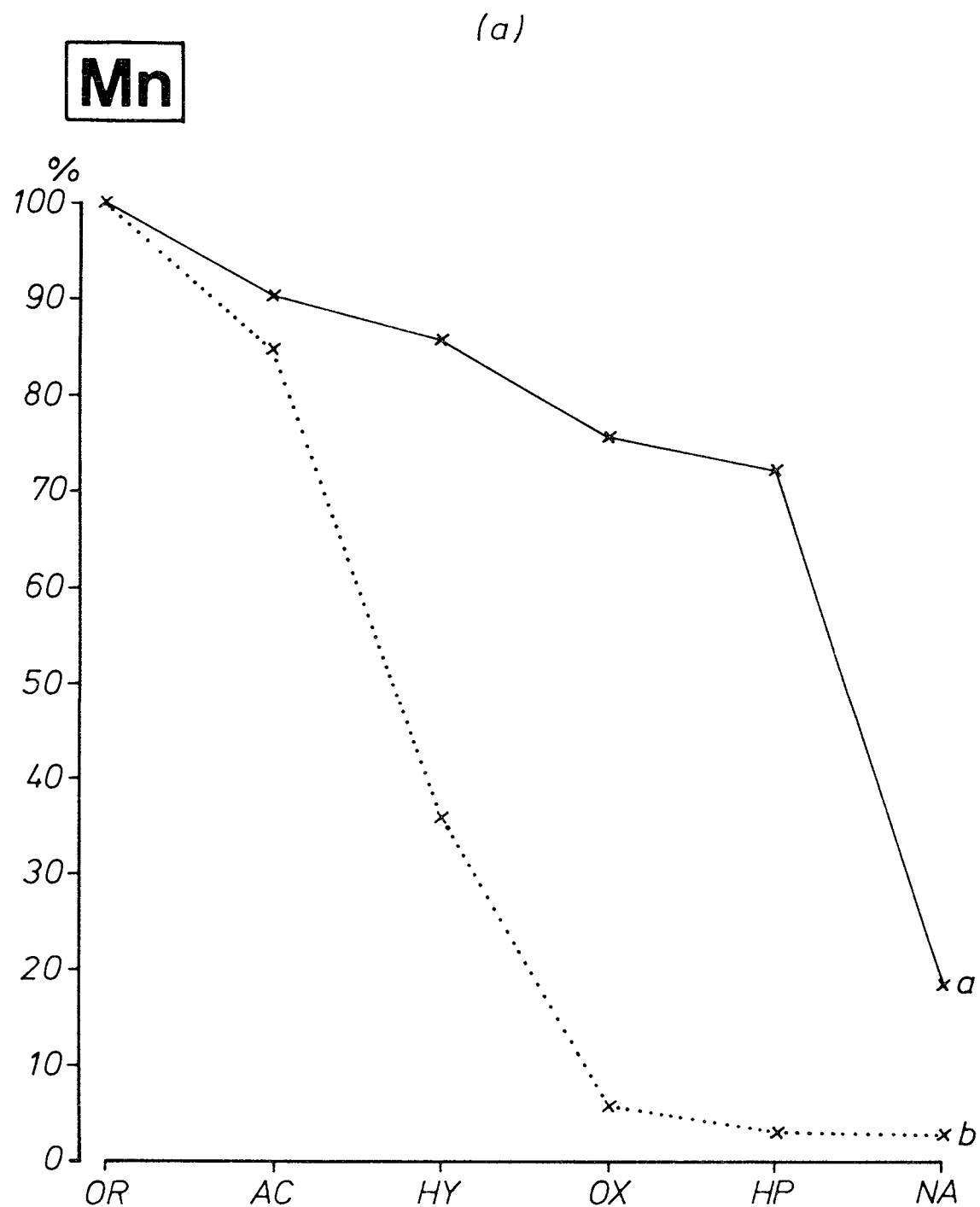


Figure 2 (a): Chemical leaching of stable (curve "a") and unstable [ $^{54}\text{Mn}$ ] (curve "b") isotopes of manganese from a sediment sample of the Rhône River.  
 For details of the leaching sequence see text.  
 Concentrations or activities are compared to the original sample (=100%).

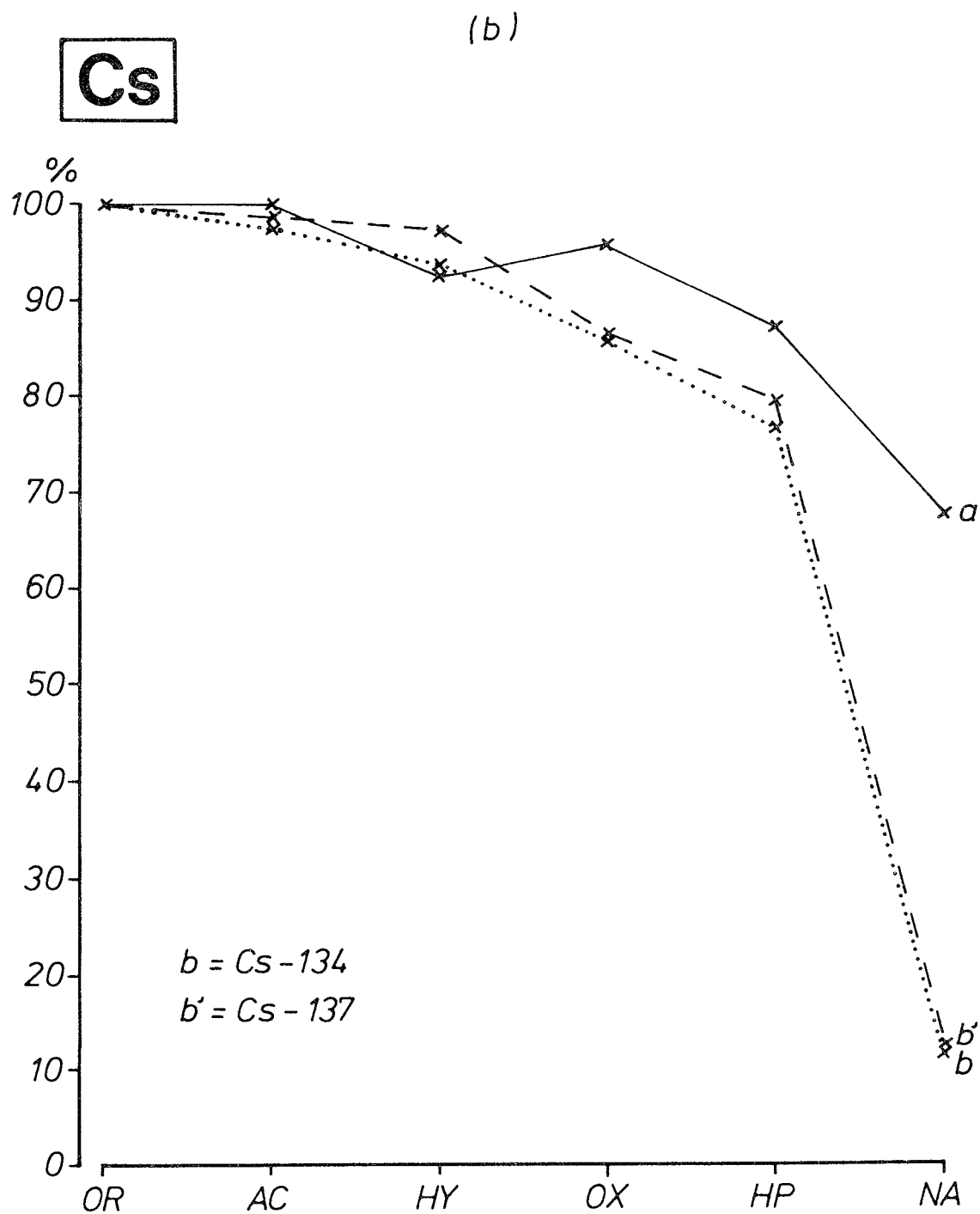


Figure 2 (b): Chemical leaching of stable (curve "a") and unstable (curves "b" for  $^{134}\text{Cs}$ ; "b'" for  $^{137}\text{Cs}$ ) isotopes of cesium from a sediment sample of the Rhône River. For details of the leaching sequence see text. Concentrations or activities are compared to the original sample (=100%).

The former nuclide is concentrated in the exchangeable and residual phases, the latter nuclide shows a clear tendency to the moderately reducible association forms. While there is not enough evidence for definite conclusions due to the limited number of examples, it seems that in the natural samples both Cs-137 and Co-60 indicate a higher affinity to the residual phases; this difference can possibly be explained by diagenetic effects in the "older" sediment-associations of nuclides at the KRB I station, e.g. by aging processes, incorporation into the lattice positions of minerals, recrystallization, etc.

The latter effects can be clearly demonstrated from a comparison of the bonding intensity of stable metal isotopes and their instable counterparts - the latter supplied from radioactive emissions of nuclear power and processing plants - in sediments from the lower Rhône River (Fig. 2a and 2b). The extractability of both cesium (stable Cs and Cs-137, 134) and manganese (stable Mn and Mn-54) isotopes were studied with a leaching sequence similar to that described above including treatment with ammonium acetate (AC; exchangeable cations), hydroxylamine hydrochloride (HY, easily reducible phases including carbonates), oxalate buffer solution (OX; moderately reducible fraction), hydrogen peroxide extractant (HP; organic/sulfidic phases) and nitric acid (NA; part of the residual fraction, e.g. clay minerals and other labile silicate phases). The curves in Fig. 2 indicate the decrease of concentration/activity after each extraction step compared to the original sediment (OR; = 100%). It is clear, that the difference in the leachability of Cs-compounds mainly occurs within the "residual" fraction, whereas the major difference between the stable Mn-isotopes and Mn-54 can be seen in the reducible sediment fraction. One of the implications of these data is that under reducing conditions there should be a more intensive release of the radioactive manganese nuclide compared to the stable counterparts, i.e., the "availability" of the "younger" Mn-nuclide - with respect to the sorption history - for short-term chemical interactions and biological uptake - is much higher than for the stable "geochemical" Mn-isotopes.

## References

- ACKERMANN, F. (1980) A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ.Technol.Letts.* 1: 518-527.
- AGEMIAN, H., CHAU, A.S.Y. (1976) Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst*, 101: 761-767.
- ALLAN, R.J. (1971) Lake sediment, a medium for regional geochemical exploration of the Canadian Shield. *Can.Inst.Min.Met.Bull*, 64:43-59.
- ALLAN, R.J., BRUNSKILL, G.J. (1977) Relative atomic variation (RAV) of elements in lake sediments: Lake Winnipeg and other Canadian lakes. In: H.GOLTERMAN (ed.) *Proc.Intern.Symp.Interactions between Sediments and Fresh Water*, pp. 108-118. Junk Publ., The Hague.
- BANAT, K., FÖRSTNER, U., MÜLLER, G. (1972) Schwermetalle in Sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland. *Naturwiss.* 59: 525-528.
- BOPP, F., BIGGS, R.B. (1981) Metals in estuarine sediments: Factor analysis and its environmental significance. *Science* 214:441-443.
- BRULAND, K.W., BERTINE, K., KOIDE, M., GOLDBERG, E.D. (1974) History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci.Technol.* 8:425-432.
- CHAO, L.L. (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc.Amer.Proc.* 36:764-768.
- CHEN, K.Y., LU, J.C.S., SYCIP, A.Z. (1976) Mobility of trace metal during open water disposal of dredged material and following re-sedimentation. *Proc.Spec.Conf.Dredging and its Environmental Effects*, pp. 435-454. Mobile, Ala., ASCE, New York.
- CHESTER, R. (1978) The Partitioning of Trace Elements in Sediments. Paper presented at Comitata Nazionale Energia Nucleare, Fiascherino/Italy, 28 p.
- CHESTER, R., HUGHES, M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem.Geol.* 2:249-262.
- COOPER, B.S., HARRIS, R.C. (1974) Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediments. *Mar.Pollut.Bull.* 5: 24-26.
- DE GROOT, A.J., GOEIJ, J.J.M., ZEGERS, C. (1971) Contents and behaviour of mercury as compared with other metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geol.Mijnbouw* 50: 393-398.
- DE GROOT, A.J., SALOMONS, W., ALLERSMA, E. (1976) Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D.BURTON, P.S.LISS (eds.) *Estuarine Chemistry*, pp. 131-157. Academic Press, London.
- DEURER, R., FÖRSTNER, U., SCHMOLL, G. (1978) Selective chemical extraction of carbonate-associated trace metals in recent lacustrine sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* 42: 425-427.
- DUCE, R.A., HOFFMANN, G.I., ZOLLER, W.H. (1975) Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites - pollution or natural? *Science* 187: 59-61.
- EATON, A. (1979) The impact of anoxia on Mn fluxes in the Cheseapeake Bay. *Geochim.Cosmochim.Acta* 43: 429-432.

- ENGLER, R.M., BRANNON, J.M., ROSE, J., BIGHAM, G. (1974) A practical selective extraction procedure for sediment characterization. 168th Meeting Amer.Chem.Soc., Atlantic City, N.Y., 17 p.
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W. (1982) Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. *Vom Wasser* 59: 83-92.
- FÖRSTNER, U., PATCHINEELAM, S.R. (1980) Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. In: M.C. KAVANAUGH, J.O.LECKIE (eds.) *Particulates in Water. Adv.Chem.Ser.*, Amer.Chem.Soc., 189:177-193.
- FÖRSTNER, U., SALOMONS, W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. I.Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol.Letts.* 1: 494-505.
- FÖRSTNER, U., STOFFERS, P. (1981) Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* 45: 1141-1146.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. (1979) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag Berlin, 486 p.
- FÖRSTNER, U., NÄHLE, C., SCHÖTTLER, U. (1979) Sorption of heavy metals in sand filters in the presence of humic acids. *Summaries of Pap. Intern.Symp.on Artificial Groundwater Recharge*. Dortmund, 61/1-3
- FÖRSTNER, U., CALMANO, W., CONRADT, K., JAKSCH, H., SCHIMKUS, C., SCHOER, J. (1981) Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. *Proc.Intern.Conf. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, pp. 698-704.
- GAMBRELL, R.P., KHALID, R.A., PATRICK, W.H. (1976) Physicochemical parameters that regulate mobilization and immobilization of toxic metals. *Proc.Spec.Conf.Dredging and its Environmental Effects*, pp. 418-434. Mobile, Ala., ASCE, New York.
- GIBBS, R.J. (1973) Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180: 71-73.
- GOLDBERG, E.D. (1956) Marine geochemistry. Chemical scavengers of the sea. *J.Geol.* 62: 249-266.
- GOLDBERG, E.D., ARRHENIUS, G.O.S. (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* 13: 153-212.
- GROSS, M.G., BLACK, J.A., KALIN, R.J., SCHRAMMEL, J.R., SMITH, R.N. (1971) Survey of marine waste deposits, New York metropolitan region. *Mar.Sci.Res.Centre, State Univ.New York, Techn.Rept.*, 72 p.
- GUPTA, S.K., CHEN, Y.K. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions on nearshore sediments. *Environ.Letts.* 10: 129-158.
- HOLMGREN, G.S. (1967) A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 31: 210-211.
- JACKSON, M.L. (1958) *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 498 pp.
- JENNE, E.A. (1976) Trace element sorption by sediments and soils - sites and processes. In: W.Chappell, K.Petersen (eds.) *Symposium on Molybdenum*, Vol. 2, pp. 425-553. Marcel Dekker, New York.
- JENNE, E.A., KENNEDY, V.C., BURCHARD, J.M., BALL, J.W. (1980) Sediment collection and processing for selective extraction and for total trace element analysis. In: R.A.BAKER (ed.) *Contaminants and Sediments*. Ann Arbor Sci.Publ., Ann Arbor/Mich. Vol. 2: 169-191.



- JONASSON, I.R. (1977) Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability. In: H.SHEAR, A.E. P.WATSON (eds.) *The Fluvial Transport of Sediment-Associated Nutrients and Contaminants*, pp. 255-271. IJC/PLUARG, Windsor/Ont.
- KEMP, A.L.W., THOMAS, R.L., DELL, C.I., JAQUET, J.M. (1976) Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Erie. *J.Fish.Res. Board Can.* 33: 440-462.
- LANTZY, R.J., MACKENZIE, F.T. (1979) Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of man's impact. *Geochim.Cosmochim.Acta* 43: 511-525.
- LI, Y.-H. (1981) Geochemical cycles of elements and human perturbations. *Geochim.Cosmochim.Acta* 45: 2073-2084.
- LI, Y.-H. (1982) Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments. *Geochim.Cosmochim.Acta* 46: 1053-1060.
- LICHTFUSS, R., BRÜMMER, G. (1977) Schwermetallbelastung von Elbe-Sedimenten. *Naturwiss.* 64: 122-125.
- LORING, D.H. (1975) Mercury in the sediments of the Gulf of St.Lawrence. *Can.J.Earth Sci.* 12: 1219-1227.
- LUOMA, S.N., BRYAN, G.W. (1978) Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve *Scrobicularia plana*. *J.Mar.Biol.Assoc.U.K.* 58: 793-802.
- LUOMA, S.N., BRYAN, G.W. (1979) Trace metal bioavailability: Modeling chemical and biological interactions of sediment-bound zinc. In: E.A. JENNE (ed.) *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. Amer. Chem.Soc.Symp.Ser. 93: 577-609.
- MALO, B.A. (1977) Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ.Sci.Technol.* 11: 277-282.
- MEIGGS, T.O. (1980) The use of sediment analysis in forensic investigations and procedural requirements for such studies. In: R.A. BAKER (ed.) *Contaminants and Sediments*. Vol. 1, pp. 297-308. Ann Arbor Sci.Publ., Ann Arbor, Mich.
- OLIVER, B.G. (1973) Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediments. *Environ.Sci.Technol.* 7: 135-137.
- PATCHINEELAM, S.R. (1975) Untersuchungen über die Hauptbindungsarten und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. Dissertation University Heidelberg/W.Germany, 136 pp.
- PFEIFFER, G., FÖRSTNER, U., STOFFERS, P. (1982) Speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments by chemical extraction. *Senckenberg.Marit.* 14: 23-38.
- PICKERING, W.F. (1981) Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Nov. 1981, pp. 233-266.
- REUTHER, R., WRIGHT, R.F., FÖRSTNER, U. (1981) Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid precipitation. *Proc.Intern.Conf.Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, pp. 318-321.
- REUTHER, R., FÖRSTNER, U., ALLAN, R.J. (1982) Chemical forms of heavy metals in sediment cores from lakes near Sudbury, Ontario (Canada). *Abstr.11th Intern.Congr.on Sedimentology*, Hamilton/Ont., p. 33.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. *Environ.Technol.Letters.* 1: 506-517.

- SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. (1983) Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin (in press).
- SALOMONS, W., MOOK, W.G. (1977) Trace metal concentrations in estuarine sediments: Mobilization, mixing or precipitation. *Neth.J.Sea Res.* 11: 199-209.
- SCHOER, J., EGGERSGLUESS, D. (1982) Chemical forms of heavy metals in sediments and suspended matter of Weser, Elbe and Ems Rivers. *Mitt. Geol.-Paläontol.Inst.Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP Spec.Vol.* 52:667-685.
- SCHOER, J., FÖRSTNER, U. (1980) Die Entwicklung der Schwermetallverschmutzung im mittleren Neckar. *Dt.Gewässerkundl.Mitt.* 24:153-158.
- SCHOER, J., FÖRSTNER, U. (1982) Distribution of artificial radionuclides in German river sediments. *Abstr.11th Intern.Congress Sediment. Hamilton/Ont., p.* 33.
- SCHOER, J., NAGEL, U., EGGERSGLUESS, D., FÖRSTNER, U. (1982) Metal contents in sediments from the Elbe, Weser and Ems estuaries and from the German Bight (SE North Sea): Grain size effects. *Mitt. Geol.-Paläontol.Inst.Univ.Hamburg, SCOPE/UNEP Spec.Vol.* 52:687-702.
- SCHWERTMANN, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr.Düngemittel Bodenkunde* 105: 194-202.
- SMITH, J.D., NICHOLSON, R.A., MOORE, P.J. (1973) Mercury in sediments from the Thames Estuary. *Environ.Pollut.* 4: 153-157.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- THEIS, T.L., SINGER, P.C. (1974) Complexation of iron(II) by organic matter and its effects on iron(II) oxygenation. *Environ.Sci. Technol.* 8: 569-572.
- THOMAS, R.L., JAQUET, J.-M., KEMP, A.L.W., LEWIS, C.F.M. (1976) Surficial sediments of Lake Erie. *J.Fish.Res.Board Can.* 33:385-403.
- THOMAS, R.L. (1972) The distribution of mercury in the sediment of Lake Ontario. *Can.J.Earth Sci.* 9: 636-651.
- THOMAS, A.J., MARTIN, J.-M. (1982) Chemical composition of river suspended sediment: Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana and French Rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). *Mitt.Geol.-Paläontol.Inst.Univ.Hamburg, Spec.Vol.* 52:555-564 (SCOPE/UNEP).
- THORNTON, I., WATLING, H., DARRACOTT, A. (1975) Geochemical studies in several rivers and estuaries for oyster rearing. *Sci.Total Environ.* 4: 325-345.
- TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull.Geol.Soc.Am.* 72:175-192.
- VERNET, J.-P., THOMAS, R.L. (1972) Levels of mercury in the sediments of some Swiss lakes including Lake Geneva and the Rhône River. *Eclogae Geol.Helv.* 65/2: 293-306.
- VOLKOV, I.I., FOMINA, L.S. (1974) Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deepwater sediments of Black Sea. In: E.T.Degens, D.A. ROSS (eds.) *Amer.Assoc.Petrol.Geol. Mem.* 20: 456-476.
- WILBER, W.G., HUNTER, J.V. (1979) The impact of urbanization on distribution of heavy metals in bottom sediments of the Saddle River. *Water Resour.Bull.* 15: 790-800.

## SEDIMENT-WATER INTERACTIONS AND MODELS FOR THE TRANSPORT AND FATE OF RADIONUCLIDES IN RIVERS

D.N. EDGINGTON

Center for Great Lakes Studies,  
University of Wisconsin-Milwaukee,  
Milwaukee, Wisconsin,  
United States of America

### Abstract-Résumé

#### SEDIMENT-WATER INTERACTIONS AND MODELS FOR THE TRANSPORT AND FATE OF RADIO-NUCLIDES IN RIVERS

This paper reviews the basic principles underlying the importance of sediment-water interactions in the construction of models to describe the transport and fate of radionuclides in rivers. This is a very complex problem and the inclusion of all the possible transformations occurring in natural aquatic systems lead to extremely complicated models that are almost impossible to parameterize. The paper reviews in detail the types of models that have been developed and the problems that can arise in experimentally determining the important parameters. The use of steady-state mixed-tank models is described in detail and two specific examples of their use are presented. The use of such models reduces considerably the number of physical parameters that have to be measured. The geochemical properties of sediments are described in relation to the interaction of radionuclides and other pollutants. Finally, the paper addresses the use of models and the degree of complexity required.

#### LES INTERACTIONS EAU-SEDIMENTS ET LA MODELISATION DU TRANSPORT ET DU DEVENIR DES RADIONUCLEIDES DANS LES COURS D'EAU

Le mémoire examine les principes fondamentaux qui déterminent l'importance des interactions sédiments-eau utilisées dans la construction de modèles décrivant le transport et le sort des radionucléides dans les cours d'eau. C'est là un problème très compliqué et la prise en compte de toutes les transformations qui peuvent se produire dans les systèmes aquatiques naturels aboutit à des modèles extrêmement complexes qu'il est presque impossible d'exprimer sous forme de paramètres. Le mémoire examine de manière détaillée les types de modèles qui ont été mis au point et les problèmes que peut poser la détermination expérimentale des paramètres importants. Il décrit en détail l'emploi de modèles de mélangeurs parfaits en cascade en régime permanent et en présente deux exemples précis. L'emploi de tels modèles réduit considérablement le nombre des paramètres physiques à mesurer. Le mémoire décrit les propriétés géochimiques des sédiments à propos de l'interaction entre les radionucléides et autres polluants et les sédiments. Enfin, il traite de l'emploi des modèles et du degré de complexité nécessaire.

## 1. INTRODUCTION

There have been a great number of studies of the dispersion and transport of radionuclides in rivers and other water bodies. As a result there may be several data sets available to assess the efficacy of mathematical models that have been developed to predict the behavior of radionuclides in rivers. Since it is far easier to develop a new mathematical model than to acquire a new extended time series of environmental data, it is not surprising that a large number of models of varying complexity have been developed to predict changes in the concentrations of radionuclides in the aquatic system as a function of space and time. These models can be as simple as a single "black-box" compartment considering inputs and outputs only to very complex ones where sophisticated three-dimensional--advection dispersion--particle resuspension differential equations must be parameterized and solved. Onishi (1981) has recently made a detailed review of all water quality and radionuclide transport models that are applicable not only to rivers but also to estuaries, lakes and oceans.

The complexity of the transformations of a pollutant natural aquatic system is summarized in Fig. 1. In the simplest mathematical model radionuclides (or other pollutants) are assumed to remain in solution and their concentration will decrease by dilution as a result of diffusive and advective processes and radioactive decay. If the desired end-product of such a model is to predict bioaccumulation in fish and/or the dose to man, it is clear that such models will tend to err on the conservative side if there is significant adsorption to particles and therefore additional losses from the system due to sedimentation processes. Adsorption to sediments will immediately reduce the concentration of free radionuclides in the water and therefore the initial impact, but the resulting contaminated sediments may become a long-term source of residual pollution through resuspension and desorption as well as a major sink due to burial. The burial process itself may be retarded by biological or physical processes, e.g. bioturbation, Fig. 1, which mix new with older sediments (Robbins and Edgington, 1975).

The interaction with particles in itself can be a set of very complex processes involving the biotic and abiotic compartments of the system. The chemical properties of the suspended particles can vary as a function of time depending on a variety of physical (resuspension), chemical, and biological processes occurring in the waters. Wahlgren et al. (1980) have shown that there is an annual cycling of plutonium in the water of Lake Michigan. Before and after stratification plutonium is adsorbed onto diatoms, and, in late summer when the water is strongly stratified, onto  $\text{CaCO}_3$  particles that form as a result of the decreasing solubility of calcite in warmer water, resulting in an almost complete depletion of this element from the epilimnion. In the fall and winter, as the thermal structure is broken down, the water becomes well-mixed and the concentration of plutonium in the water returns to a value very close to that in the previous spring. Such processes are very difficult to parameterize completely in a model because of the number of possible variables.

In addition to the transformations of the pollutants within the water, more complex models to describe the transfer will require the parameterization of terms to describe dispersion, advection and bed-load sediment resuspension. Several models have been developed to describe the transport of sediments in rivers under a wide variety of water flow conditions. As an example, a model developed by Fields (1976a,b) calculates sediment load assuming, after Bagnold (1966), that sediment is cohesionless, i.e. aggregation or flocculation does not occur, and physically uniform. They further assumed that migrating sediments can be separated into two components bed-load and suspended load. Sediments, of course, are not cohesionless or uniform and therefore Fields divided sediment into 12 different size fractions comprising the complete range between non-cohesive (large particles) and cohesive (clay sized particles). It can readily be recognized that such a parameterization of the transport component is not trivial.

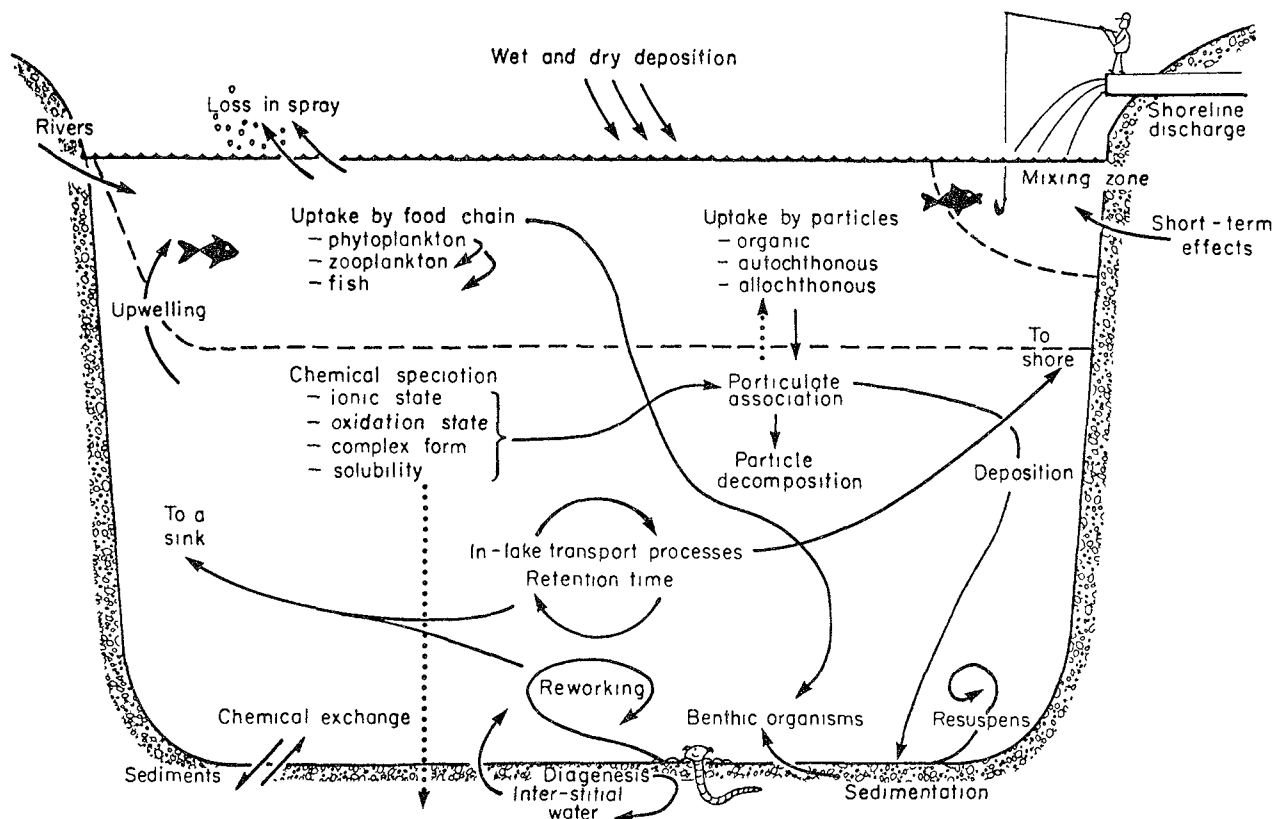


Fig. 1. Transport and transformation of pollutants in aquatic systems by physical, chemical, and biological pathways.

The complex models of Onishi (1976, 1981) which attempt to couple water quality and sediment transport models together with particle interaction term require the definition and measurement of a large number of constants to adequately parameterize their equations.

For obvious reasons then very few models have included interaction terms for reactions between radionuclides and sediments and none of the present models consider the effects that the presence of different types or concentrations of inorganic or organic complexing agents in different reaches of rivers may have on the concentration of radionuclides in the water column. Since the basic function of these models is to predict dose to man and therefore the concentration of any radionuclide species that can undergo transfer either directly (water) or indirectly (food) to man, it is necessary to use these models initially to determine the persistence of soluble, or biologically active species in the water. This requires a knowledge of not only the transport but also the fate of radionuclides introduced into the rivers.

At the time of introduction of radionuclides into the aquatic environment, a complex series of physical, chemical, and biological processes are set into motion. While physical dispersion and advection may be the dominant processes shortly after the introduction, it may turn out that in the long term chemical and biological processes may become even more important than these physical ones (Edgington and Robbins, 1976). Thus, while it is clear that aquatic models used to describe these processes can be very complex--what degree of complexity is required? This will depend on the ultimate accuracy required from the prediction and the time scale of the prediction. Models designed to predict the real time (hours) changes in

concentration in time and space in a river will be much more complex than those to predict annual changes in overall concentration in a large lake or impoundment. The former requires a complex multi-dimensional advection-diffusion model e.g. Onishi (1980) and the latter a simple black-box model (Lerman, 1972; Jinks and Wrenn, 1975; Wahlgren et al., 1980).

## 2. RADIONUCLIDE TRANSPORT MODELS

It is clear that the simplest model that will provide the necessary degree of accuracy will be the best model to use since it presumably will require the derivation or measurement of the minimum number of parameters or require the adjustment of a minimum number of adjustable (i.e. not-well defined) parameters. The development of a model must recognize (1) sources of inputs--location, chemical forms and rate; (2) transformation and removal mechanisms--chemical changes e.g. complexation, oxidation state, volatilization, parent-daughter relationships, etc., and sedimentation; and (3) water and sediment transport processes.

There are three approaches to river modeling:

- (1) Simple dilution models
- (2) Hydraulic transport models based on the diffusion-advection differential equations
- (3) Semi-empirical models

and the most sophisticated models must include terms for

- (i) transport of the dissolved components
- (ii) transfer of adsorbed species on all sized particles
- (iii) delineation of sources and sinks of sediment i.e. deposition and scour

### 2.1 Simple Dilution Models

In simple dilution models it is assumed that the effluent is immediately diluted by the total river volume and sedimentation is generally ignored. In such cases no attempt is made to compartmentalize the river system. It is clear that such models are of very little utility. More complicated simple dilution models incorporate term for the dilution by the flow of the river and decay of a radionuclide for the time of traverse between the point of introduction and a specified point downstream. The concentration of a radionuclide  $i$ ,  $C_i$  is given by

$$C_i = \frac{R_i}{W} \exp (-\lambda_i t) \quad (2.1)$$

where  $R_i$  is the radionuclide release rate,  $W$  is the average stream flow rate,  $\lambda_i$  is the decay constant and  $t$  is the travel time between release point and sampling point (Martin et al., 1976). Watts (1976) attempted to allow for the interaction with and losses to sediment by a simple fractional removal term  $E_i$ . Thus:

$$C_i = \frac{R_i}{W} (1 - E_i) \exp - (-\lambda_i t) \quad (2.2)$$

This equation was used to calculate the effects of chronic releases of tritium to the Savannah River, where presumably the value of  $E_i \rightarrow 0$  since tritium does not adsorb to particles.

Fletcher et al. (1973) have developed models using the same basic principles. The concentration of radionuclide in solution at point  $x$  downstream (at time  $t$ ) is given by application of the mass conservation equation with radioactive decay:

$$C_{x,t} = \frac{1}{Q_{x,t}} Q_{(x-\Delta x, t-\Delta t)} C_{(x-\Delta x, t-\Delta t)} e^{-\lambda \Delta t} + \sum_{i=1}^n Q_i C_i \quad (2.3)$$

where  $Q_{x,t}$  is flow rate at location  $x$  and time  $t$ ,  $Q_i$ 's +  $C_i$ 's are tributary flow rates and concentrations of radionuclides respectively. An empirical equation was used to determine sediment transport rate  $S$

$$S = aQ^b \quad (2.4)$$

where  $a$  and  $b$  are constants that have to be estimated in each river for each sediment size range and  $Q$  is the water flow rate. The amounts of radionuclide associated with the sediment was estimated using a measured value of  $K_D^*$ . The computer code for this model can account for flow stratification and sediment trapping in reservoirs. This model is obviously very simple to apply once  $a$ ,  $b$  and  $K_D$  have been evaluated. However the formulation of the mass conservation equation is incorrect since it does not take account of the loss of radionuclides bound to sediments which then settle out.

## 2.2 Hydraulic Transport Models

A large number of hydraulic transport models have been developed to describe water quality and sediment transport in rivers, but very few waters have attempted to combine water and dispersion in one-dimensional only, but the most complicated derived by Onishi et al. (1979a,b) parameterize dispersion in two dimensions. Some water quality models even parameterize dispersion in Edumensoons (Onishi, 1981).

### 2.2.1 No Interaction with Sediment

For the case where there is no interaction with sediment, simple channel geometry with the constant unidirectional flow, and instantaneous dispersion across the channel, then

$$\frac{dC}{dt} + U \frac{dC}{dx} = E_x \frac{d^2C}{dx^2} + \lambda C \quad (2.5)$$

where  $U$  is the rate of flow in the  $x$  direction.  $E_x$  is the dispersion coefficient and  $\lambda$  is the radioactive decay constant. Models based on equation (4) have been used to study the dispersion of pollutants in several estuaries and rivers. Zand et al.

---


$$* K_D = \frac{\text{concentration of radionuclide } i \text{ per kilogram of sediment}}{\text{concentration of radionuclide } i \text{ per liter of water}}$$

(1976) used a model of this type to describe the migration of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Se}^{++}$  ions in a California creek using an analytical solution with the assumption that the rate of flow,  $U$ , is constant. None of these ions are adsorbed to any large degree by sediments.

Yotsukara and Sayre (1976) developed a two-dimensional advection-diffusion model to predict the steady-state, concentration of dissolved pollutants in a meandering, non-uniform natural stream. This model attempts to parameterize the transverse advection term by using cumulative discharge to replace transverse distance.

### 2.2.2 Interaction with Bed Sediments

If there is no deposition, resuspension or transport of sediment and the radionuclide attains equilibrium rapidly between water and bed sediment particles, then

$$\frac{dC}{dt} + U \frac{dC}{dx} = E \frac{d^2C}{dx^2} + \lambda C + \sum_{j=1}^n S_j K_j (K_{Dj} C - C_{Sj}) \quad (2.6)$$

and

$$\frac{dC_{Sj}}{dt} = K_j [K_{Dj} C - C_{Sj}] \quad (2.7)$$

where for the  $j^{\text{th}}$  adsorbent  $C_{Sj}$  = concentration,  $S_j$  = mass,  $K_D$  is the distribution coefficient and  $K_j$  is the rate of reaction between water and the adsorbent. This approach was developed by Gloyna et al. (1963-1972) to describe the observed transport and dispersion of radionuclides such as  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{51}\text{Cr}$  in an experimental flume with adsorption and desorption from a stationary sediment bed or aquatic plants.

The major drawback to this model is that it is limited to rivers where the suspended sediment load is very small--an unlikely event for a large majority of rivers. The importance of these studies is that Gloyna et al. (1972) and Shih and Glyona (1970) were able to parameterize the mass transfer and diffusion coefficients using dyes and  $^{85}\text{Sr}$  respectively, and thereby show that the results of a model including sediment interaction more closely approximated observed model river data than models without this interaction term.

Buckner and Hayes (1975) developed a similar model with a stationary sediment bed to describe the transport and fate of radionuclides in the Savannah River. They only tested the model to predict observed tritium distribution in the river which is unfortunate because tritium does not adsorb onto sediments.

### 2.2.3 Interaction with Sediments, Deposition and Resuspension

Including parameters to account for these three processes leads to the most complicated models and requires either (1) a coupling of separate sub-models to account for dissolved and particle transport of the radionuclides, or (2) the development of semi-empirical models to couple simpler transport models with water/sediment interaction terms. Because of this complexity, these models provide large problems in the evaluation of critical parameters and thus in their calibration and validation.



The most complete model of this type has been developed by Onishi and his co-workers and has been applied to several different rivers (Onishi et al., 1979a,b). This two-dimensional (longitudinal and vertical (i.e. water depth)) model first couples dissolved contaminant and sediment transport models and then couples this resultant model with a sediment-interaction submodel to yield the transport of contaminants on particles. The final model therefore takes account of the advection and dispersion on contaminants in the water and on suspended particles, and the deposition and resuspension of sediments. The sediment sub-models assume that the adsorption-desorption mechanisms are completely reversible (i.e. governed by a distribution coefficient,  $K_D$ , (vide infra) and allow for variations in this  $K_D$  value as a function of three sediment types (or particle size distributions). In addition to predicting the concentration of radionuclides in solution and a suspended particulate material, the model estimates the vertical distribution of particles in the three size ranges, changes in river bed conditions, and the relative contributions of different sediment particle sizes in bed sediments as a function of longitudinal flow in the river. The model also includes terms for radioactive decay or, for organic contaminants chemical degradation (Onishi, et al., 1979a).

Variations of this basic model have been used to simulate the behavior of radionuclides in limited stretches of the Columbia River in Washington (Onishi, 1977) (Fig. 2), the Clinch River in Tennessee (Onishi, 1979a) (Fig. 3), and Kepone in the tidal James River, Maryland (Onishi et al., 1978). It is clear from the description of the model that in order to calibrate it, a great deal must be known regarding variations in river flow rate, suspended sediment distribution and loadings, and sediment distribution on the river bottom. For example in Columbia River there are very few data regarding the particle size distribution of suspended sediments, Fig. 2b. The model predicted that there should be a small decrease in the concentration of suspended sediment as the river flows downstream, but there is only one set of sediment data. The predicted longitudinal distributions of  $^{65}\text{Zn}$  are shown in Fig. 2c, indicating, as expected that clay-sized particles attain the greatest concentration of the radionuclide. A comparison of the predicted and measured values of  $^{65}\text{Zn}$  in water and as sediments are shown in Fig. 2d. Again there are very few experimental data to validate the model, but the agreement between measured and calculated values for soluble and particle concentrations are reasonable.

Clinch River simulations were run for the continuous release from White Oak Lake of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ , two radionuclides having widely different  $K_D$  values ( $>5000$  for  $^{137}\text{Cs}$  and  $\leq 100$  for  $^{90}\text{Sr}$ ) (Onishi et al., 1980a). The longitudinal distribution of sediments are shown in Fig. 3b. The measured values and the simulation show a decrease in the total concentration of suspended sediments, largely in the silt-sized fraction, over a distance of 35 km. The calculated longitudinal distributions of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  on different size classes of sediment particles are shown in Fig. 3c and 3d. Note the difference in the scale of the ordinate as a result of the differences in  $K_D$ . A comparison of measured and calculated concentrations of these two radionuclides in the Clinch River are shown in Figs. 3e and 3f. For  $^{137}\text{Cs}$  most of the activity is associated with the particulate fraction and for  $^{90}\text{Sr}$  most of the activity is associated with the soluble phase.

The paucity of data available both for the calibration and verification of the model indicates clearly the problems of modeling on this scale. Are such complex models necessary and can we afford the time to collect the data and validate them?

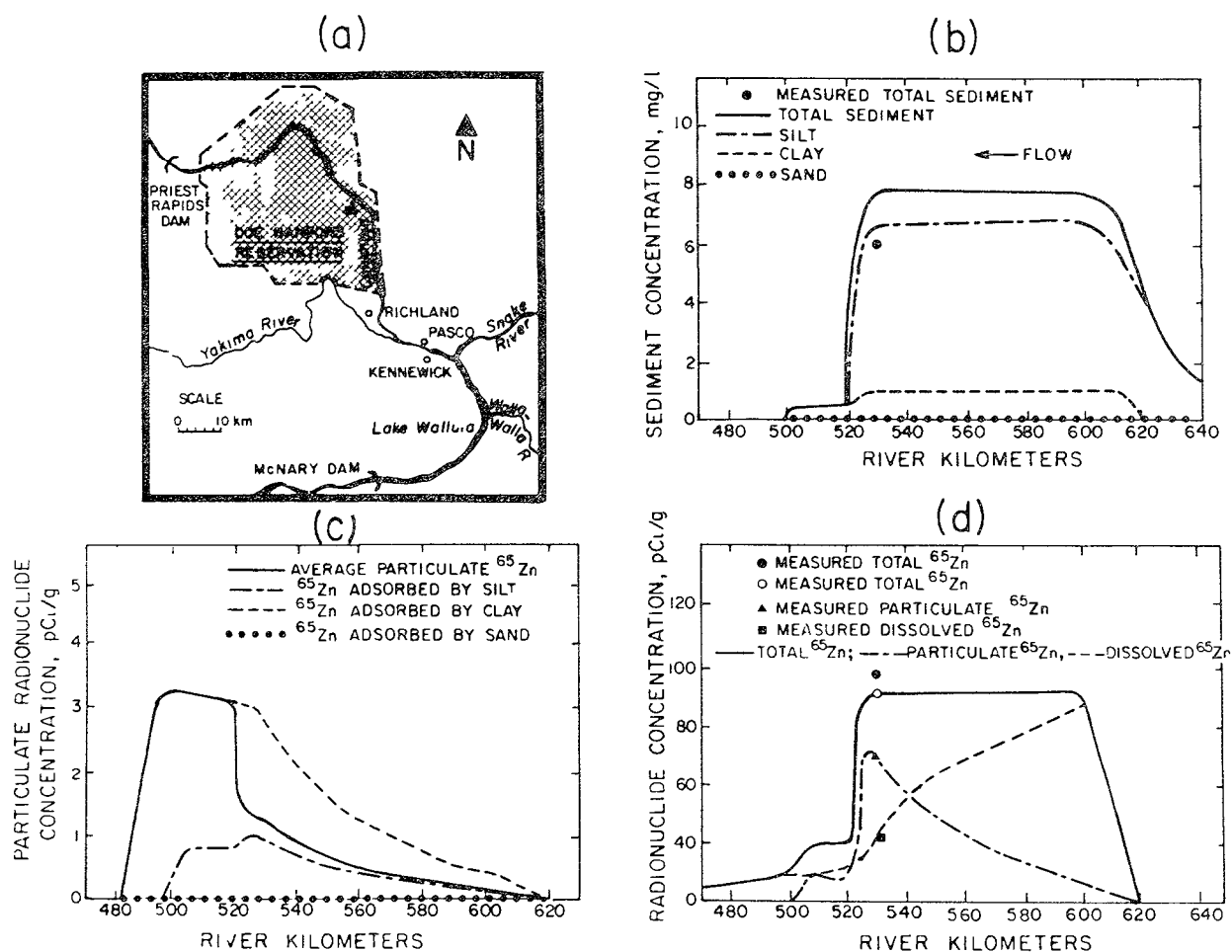


Fig. 2. The distribution and fractionation between water and sediments in the Columbia River, (a) the study area; (b) distribution of suspended sediments as a function of particle size; (c) predicted and observed concentrations of  $^{65}\text{Zn}$  on sediments; (d) predicted and observed values of  $^{65}\text{Zn}$  in water and sediments. Taken from Onishi et al., 1979, with permission.

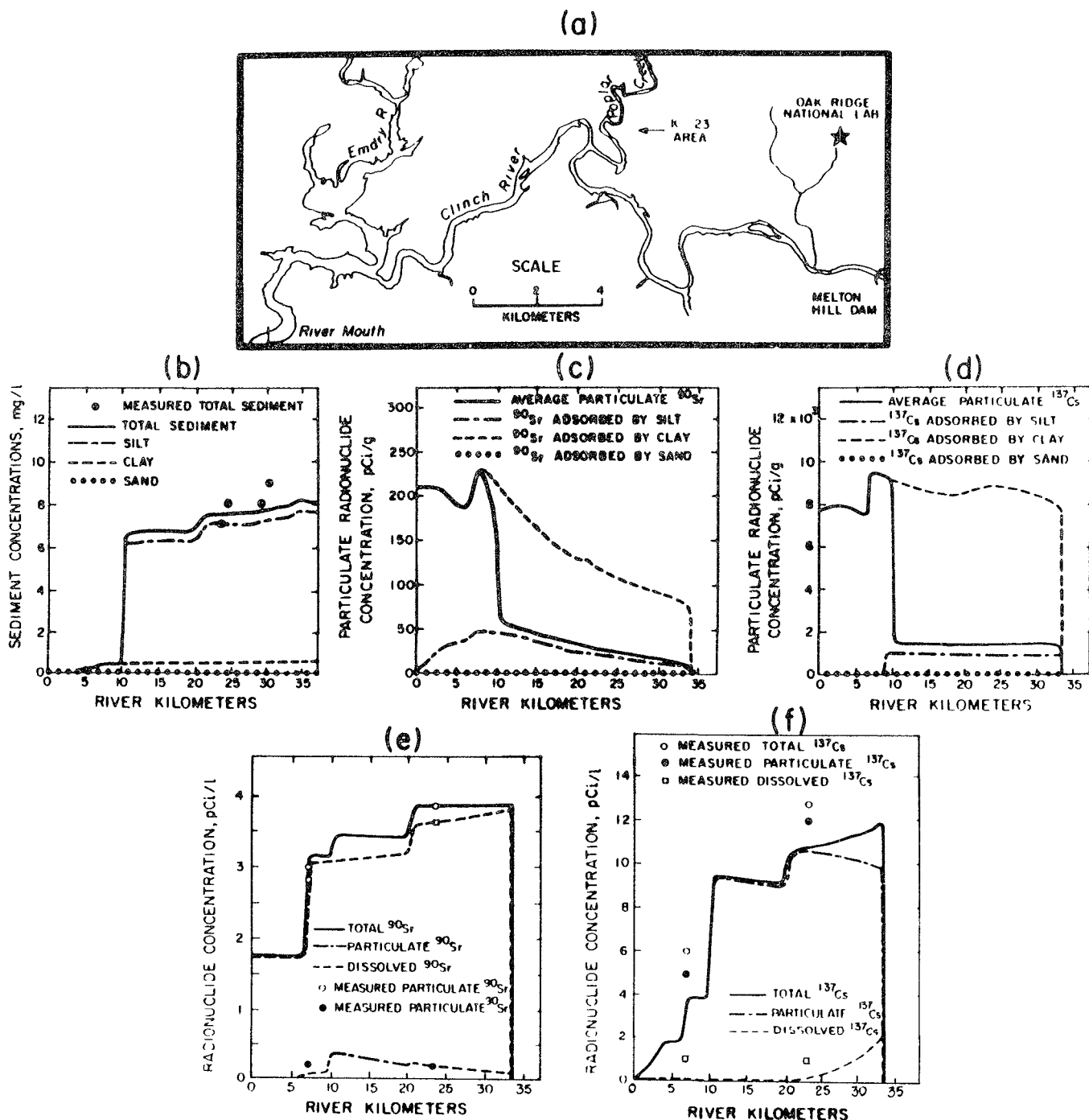


Fig. 3. The distribution and fractionation of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  between water and sediments in the Clinch River, (a) the study area; (b) longitudinal distribution of sediment concentrations--calculated and observed; longitudinal distributions of (c)  $^{90}\text{Sr}$  and (d)  $^{137}\text{Cs}$  on different size classes of particles; comparisons of measured and calculated concentrations of (e)  $^{90}\text{Sr}$  and (f)  $^{137}\text{Cs}$  in the water and sediments. Taken from Onishi et al., 1980 with permission.

## 2.3 Empirical Water and Sediment Transport Models

While it is clear that the models described in the last section represent possibly the ultimate in the construction of water and sediment transport models, they are very difficult and expensive to calibrate because of their complexity. In fact there are no simulations that take advantage of the sediment deposition and scour capabilities of the Onishi et al. (1979b) model to predict the thickness of bed-sediments.

Several other approaches have been used to predict the behavior of radionuclides in rivers and the effects of sediment deposition in a less rigorous manner. They are (1) the mixed tank or chain of lakes model, (2) the mixed tank model with sediment deposition and mixing, and (3) empirical combined water and sediment flow model.

### 2.3.1 Mixed Tank or Chain of Lakes Model

In this model a river is divided into a series of reaches or compartments and it is assumed that each tank is well-mixed at all times (USNRC, 1976), Onishi et al., 1980b). It is further assumed that new inputs are uniformly distributed the reach where they enter and there is no deposition or resuspension. The model is illustrated in Fig. 4.

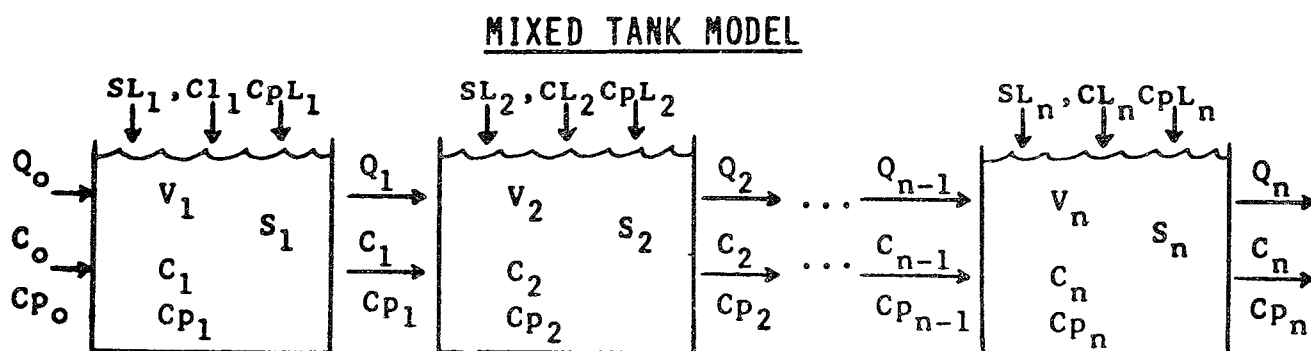


Fig. 4. The mixed tank or chain of lakes model.

If it is further assumed that dissolved and sediment-associated contaminants are related by a  $K_D$  value, i.e.  $C_{pn} = K_D C_n$ , then conservation of mass in the  $n^{\text{th}}$  tank requires

$$\left. \frac{d(VX)}{dt} \right|_n = [\text{Input from the upper reach } (Q_{n-1} X_{n-1}) + \text{New Inputs } (X_{L_n}) - \text{Outflow to lower reach}] \quad (2.8)$$

and if the volume remains constant, i.e.  $dV/dt = 0$  then

$$\left. \frac{dX}{dt} \right|_n = \frac{1}{V_n} [Q_{n-1} X_{n-1} + X_{L_n} - Q_n X_n] \quad (2.9)$$

where  $X = C, S$  or  $C_p$  - the concentration of radionuclide in solution, the concentration of particles, or the concentration of radionuclide on particles respectively. It is assumed that  $C_s = K_D C$ .

### 2.3.2 Mixed Tank Model with Sediment Deposition and Mixing

Diagram illustrating the mass balance and sediment transport in a water column and sediment layers.

**Water Column:**

- Input flow:  $Q_{n-1}$  (Volume) and  $X_{n-1}$  (Concentration)
- Output flow:  $Q_n$  (Volume) and  $X_n$  (Concentration)
- Volume:  $V_n$
- Concentrations:  $C_n, S_n, C_{p_n}$  (Concentrations of  $X_n$ )
- Concentrations:  $X_n \equiv C_n, S_n, C_{p_n}$

**Sediment/Water Interface:**

- Downward arrow:  $R$  (Resuspension)
- Upward arrows:  $R_I$  (Interfacial resuspension),  $R_O$  (Organic resuspension)
- Upward arrow:  $R_R$  (Resuspension)

**Active Sediment Layer:**

- Stress:  $SA_n = Y_n \omega_n$

**Inert Sediment Layer:**

- Downward arrow:  $\omega_n$  (Sedimentation rate)

169

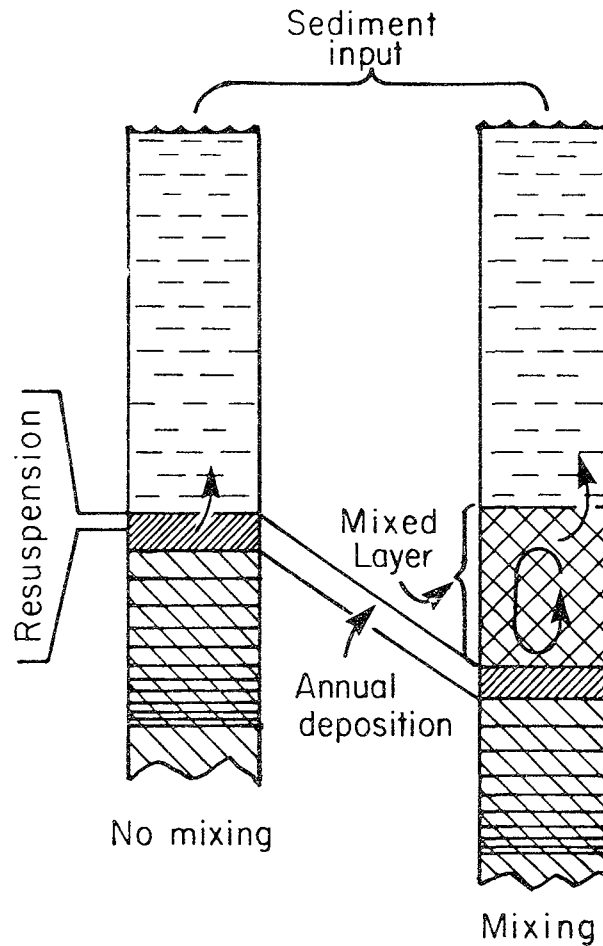


Fig. 6. Diagrammatic representation of sediment/water interactions in the  $n^{\text{th}}$  tank in the presence and absence of biological mixing. Showing the difference in depth in the sediment core of the most recent actual annual layer of sedimentation. Biological mixing is effectively a term representing resuspension of more than the surface layer.

Sediment mass balance requires that for the  $n^{\text{th}}$  tank

$$Q_{n-1} S_{n-1} + SL_n + \omega - Q_n S_n = 0 \quad (2.10)$$

where  $\omega$ , the sedimentation rate is given by

$$\omega = R_D - R_R \quad (2.11)$$

and  $R_D$  and  $R_R$  are the rates of sediment deposition and resuspension respectively. If  $R_R > R_D$  then there is sediment erosion. In general the resuspension process is internal and involves no net change.

Alternatively: -

$$\omega_n = Q_{n-1} S_{n-1} + SL_n - Q_n S_n \quad (2.12)$$

where  $SL_n$  is the sediment input from the watershed. The total sediment in the active sediment layer is

$$SA_n = V_n (1 + Y_n) + S_n V_n \quad (2.13)$$

where  $Y_n$  is the thickness of the active layer expressed in terms of years of sedimentation. Since the concentration on particles is  $C_{pn} = K_D C_n$ , then can equations for water and sediment transport the change in concentration in the water with time is given by

$$\begin{aligned} \frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{V_n} & \left[ Q_{n-1} C_{n-1} (1 + K_D S_{n-1}) \text{ (inputs from upstream)} \right. \\ & + C_{Ln} (1 + K_D S_{Ln}) \text{ (inputs from watershed)} \\ & + C_n V_n K_D (1 + Y_n) \text{ (new and active sediment)} \\ & - C_n V_n K_D \text{ (loss due to sediment)} \\ & \left. - Q_n C_n (1 + K_D S_n) \text{ (loss downstream)} \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

In order to use this model, it is necessary to determine two extra parameters for each tank or river reach--the average sedimentation rate,  $\omega_n$  and mixed layer thickness,  $Y_n$ --in addition to those already required i.e. inputs, flow rates, suspended sediment concentrations, and  $K_D$  values for each radionuclide. The term involving suspended and active sediment is equivalent to a capacitor (which gets charged up when inputs are high and then slowly decays away when inputs cease) essentially buffering changes in concentration in the water due to variable inputs, water and sediment transport.

Equation (14) can be solved using the Euler numerical interpretation techniques. Thus the concentration at time  $t = i+1$  is given by

$$C_{i+1} = A_{i+1}/V[1 + K_D S] + \omega K_D (1 + Y) \quad (2.15)$$

where  $A_{i+1} = A_i + \text{new inputs} - \text{losses (downstream, sediments, and decay)}$ .

$$A_{i+1} = A_i - C_i [K_D \omega + Q_n (1 + K_D S)] e^{-\lambda \Delta t} + \Phi_{i+1} \quad (2.16)$$

where  $\Delta t = t_{i+1} - t_i = 1$  and  $\Phi_{i+1} = \text{new inputs}$ .

Recently Edgington et al. (1983) have used this model to predict the average thickness of the active sediment layer in Lake Michigan from the time series of measurements of plutonium in the water, and also the present concentration of plutonium in water, using the known inputs to the lake from fallout (Edgington et al., 1975) and average values of  $\omega$  and  $Y$  determined from extensive sediment surveys in 1972 (Edgington and Robbins, 1975) and 1982.

It is obvious from equations (15) and (16) that, if new inputs and losses downstream are essentially zero, and the half-life is long, then the change in the value of  $\log C$  with time should have a half time of  $Y$  yrs. The plutonium data and the concentration-time curves calculated from the model are shown in Fig. 7. The apparent half-time for the plutonium data collected between 1971 and 1977 at Argonne National Laboratory (Wahlgren et al., 1980) and a more recent water concentrations measured at Argonne and Milwaukee in 1982 is 12 years (i.e.  $Y$ ). A series of simultaneous equations can be set up using these concentrations and equations (15) and (16) to calculate the average sedimentation rate,  $g \cdot cm^{-2} \cdot y^{-1}$  and the total plutonium in the water and active sediments, ( $A_i$ ), expressed in terms of unit area.

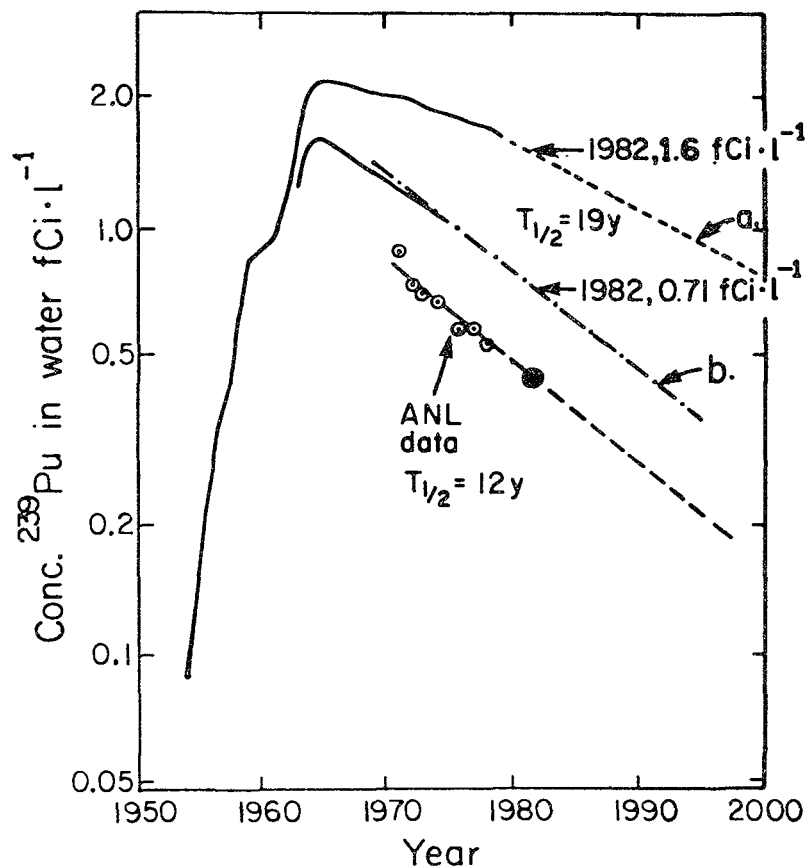


Fig. 7. Comparison of the observed change in concentration of  $^{239,240}\text{Pu}$  in Lake Michigan water as a function of time with those calculated from eq. (15). Curve (a) was calculated using an average sedimentation rate, and mixed depth of  $7 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  and 20 years respectively (Edgington et al., 1983). Since the observed data indicated  $Y = 12$  yrs, the lower curve (b) was calculated assuming the same total mass in the active sediment layer and therefore a sedimentation rate of  $15 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$ .

For Lake Michigan, the average depth is 100 m and the water residence time is 100 yrs. Thus the volume per unit area is 10 l. and the outflow rate is  $100 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$ . The concentration of suspended particles is very low  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  and the  $K_D$  for plutonium is 320,000 (Edgington, 1981). The calculated average value of the sedimentation rate is  $20 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  and since  $Y = 12$  years, the active mass of sediment is  $240 \text{ mg.cm}^2$ . The total plutonium remaining in the water column and the active sediment layer is  $0.071 \text{ fCi.cm}^{-2}$ , or since the area of the lake is  $5.8 \times 10^4 \text{ km}^2$ , 41 Ci in the whole lake, which represents 40% of the plutonium delivered to the lake by the deposition of fallout. The value for the average sedimentation rate is remarkably close to the average value calculated from actual measurements in many sediment cores from the major depositional areas of the lake (Edgington et al., 1983), but much higher than the overall average value of  $7 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$ . Further simulation of the behavior of plutonium using this model shows that a small area of high sedimentation can control the concentration of Pu in water.

The same model has been used to calculate the total copper remaining in a reservoir and to predict the rate at which the concentration in solution will reach safe limits for aquatic species. The reservoir in question has received copper contamination from a power plant over a period of 10 years due to the erosion of condenser tubes. The area of the impoundment is  $9 \text{ km}^2$ , its average depth is 1 m



and water residence time is 90 days. Average copper concentrations in the water were available for two consecutive years, 1981-82 and 1982-83, 25 and 15  $\mu\text{g.l}^{-1}$  respectively, and the measured  $K_D$  on sediments is 20,000. It is readily apparent from the relatively small difference in the concentrations of copper in water in the two years that adsorption to sediment is playing an important role in preventing the flushing of copper from the system. Even though little is known about the patterns of sedimentation in the reservoir, it is still possible to estimate the total sediment in the active layer and the total copper remaining in the reservoir from the simultaneous solution of equation (15) for two consecutive years even though little is known regarding the inputs of copper to the system. Thus assuming in eqs (15 and 16) that  $V > K_D S$ ,  $S_A = (Y + 1)$ , and  $Q \gg K_D$ , then

$$C_{i+1} = A_{i+1}/[V + K_D S_A] \quad (2.17)$$

and  $A_{i+1} = A_i - C_i V/TR \quad (2.18)$

Thus  $A_{1982} = 0.025 (400 + 20000 S_A) \quad (2.19)$

$$A_{1983} = A_{1982} - \frac{0.025 \times 400}{0.25} = 0.015 (400 + 20000 S_A) \quad (2.20)$$

and elimination of  $A_{1982}$  leads to a value of  $S = 0.18 \text{ g.cm}^{-2}$ . Substituting for  $S_A$  in eq (19) and solving for  $A_{1982}$  shows that in 1982 there was  $100 \mu\text{g.cm}^{-2}$  or 9 tons of copper in this active sediment layer. The total copper estimated to have corroded from the condensers is 100 tons.

Since the source term over the last ten years was unknown, the model has been run assuming either (1) a constant flux of  $111 \mu\text{g cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  or (2) a Gaussian distribution with a minimum of 28  $\mu\text{g}$  and a maximum of  $275 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  introduced uniformly over the year. The importance of the sediment interactive term is illustrated by calculation of the change in the water concentration for  $K_D$  values of 100 (essentially no absorption) and 20,000 (the experimentally determined value). The total sediment in the active layer is  $0.18 \text{ g.cm}^{-2}$ , as calculated above, and several combinations of  $Y$  were also tested to illustrate the influence of the time constant of the sediment capacitor. The results are shown in Figure 8. The calculations suggest that either method of delivery of copper to lake results in approximately the same variation in concentration with time after the cessation of new inputs. The effect of variations in the value of  $K_D$  on the change in concentration is very marked. The closest match in absolute value and slope to the experimentally determined values in 1982 and 1983 is given by an average sedimentation rate of  $0.012 \text{ g.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  and a mixed depth of 15 years.

The effect of association of copper with the sediments is to increase the effective residence time of copper in the water from 0.25 year to 1.5 years.

### 2.3.3 Empirical Combined Water and Sediment Model

A different approach to modeling the behavior of radionuclides in rivers was developed by Schaeffer (1975). In this model he assumes that the concentrations of radionuclides in solution decrease exponentially downstream from the point of release due to dilution and adsorption to sediments. He goes on to point out that the highly contaminated bed-load sediment will move downstream far less rapidly than the water and that fluvial sediments could be a major source of the radiation dose to persons living along the river. The results of the model are shown in a generalized diagram in for a continuum constant discharge Fig. 8. The concentration in the water decreases exponentially as a function of distance downstream. The rate of decrease

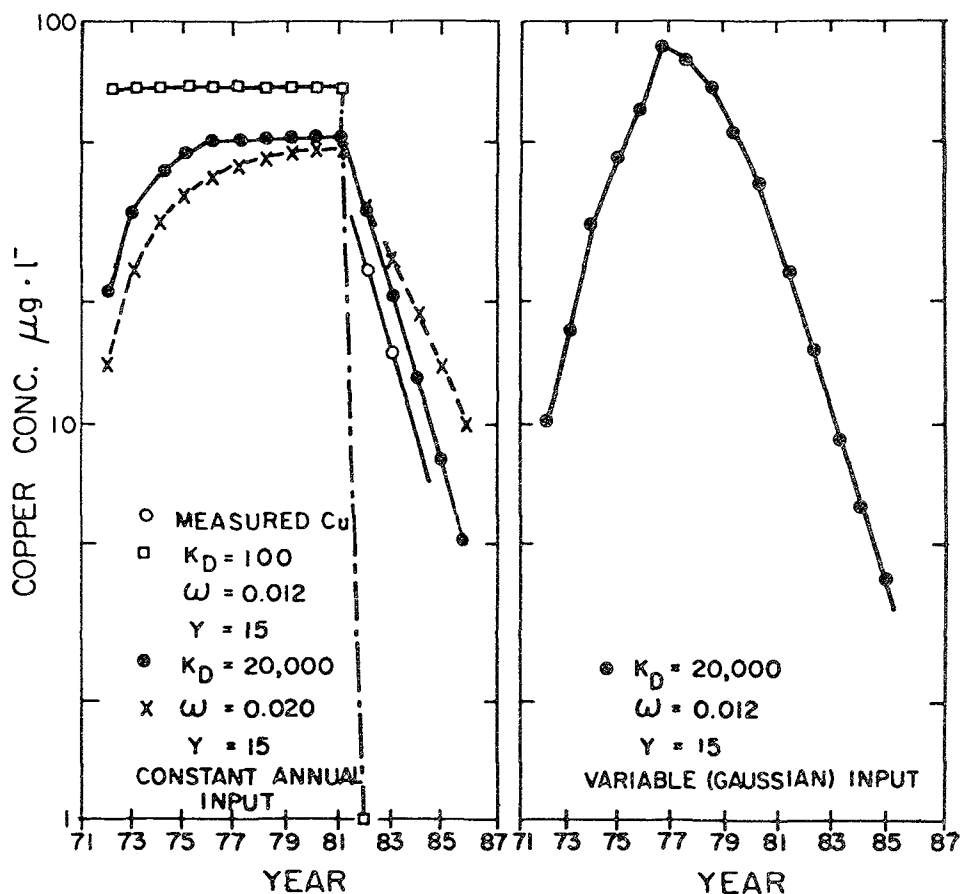


Fig. 8. The predicted behavior of copper in a shallow-water reservoir with a short residence time based on measured water concentrations in two successive years after major inputs of copper ceased (see text). The predicted curves for the concentration in water were calculated using a concentration of total active sediments calculated from the experimental data. (a) Assuming the total copper input over ten years was released at a uniform constant rate. Calculations made for  $K_D$ 's = 100 and 20,000 and  $\omega = 0.012 \text{ g.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$ , (b) Assuming the copper was released as a Gaussian distribution. Concentrations in water calculated as a function of time for  $K_D = 20,000$ , and a sedimentation rate and mixed layer depth of 0.012 and 15,  $\text{g.cm}^{-2}.\text{y}^{-1}$  and years respectively.

is a function of river flow and the loss to the bed sediments. As a result of the interaction with bed sediments and their slow transfer downstream, the sediment concentration increases to a maximum at some distance downstream and this maximum continues to move further downstream with increasing time.

This is a truly empirical model since the applied constant for the exponential decrease in water concentration is derived for each river and radionuclide, and the rate of bed load transport is calculated as a function of water depth and the slope of the river bed. However, it has a major flaw in that once radioactivity is adsorbed onto sediment, it is not permitted to desorb, and therefore the model will tend to seriously overestimate the sediment contamination.

### 3. ASSESSMENT OF CRITICAL PARAMETERS

It is clear from the discussion in the preceding sections that several parameters are common to all models and that in some of the more complex ones, the data requirements for calibration and validation became excessive.

The most complete models will have to include parameters to describe (1) diffusional and advective processes within the water column, (2) settling and resuspension of sediments, (3) adsorptional/desorption of radionuclides as sediments, (4) the hydraulic properties of the river--geometry, flow, sediment sources and sinks etc., and (5) sources of contamination.

#### 3.1 Diffusional and Advective Processes

Unless one is interested in modeling the dispersion of radionuclides across the river in the immediate vicinity of the release the diffusional-dispersion terms are relatively unimportant in relation to other flow parameters such as advection and the resuspension of bed sediments. As a result, in almost all the models developed so far, longitudinal diffusive dispersion has not been included. On the other hand, Onishi (1979b) has included a dispersion term in the formulation of the vertical distribution of different-sized sediment particles in the water in most complete sediment model SEDATRA.

The correct formulation of the advective term is the most critical in describing the transport of both dissolved and particle-adsorbed radionuclides in rivers. For soluble radionuclides, the accurate prediction of their concentration downstream will be dependent solely on how well one is able to parameterize the rate of flow in the river as a function of external forces, such as weather conditions and bed geometry.

The resuspension and deposition of bed sediments are very directly related to the rate of flow, and for radionuclides that are strongly adsorbed by sediments, the effect of flow rate on sediment loading could be the critical parameter in predicting the persistence of these pollutants in the water. If the radionuclide can be desorbed from the sediments, the sediments can also act as a source for the dissolved load.

#### 3.2 Settling and Resuspension of Sediments

The settling and resuspension of sediments is clearly one of the critical issues for the transfer of radionuclides in rivers. The mechanism of settling is generally parameterized in terms of Stokes Law and the resuspension process is parameterized in terms of critical flow rates which can resuspend, or keep in suspension, sediments with given particle-size ranges or physico-chemical surface properties. A common classification of sediments includes cohesive and non-cohesive nature and several particle-size ranges. In a sediment transfer model developed by Fields (1976a,b) there are 12 size fractions from clay ( $\leq 4 \mu\text{M}$ ) to sand ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ). On the other hand, Onishi and Wise (1979b) specify only three size ranges between  $\leq 4 \mu\text{M}$  to  $100 \mu\text{M}$ .

Fields uses a one-dimensional model to describe sediment transport in terms of flow-rate, channel velocity and (Stokes) of settling sediment particles, and includes a parameter to indicate the tendency for a particular size-range to remain in solution. The model also require the definition of the effective diameter of the bed sediment to provide an estimate of bed-load fluxes at low flow rates, i.e. the between bed sediment movement and faster waste flow above (Thomann, 1978). This parameter is very difficult to estimate.

Onishi and Wise (1979b) parameterize bed sediment transport i.e. deposition and scour in terms of the slope and elevation of the river bed. Their formulation requires the longitudinal and vertical distributions of three different particle sizes and the evaluation of a vertical dispersion coefficient.

There is no doubt that the physical properties of the silt and clay-sized fractions of sediments are strongly influenced by chemical and biological processes occurring in the water. These processes tend to alter the electrical and chemical properties of the surfaces of the particles which can lead to coagulation to form larger particles or changes in their ability to adsorb radionuclides (Forstner and Wittman, 1979). The coagulation of submicron and micron particles into larger particles is an extremely important mechanism in the transport of radionuclides in water (Lerman, 1979). The surface properties, and therefore the hydrodynamic properties, of particles can be dramatically changed when the chemical composition of water is altered--the obvious situation being estuaries.

Overall the estimation of the resuspension and settling of sediment particles is difficult and requires the definition of empirical parameters to evaluate particle-particle cohesiveness and the development of transfer coefficients based on Stokes settling velocities (Fields, 1976) or the non-uniform vertical distribution of longitudinal velocity (Onishi and Wise, 1979b).

In terms of surface sediments where strong advective forces are largely absent, recent experimental evidence has shown that biological activity and infrequent large storm events disturb the sediment record and induce resuspension (Edgington and Robbins, 1976).

### 3.3 Adsorption/Desorption of Radionuclides on Sediments

The adsorption/desorption term appears in many models attempting to describe the transport of radionuclides in aquatic systems. It has been recognized for a long time that radionuclides are readily adsorbed by particles in the environment and transferred to the sediments when depending on other conditions e.g. currents, sedimentation rates, biological reworking, or changes in the chemical environment due to early diagenesis, the contamination on sediment is either buried or returned to the water.

A large number of the models that attempt to account for transport of radionuclide on sediments assume that the concentration on particles is a linear function of the concentration in solution, i.e. the relationship is defined by a  $K_D$  value which has been defined earlier in this paper. It must be stressed that this is an operational definition and is loosely equivalent the  $K_D$  values commonly used to define equilibria with exchange resins. Implicit in this definition is that the reaction is reversible. Unfortunately very few critical studies have been made of the adsorption and desorption of radionuclides onto sediments, in contrast to the large number of studies that have been made of the uptake process alone.

In the case of synthetic or natural exchange materials, the composition of the substrate and the concentration of exchange sites are closely controlled and, depending on their chemical properties, cationic or anionic species can be more or less strongly adsorbed. Under these conditions measured  $K_D$  values are predictable and reproducible; and if experiments are conducted under conditions where complexing agents are added to the aqueous phase, the  $K_D$  varies in a manner predictable from the aqueous stability constants and concentrations of the added ligands.

The use of  $K_D$  values, implying both a linear relationship between the concentration in water and the concentration on the solid, and a reversible reaction is still not universally accepted. It is well known that surface reactions do not necessarily involve ion exchange or ion-ion interactions at the surface and other non-linear isotherms have been used to interpret the results. Such isotherms include the Freundlich, where

$$C_p = kC^{1/n} \quad (3.1)$$

where if  $n = 1$ ,  $k = K_D$ ,

and the Langmuir, where

$$\frac{C}{C_p} = \frac{1}{kb} + \frac{c}{b} \quad (3.2)$$

$$\text{or } C_p = \frac{kb c}{1 + kc} \quad (3.3)$$

where  $k$  is a measure of the strength of the interaction between the radionuclide and the surface and  $b$  is the maximum amount of radionuclide that can be adsorbed onto the sediment. The Langmuir isotherm was developed specifically to describe situations where the number of occupied exchange or adsorption sites could be close to the total number available, with the assumption that the heat of adsorption is a logarithmic function of surface coverage (Travis and Etuier, 1981). However close examination of equation (3.3) shows that if  $1 \gg kc$  then

$$C_p = kbC \quad (3.4)$$

and there is again a linear isotherm where  $kb \equiv K_D$ . Since  $1 < K_D \leq 500,000$  and the concentrations of most radionuclides of concern and their stable element cogevers are  $\leq 1 \text{ ug.l}^{-1}$  and  $b \gg 1$ , it is not unreasonable to again reduce the Langmuir isotherm to a linear form. Therefore under conditions where the adsorbing species occupy only an extremely small fraction of the available adsorption sites as is the case for most radionuclides and trace metals, the assumption of a linear isotherm is reasonable if the assumption of a single  $K_D$  is reasonable.

Is it realistic to attempt to define single values of a  $K_D$  for each radionuclide for a material apparently as complex in nature as sediment? In a recent review Onishi has suggested a number of parameters that should be measured for each sediment in order to characterize it (Onishi, 1981). These parameters are described in Table 3.1. Natural sediment can contain varying concentrations of different geochemically definable minerals, poorly characterized hydrous oxides and detrital organic material (skeletal material and humic or fulvic acids), which have widely differing ion exchange or adsorption properties. While it is clear that a significant fraction of the smaller-sized sediment particles have well-characterized ion exchange properties such as clays, it is more than possible that the adsorption properties of the sediments will be controlled by an ill-defined surface layer, a few molecular layers thick of, for example, hydrous iron oxides or organics, that can be continually renewed, rather than by the composition of the bulk sediment.

To further complicate matters the measured values of  $K_D$  will depend not only on the properties of the sediments but also on the chemical composition of the overlying or interstitial water and thus the formation of complexes (Allen et al., 1982; Nelson et al., 1980, 1981).

If there is a continual build up of new layers of hydrous oxide on the surface of the particles previously adsorbed radionuclide may be buried and not available for exchange thus leading to an apparent irreversible adsorption reaction. It is also known that the adsorption of  $^{137}\text{Cs}$ , in particular, is irreversibly exchanged into the inter-layer positions of the micaceous natural clays (Evans et al., 1983). There is a considerable literature available describing the uptake of radionuclides by sediments and soils. This literature has recently been reviewed by Onishi et al. (1981). This review however was exhaustive rather than critical and few attempts have been made to determine whether the assumption of a reversible  $K_D$  is acceptable. With all the parameters listed in Table 3.1 this characteristic is surprisingly overlooked.

The behavior of  $^{137}\text{Cs}$  in aquatic environments illustrates some of these difficulties and the importance of the geochemical environment. In the Great Lakes region and the Tennessee River system, where sediments contain micaceous clay,  $^{137}\text{Cs}$  appears to be almost irreversibly bound to the sediment and cannot be released even by moderately concentrated strong acids. Such acids should readily exchange  $\text{H}^+$  for  $\text{Cs}^+$  ions on natural exchanges (Lomerick and Tamura, 1965). In contrast oceanic sediments which also contain micaceous clays like illite, little  $^{137}\text{Cs}$  is adsorbed to sediment particles and the  $^{137}\text{Cs}$  remains in solution. Sediments collected in an estuarine area where the salinity varies between fresh water and 35‰ show intermediate behavior (Jinks and Wrenn, 1975). This difference in behavior is simply explained that  $^{137}\text{Cs}$  can be bound in the inter-layer position in freshwater sediments because these positions are not already filled with  $\text{K}^+$  or  $\text{Rb}^+$  ions. That is not to say that  $^{137}\text{Cs}$  cannot exchange into these inter-layer positions in marine sediments but that the reaction will be very slow. The recent observations of an apparent increase in the  $^{137}\text{Cs}/^{239}\text{Pu}$  ratio in sediments collected in sediment traps in the Atlantic and Pacific oceans (Livingston et al., 1983) can be explained in terms of a fast rate of exchange of plutonium from the hydrous oxide surface layers of sediments and very the slow exchange of  $^{137}\text{Cs}$  from the interlayer positions. In the SE United States where the soils contain very little micaceous clay  $^{137}\text{Cs}$  is adsorbed reversibly by an ion-exchange mechanism on the natural clays (Evans et al., 1983), and again most of the  $^{137}\text{Cs}$  remains in the water.

In contrast Edgington (1981) has shown that the uptake of plutonium onto sediments collected in a wide variety of freshwater and marine environments, from the Arctic to tropical lagoons results in  $K_D$  values that are remarkably constant and probably a large proportion of the variation (a factor of 10) can be explained in term of particle size distribution. More recently Nelson and Loret (1978) and have shown that the strong adsorption of plutonium to sediments is a result of the adsorption of  $\text{Pu(IV)}$ , the  $K_D$  for this oxidation state being 3 orders of magnitude higher than for the other predominant oxidation state in the environment,  $\text{Pu(V)}$ . Since the ratios of  $\text{Pu(IV)}/\text{Pu(V)}$  vary by little more than a factor of 2 in oligotrophic waters, it is clear that variations in this ratio will have only a small effect on the apparent  $K_D$ . In a series of elegant experiments, Nelson et al. (1982) have shown that the  $K_D$  for plutonium will decrease if the concentrations of dissolved organic carbon (natural complexing ligands) are increased, and the decrease in  $K_D$  is proportional to the stability constant and stoichiometry of the complex formed. Edgington et al. (1979) have also shown that the adsorption of plutonium onto sediments is reversible.

The apparent non-variability of the  $K_D$  for plutonium (whose chemical properties are not considered simple) with sediment source suggests that the mechanism of uptake is independent of the gross mineralogical composition. Experiments have shown that plutonium and americium are uniquely associated with reducible hydrous oxides which occur ubiquitously as coatings on all sediment particles (Edgington et al., 1976). The variation of  $K_D$  with particle size is to be expected from the early work summarized by Duursma and Gross (1971) using a variety of radionuclides.

TABLE 3.1 Parameters to be measured to characterize the Distribution Coefficient.

$K_d$ .

Sediment Phase

1. Basic Mineralogy

- clay mineralogy
- carbonates
- iron and manganese oxides

2. Surface Geochemistry

- hydrous reducible oxide coatings easily and difficultly reducible
- oxidizable ( $H_2O_2$ ) and base extractable organic matter
- cation and anion exchange capacity
- carbonates
- acid extractable oxide and other mineral coatings
- trace metal concentrations in each phase

Aqueous Phase

1. Pure Water and Bulk Water

- pH and  $E_h$
- major cations and anions
- organic ligands
  - as a function of molecular weight
- trace metal concentrations

Equilibrium Studies

1. Reversibility of adsorption reaction
  - time to reach equilibrium
2. Effects of organic complexing agents
3. Effects of pH
4. Surface area and particle size effects
5. Effect of temperature

The work of Duursma and Bosch (1970) indicates that the nature of the adsorption process is not necessarily simple. The results indicated that for different radionuclides the measured  $K_D$ 's were very sensitive not only to ion exchange capacity and iron oxide content but also the carbonate and detrital organic carbon content. Early experiments by Jenne and Wahlberg (1968) showed that while  $^{90}\text{Sr}$  was associated with carbonate precipitates,  $^{60}\text{Co}$  was associated with iron and manganese oxides.

Various chemical leaching techniques have been developed to determine the association of many elements with different geochemical phases. Schemes suggested by Gibbs (1973), Gupta and Chen (1975), Chester and Hughs (1967) and Tessier (1979) use different reagents to determine the fraction of an element associated with an ion-exchangeable phase, hydrous oxide phases removed by weak reducing agents (manganese oxides) and strong reducing agents (iron oxides), carbonate phases, organic phases (oxidized by peroxide or solubilized in basic solution) and a detrital or crystalline phase. These techniques have been summarized by Forstner and Wittman (1979) and are reviewed in another paper in this publication (Forstner, 1983).

In contrast to the apparently very clear phase separation for plutonium, the distribution of lead in sediment phases (as  $^{210}\text{Pb}$  which is also deposited from the atmosphere, as a result of decay of  $^{222}\text{Rn}$ ) is more complex. Carpenter et al. (1981) have found that in coastal sediments from Saanich Inlet  $^{210}\text{Pb}$  is completely associated with the  $\text{MnO}_2$  phase. On the other hand, Edgington (unpublished data) has found that for freshwater sediments equal proportions of  $^{210}\text{Pb}$  are associated Fe/Mn oxides and humic acids and carbonates, but almost half is associated with an unidentified phase that is soluble in dilute mineral acid. Parchineelan (1975) found in sediments from the Rhine over 60% of lead is with Fe/Mn oxides and 15% with humic acids. Clearly, unlike plutonium, it appears that the behavior of lead is complex and it may be difficult to parameterize a single value of a  $K_D$  for this element.

Our knowledge of the mechanisms for the association of radionuclides with sediments is rudimentary and even though a great deal is known regarding the physicochemical processes occurring at the interface between pure substances and water (Stumm and Morgan, 1982; Forstner and Wittman, 1979), our phase definitions are largely operational. Furthermore there is considerable overlap between the results of different extractions and the order in which they are performed. However, Guy and Chakrabarti (1975) have found that the sequence for increasing capacity of sediment phases to adsorb heavy metals is

$\text{MnO}_2 > \text{humic acids} > \text{iron-oxides} > \text{clay minerals}.$

It is perhaps surprising that the natural ion-exchangers appear to be the least effective. It must be remembered that this ordering does not predict magnitudes of  $K_D$  and that the adsorption capacity of natural sediments will be dependent on the relative proportions of each different phase in the sediments.

### 3.4 Sediment Sources and Sinks and Sources of Contamination

Inherent in the construction of these models is the necessity for maintaining water and sediment mass balances. Therefore careful attention must be paid to developing the necessary data base to identify and quantify all major sediment sources and sinks. Similarly, the validation of any model will require a detailed knowledge of all sources of radionuclides and the variation in time.



#### 4. CONCLUSIONS

In the application of any model to the real aquatic environment for the calculation of dose or other impact, the most important constant is that the simplest model with the most conservative assumptions should be used first. If such a model leads to an answer that is acceptable, i.e. does not exceed some limit in a regulating guideline, then that is all that is needed. If the answer exceeds the acceptable limit, then a more complex model with less conservative assumptions should be used. As a rule the more complex models will generally give acceptable results. The data requirements for such models are generally more stringent and unless these values are known extremely well, the use of a complex model gains little over a simpler one.

It should be stressed that models can be used not only to determine whether a planned action will exceed some stated limit but also more importantly perhaps, used to refine field monitoring and experimental work. If some data regarding the behavior of radionuclides in a river are available, it may be possible to set up simple models that will identify problem areas or processes that should be studied in more detail in the next round of field observations.

There is a real need for direct communication between the people designing field monitoring programs and the people constructing models from the beginning of the project. Monitoring programs will benefit from the identification of specific objectives and the need to measure selected parameters at the correct times and places, and the modelers will gain a better appreciation of the critical parameters involved in understanding of the natural processes.

A major concern with respect to the modeling of the transport of radionuclides in rivers or other aquatic systems is the interaction of these chemicals with the sediments. There is still a great deal to be learned regarding the mechanisms of interaction of radionuclides with sediments and the assumption of reversibility.

#### REFERENCES

- Allen, H. E., Boonlayangoor, C., and Noll, K.E. 1982. Changes in physicochemical forms of lead and cadmium added to freshwater. *Environ. Int.*, **7**, 337-341.
- Bagnold, R. A. 1966. An Approach to the Sediment Transport Problem from General Physics. Geological Survey Professional Paper 422-I, U.S. Government Printing Office.
- Buckner, M. R., and Hayes, D. W. 1975. "Pollutant transport in natural streams." Presented at the Topical Meeting on Computational Methods in Nuclear Engineering, American Nuclear Society, Charleston, SC.
- Carpenter, R., Bennett, J. T., and Peterson, M. L. 1981. Pb-210 activities in and fluxes to sediments of the Washington Continental Slope and Shelf: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 1155-1172.
- Chao, T. T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of American Proceedings*, **36**, 764-768.

- Chester, R., and Hughes, M. J. 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals, and adsorbed trace elements from the pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2, 249-262.
- Duursma, E. K., and Bosch, C. J. 1970. Theoretical, experimental and field studies concerning molecular diffusion of radioisotopes in sediments and suspended solid particles of the sea. B: Methods and experiments. *Netherlands J. Sea Res.*, 4, 395-469.
- Duursma, E. K., and Gross, M. G. 1971. Marine sediments and radioactivity. In *Radioactivity in the marine environment*, Natl. Acad. Sci., Washington, D.C., p. 147.
- Edgington, D. N. 1981. A review of the persistence of long-lived radionuclides in the marine environment--sediment/water interactions. *Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment*, IAEA, Vienna, pp. 67-91.
- Edgington, D. N., Alberts, J. J., Walgren, M.A., Karttunen, J. O., and Reeve, C. A. 1976a. Plutonium and americium in Lake Michigan sediments. In *Transuranium Nuclides in the Environment*, International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 493-516.
- Edgington, D. N., and Robbins, J. A. 1976b. Patterns of deposition of natural and fallout radionuclides in the sediments of Lake Michigan and their relation to limnological processes. *Environmental Biogeochemistry, Metals, Transfer and Ecological Mass Balances*, Ann Arbor Science Publications, Ann Arbor, 2, 705-729.
- Edgington, D. N., Karttunen, J. O., Nelson, D. M., and Larsen, R. P. 1979. Plutonium concentration in natural waters--its relationship to sediment adsorption and desorption. *Radiological and Environmental Research Division Annual Report*, Argonne National Laboratory, ANL-79-65, Part III, pp. 54-56.
- Edgington, D. N., Benante, J. A., and Paddock, R. W. 1983. The Persistence of pollutants in large lakes: The lessons from studies of radioactivity. *U.S.E.P.A. Report*. In press.
- Evans, D. W., Alberts, J. J., and Clark, R. A. 1983. Reversible ion-exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1041-1050.
- Fields, D. E. 1976a. CHNSED: Simulation of Sediment and Trace Contaminant Transport with Sediment/Contaminant Interaction. ORNL/NSF/EATC-19, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- Fields, D. A. 1976b. LINED: A One-Dimensional Multireach Sediment Transport Model. ORNL/CSD-15, Oak Ridge Laboratory, Oak Ridge, TN.
- Fletcher, J. F., Dotson, W.L., Peterson, D. E., and Betson, R. P. 1973. Modeling the Regional Transport of Radionuclide in a Major United States River Basin. *Environmental Behavior of Radionuclide Release in the Nuclear Industry*, IAEA, Vienna.
- Forstner, U., and Whittman, G. T. W. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, NY.
- Gibbs, W. 1973. Mechanisms of trace metals in rivers. *Science*, 180, 71-73.
- Gloyna, E. F. et al. 1963-1972. Radioactivity Transport in Water. Technical Reports 1 through 23. U.S. AEC Contract No. AT(11-1)-490, The University of Texas, Austin, TX.

- Gupta, S. K., and Chen, K. Y. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters*, 10, 129-158.
- Guy, R. D., and Chakrabarti, C.L. 1975. Analytical techniques for speciation of trace metals. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals Environ.*, Toronto, Ont., Canada, pp. 275-294.
- Jenne, E. A., and Wahlberg, J.S. 1968. Role of Certain Stream-Sediment Components in Radioion Sorption. *Geological Survey Professional Paper 43-F*, U. S. Geological Survey.
- Jinks, S. M., and Wrenn, M. E. 1975. Radiocesium transport in the Hudson River estuary, Chapter 11 in *Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms*, Miller and Stannard, J. N. (Eds.), Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, MI.
- Lerman, A. 1972. Strontium-90 in the Great Lakes: Concentration-time model. *J. Geophys. Res.*, 77, 3256-3264.
- Lerman, A. 1979. *Geochemical processes: Water and sediment environments*. John Wiley and Sons, NY.
- Livingston, H. D., and Anderson, R. F. 1983. Large particle transport of plutonium and other fallout radionuclides to the deep ocean. *Nature*, 303, 228-231.
- Lomerick, T. F., and Tamura, T. 1965. Naturally occurring fixation of cesium-137 on sediments of lacustrine origin. *Soil Sci. Soc. Proc. Amer.*, 29, 383-387.
- Martin, J. A., Jr., Robbins, C., Nelson, C. B., Cousins, R. D., Jr., and Culliton, M. A. 1976. A Computer Code (RURDOS) to Calculate Population Doses from Radioactive Liquid Effluents and on Application to Nuclear Power Reactors on the Mississippi River Basin. U.S. EPA, Office of Radiation Programs, Environmental Analysis Division.
- Nelson, D. M., and Lovett, M. B. 1978. Oxidation state of plutonium in the Irish Sea. *Nature*, 276, 559-601.
- Nelson, D. M., Karttunen, J. O., and Mehlhoff, P. 1981. Influence of colloidal dissolved organic carbon (DOC) on the sorption of plutonium on natural sediments. *Radiological and Environmental Research Division Annual Report*, Argonne National Laboratory, ANL-81-85, Part III, pp. 48-52.
- Nelson, D. M., Karttunen, J. O., Orlandini, K. A., and Larsen, R. P. 1980. Influence of dissolved organic carbon on the sorption of plutonium to natural sediments. *Radiological and Environmental Research Division Annual Report*, ANL-80-115, Part III, Argonne National Laboratory, Illinois, p. 19.
- Onishi, Y., Whelan, G., Parkhurst, M.A., Olsen, A. R., and Gutknecht, P. J. 1980b. Preliminary Assessment of Toxaphene Migration and Risk in the Yazoo River Basin, Mississippi. Submitted to the U. S. Environmental Protection Agency by Battelle, Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA.
- Onishi, Y., Johanson, P. A., Baca, R. G., and Hilty, E. L. 1976. Studies of Columbia River Water Quality--Development of Mathematical Models of Sediment and Radionuclide Transport Analysis. BNWL-B-452, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.

- Onishi, Y. 1977. Mathematical Simulation of Sediment and Radionuclide Transport in the Columbia River. BNWL-2228, Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA.
- Onishi, Y., and Wise, S. E. 1979b. Mathematical Model, SERATRA, for Sediment-Contaminant Transport in Rivers and Its Application to Pesticide Transport in Four Mile and Wolf Creeks in Iowa. Submitted to U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory at Athens, GA by Battelle, Pacific Northwest Laboratories, Richland, WA.
- Onishi, Y., Schreiber, D. L., and Codell, R. B. 1980. Mathematical simulation of sediment and radionuclide transport in the Clinch River, Tennessee. In Process Involving Contaminants and Sediment, Chapter 18, R. A. Baker (ed.), Ann Arbor Science Publisher, Inc., pp. 393-406.
- Onishi, Y. and S. E. Wise. 1978. Mathematical modeling of sediment and contaminant transport in the James River estuary. Proceedings of the 26th Annual ASCE Hydraulic Division Speciality Conference on Verification of Mathematical and Physical Models in Hydraulic Engineering, College Park, MD, August 9-11, pp. 303-310.
- Onishi, Y., and S. E. Wise. 1979a. Finite element model for sediment and toxic contaminant transport in streams. Proceedings of Hydraulics and Energy Divisions Specialty Conference of ASCE on Conservation and Utilization of Water and Energy Resources, San Francisco, CA, pp. 144-150.
- Onishi, Y., Serne, R. J., Arnold, E. M., Coirran, C. E., and Thomson, F. L. 1981. Critical Review: Radionuclide transport, sediment transport, and water quality mathematical modeling, and radionuclide adsorption/desorption mechanisms, U. S. NRC, NUREG/CR-1322, PNL-2901.
- Patchineelam, S. R. 1975. Untersuchungen über die Hauptbindungsarten und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. Diss. Univ. Heidelberg.
- Robbins, J. A., and Edgington, D. N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 285-304.
- Robbins, J. A., Krezosky, J. R., and Mozley, S. C. 1977. Radioactivity in sediments of Great Lakes: post-depositional redistribution by deposit feeding organisms. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 325-333.
- Schaeffer, R. 1975. Consequences du déplacement des sédiments sur la dispersion des radionuclides. In Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment, Int. Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 263-276.
- Shih, C. S., and E. F. Gloyna. 1970. Mathematical model for the transport of radionuclides in stream system. *Environmental Surveillance in the Vicinity of Nuclear Facilities*, Reinig, W. C. (ed.), Charles C. Thomas Publishing Co., Springfield, IL.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1981. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 625-640.
- Tessier, A., Campbell, G. C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-850.

- Thomann, R. V. 1978. Size dependent model of hazardous substances in aquatic food chain. Ecological Research Series, EPA-600/3-78-036, ERL--Duluth, ORD. U.S. EPA, Duluth, MN.
- Travis, C. C., and Etuier, E. L. 1981. A survey of sorption relationships for reactive solutes. Soil J. Environ. Qual., 10, 8-17.
- USNRC. 1976. U. S. Nuclear Regulatory Commission, Regulatory Guide 1.109 (Draft), Calculation of Annual Doses to Man from Routine Releases of Reactor Effluents for the Purpose of evaluation compliance with 10 CFR part 50, Appendix I, Office of Standards Develop, ent, U. S. Nuclear Regulatory Comm., Washington, D.C.
- Wahlgren, M. A., Robbins, J. A., and Edgington, D. N. 1980. Plutonium in the Great Lakes. Transuranic Elements in the Environment. (Hanson, W., and Watters, R.A. eds.), U.S. Dept. of Energy, pp. 659-683.
- Wahlgren, M. A., and Nelson, D. M. 1973. Plutonium in Lake Michigan water. Radiological and Environmental Research Division Annual Report, Argonne National Laboratory, ANL-7960, Part III, pp. 7-14.
- Watts, J. R. 1976. Modeling of radiation doses from chronic aqueous releases. Paper presented at the Health Physics Society Annual Meeting.
- Yotsukura, N., and Sayre, W. W. 1976. Transverse mixing in natural channels. Water Resources Research. 12, 695-704.
- Zand, S. M., Kennedy, V. C., Zellweger, G. W., and Avanzeno, R. J. 1976. Solute transport and modeling of water quality in a small stream. J. Res. U. S. Geol. Surv., 4, 233-240.