



Caractérisation physico-chimique de tourbe utilisée en épuration d'eau usée urbaine

Aline Attal, Thierry Gosset, Daniel R. Thévenot

► **To cite this version:**

Aline Attal, Thierry Gosset, Daniel R. Thévenot. Caractérisation physico-chimique de tourbe utilisée en épuration d'eau usée urbaine. Tribune du CEBEDEAU , 1987, 40 (523-524), pp.35-45. <hal-01179652>

HAL Id: hal-01179652

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01179652>

Submitted on 24 Jul 2015

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

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

Caractérisation physico-chimique de tourbe utilisée en épuration d'eau usée urbaine

Physico-chemical characterization of peat used in urban water treatment

par Aline ATTAL⁽¹⁾, Thierry GOSSET⁽²⁾ et Daniel R. THÉVENOT⁽¹⁾

Mots clefs : Tourbe, assainissement urbain, rétention d'eau, rétention d'air, échange d'ions, complexation, adsorption.

Key words : Peat, urban water treatment, water retention, air retention, ion exchange, complexation, adsorption.

RÉSUMÉ

Des lits de tourbe sont couramment utilisés en assainissement urbain bien que la nature des phénomènes d'épuration soient encore inconnus : filtration, échange d'ions, adsorption ou biodégradation par biomasse immobilisée. Ce travail tente de caractériser l'évolution de la tourbe au cours de son utilisation en station à l'aide de paramètres physico-chimiques. Il repose sur la comparaison des valeurs de 5 paramètres physiques et 4 paramètres physico-chimiques d'échantillons de tourbe provenant soit de 2 stations françaises situées à Queveuvillers (Somme) et Levis Saint-Nom (Yvelynes), soit de 2 sources disponibles commercialement, à savoir une tourbe brune eutrophe d'Heurteauville et une tourbe blonde oligotrophe Floratorf.

Parmi les paramètres physiques que nous avons testés, le taux d'humidité ou de matière organique (M.O.T.), de rétention d'air (R.A.) ou d'eau (R.E.) et la masse volumique apparente (M.V.A.), les variations les plus significatives ont été observées avec les taux de matière organique des échantillons de tourbe, c'est-à-dire leur perte de poids entre 105 et 500 °C.

Nous avons mesuré plusieurs paramètres physico-chimiques, en particulier le pH d'équilibre, les capacités d'échange protonique (C.E.P.), cationique (C.E.C.) et métallique (C.E.M.) : la détermination du pH d'équilibre de suspensions de tourbe à 40 g/l semble la méthode la plus simple à mettre en œuvre et celle qui a permis de mettre en évidence les variations les plus significatives lors de l'utilisation de la tourbe en station.

Nous suggérons par conséquent de comparer le taux de matière organique et/ou le pH d'équilibre d'échantillons de tourbe prélevés dans les lits et dans des lots de référence, c'est-à-dire non utilisés en station, avant de décider de renouveler ces lits. Les variations de ces deux paramètres lors de l'utilisation de la tourbe sont la conséquence de dépôts de matière minérale sur les lits, de biodégradation de la matière organique de la tourbe et/ou de la dissolution partielle des acides humiques et fulviques dans des eaux usées de pH neutre ou légèrement alcalin, phénomènes qui peuvent tous avoir un effet important sur ce procédé de traitement.

SUMMARY

Peat beds are currently used for urban water treatment procedures, although reactions occurring within such beds are still unknown : filtration, ion exchange, adsorption or biodegradation by immobilized biomass. This work intends to characterize by physico-chemical parameters the evolution of peat used in water treatment. It is based upon comparison of 5 physical and 4 physico-chemical parameters on peat sampled either on 2 french treatment plants located in Queveuvillers (Somme department) and in Levis Saint Nom (Yvelynes department) or from 2 commercially available eutrophic and oligotrophic sources. Heurteauville and Floratorf, respectively.

Among physical parameter tested, namely humidity and (M.O.T.) organic matter content, (R.A.) air and (R.E.) water retention values and (M.V.A.) apparent density, most significant changes were observed with organic matter content, i.e. its weight loss between 105 and 500 °C.

Several physico-chemical parameter determinations have been tested, including equilibrium pH in peat suspensions, (C.E.P.) proton, (C.E.C.) alkaline and (C.E.M.) metallic cation exchange capacities. The first and most easily measured parameters, i.e. equilibrium pH within 40 g/l peat suspensions, showed most significant variations when peat was used in treatment plants.

Thus we recommend to compare organic matter content and/or equilibrium pH of peat sampled either on water treatment beds or on a reference source, i.e. « unused » peat, before deciding the renewal of such beds. Both parameters evolution may be related to inorganic deposition on beds, biodegradation of peat organic matter and/or partial dissolution of humic and fulvic acids in neutral or slightly basic pH waste waters, which all may play a prominent role in this treatment procedure.

1. INTRODUCTION

La tourbe, bien que fréquemment employée en agriculture pour ses propriétés de rétention d'air et d'eau (André

1981), est de plus en plus utilisée comme matériau filtrant et épurateur en assainissement industriel (Coupal & Lalancette 1976) et urbain (Silvio 1972, Mc Kay 1980). C'est sur ce sujet que plusieurs études ont été menées par le Centre de Recherche et d'Etude Appliquées aux Techniques de l'Eau (C.R.E.A.T.E.) de l'Agence Financière de Bassin Seine Normandie (A.F.B.S.N.) (Moulinier 1977, Bardin 1978, Peyraudau 1978, Mouchel 1982 et d'Olier 1984) afin de caractériser les propriétés épuratrices des

⁽¹⁾ Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu (L.A.B.A.M.), U.F.R. de Sciences et de Technologie, Université Paris-Val de Marne, Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cédex, France.

⁽²⁾ Bureau Veritas, Direction Régionale Ile de France, 12 place Georges Pompidou, F-93160 Noisy-le-Grand.

lits de tourbes immergés et sur le fonctionnement de quelques stations d'épuration à tourbe (Solorzano Ochoa 1984).

Malgré l'existence de nombreuses installations de ce type en France, la nature des phénomènes principaux intervenant dans cette épuration est encore inconnue : ainsi d'Olier (1984) n'a pu établir avec certitude l'importance relative des phénomènes de filtration, adsorption et biodégradation dans l'épuration d'eaux usées urbaines sur colonnes de tourbe. Il nous a donc semblé important de caractériser, par quelques paramètres physiques ou chimiques, des tourbes utilisées en station d'épuration (Attal & Thévenot 1984). Ces paramètres ont été sélectionnés à la fois pour leur relative simplicité de mise en œuvre et pour leur intérêt dans la définition des différents modes d'épuration possibles. Le taux de matière organique (M.O.T.) a été déterminé comme paramètre de caractérisation globale de la tourbe. Trois paramètres physiques, les taux de rétention d'air (R.A.) et d'eau (R.E.) et la masse volumique apparente (M.V.A.) sont susceptibles de jouer un rôle dans les propriétés filtrantes de la tourbe. Quatre paramètres physico-chimiques, le pH d'équilibre, la capacité d'échange protonique (C.E.P.), la capacité d'échange cationique (C.E.C.) et la capacité d'échange métallique (C.E.M.) précisent les différentes propriétés adsorbantes, complexantes et d'échange d'ion de ce matériau, propriétés susceptibles d'intervenir en épuration.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Echantillons de tourbe

Six échantillons de tourbe brune ont été prélevés en surface et en profondeur de différents lits des stations d'épuration urbaine de Quevauvillers (Somme) (1200 habitant-équivalents) et de Levis Saint Nom (Yvelines) (2000 habitant-équivalents). Dans la station de Quevauvillers, nous avons également prélevé des échantillons de tourbe non utilisée en épuration (tourbe propre). Enfin, tous ces échantillons de tourbe ont été comparés à des tourbes brunes eutrophes et blondes oligotrophes disponibles commercialement (respectivement tourbe d'Heurteauville et Floratorf). Les échantillons conservés en sacs de polyéthylène ou en récipients fermés n'ont subi aucun traitement avant leur caractérisation. Toutes les prises d'essais sont donc caractérisées par leur poids frais : néanmoins, les résultats sont rapportés au poids de matière sèche et celui-ci a été déterminé par la norme Afnor NF U 44-171. Les taux d'humidité des échantillons sont compris entre 56 et 86 % pour toutes les tourbes analysées (tableau I).

2.2. Détermination des paramètres physiques

Nous avons suivi la norme NF U 44-160 pour mesurer le taux de matière organique totale (M.O.T.) et la norme NF U 44-176 en ce qui concerne les taux de rétention d'air (R.A.) et d'eau (R.E.) et la masse volumique apparente (M.V.A.).

2.3. Détermination des paramètres physico-chimiques

a) Détermination du pH d'équilibre.

La détermination du pH de la tourbe, en équilibre avec l'eau, est réalisée après avoir agité, à l'aide d'un secoueur Prolabo, 2 g de tourbe (poids frais) dans 50 ml d'eau distillée pendant environ 20 h. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Solea PHN 81), d'une électrode de verre (Solea TB/HS) et d'une électrode de référence Ag/AgCl, KCl saturé munie d'un tube allongé à fritté de verre (Solea PDL 2RR).

b) La capacité d'échange protonique (C.E.P.)

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour déterminer la capacité d'échange protonique (C.E.P.).

- Un dosage acide-base classique préconisé par Duchaufour (1976) consiste à doser 1 g de tourbe (poids frais), mis en contact pendant environ 1 h avec 50 ml d'eau distillée, par addition lente (0,01 ml/min) de potasse 60 mM; la C.E.P. est alors déterminée par le point d'équivalence de pente maximale de la courbe de dosage et exprimée en mmol/100 g de matière sèche.
- La deuxième méthode proposée par Schindler & Kamber (1968) consiste en un dosage acide-base discontinu après un temps de contact prolongé. Une série de 15 pots est préparée contenant chacun 1 g de tourbe en poids frais (masse a), 50 ml d'eau distillée (volume v) et une quantité croissante de potasse 60 mM (de 0 à 14 ml); ces pots sont agités dans un secoueur Prolabo pendant environ 20 h, temps au bout duquel le pH de chaque pot est mesuré. La capacité d'échange protonique C.E.P. est déterminée par la valeur maximale du nombre de sites neutralisés C.E.P._i obtenue pour différentes quantités de potasse ajoutée avec :

$$C.E.P._i = v (B - B') / a$$

où B' est la concentration, en mol/l, de potasse restante après titration,
B la concentration, toujours en mol/l, de base initialement ajoutée,
v le volume de la solution, en l,
et a la masse de prise d'essai de tourbe en g (figure 1).

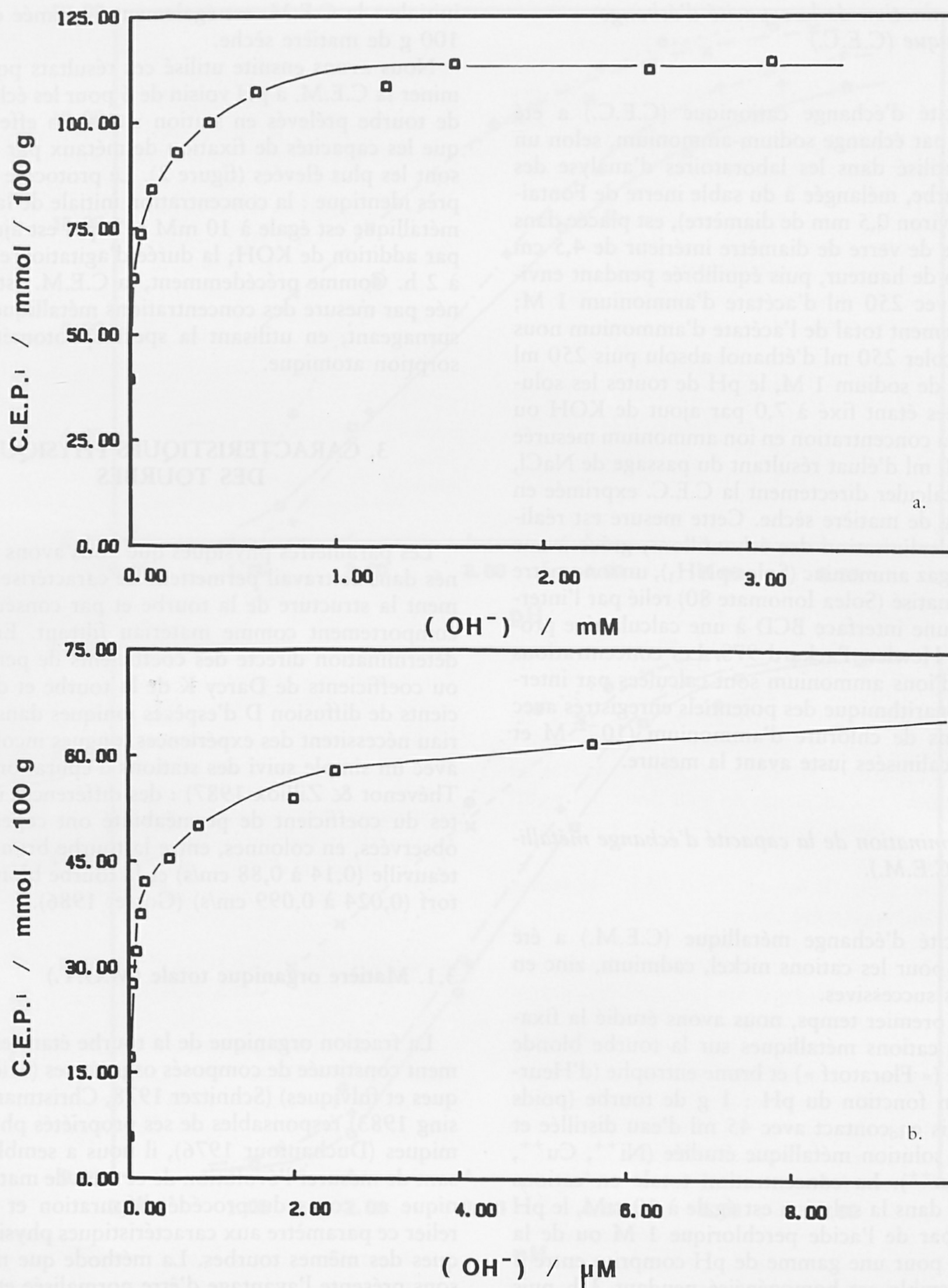


Fig. 1. Influence du traitement de la tourbe sur la capacité d'échange protonique (C.E.P.) d'échantillons prélevés à la station d'épuration urbaine de Queveauvillers : méthode « discontinue » mettant en contact pendant 20 h une suspension de 20 g/l de tourbe (poids frais) et des quantités connues de KOH 60 mM, afin de déterminer, dans chaque cas, la quantité (C.E.P._i) de OH⁻ qui a réagi en fonction de la concentration restante de OH⁻.

Figure 1a. Tourbe brute non traitée (C.E.P. = 115 mmol/100 g). Figure 1b. Tourbe séchée à 105 °C, broyée et tamisée (C.E.P. = 65 mmol/100 g).

Figure 1. Influence of peat treatment upon proton exchange capacities of samples from Queveauvillers water treatment plant : batch contact of 20 g/l peat suspensions with known amounts of 60 mM KOH during 20 h and calculation of (C.E.P._i) amount of reacted OH⁻ for each unreacted OH⁻ concentration.

(figure 1a.) Untreated and (figure 1b.) dried-sieved peat samples, yielding 115 and 65 mmol/100 g proton exchange capacities, respectively.

c) *Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)*

La capacité d'échange cationique (C.E.C.) a été déterminée par échange sodium-ammonium, selon un protocole utilisé dans les laboratoires d'analyse des sols : la tourbe, mélangée à du sable inerte de Fontainebleau (environ 0,5 mm de diamètre), est placée dans une colonne de verre de diamètre intérieur de 4,5 cm et de 40 cm de hauteur, puis équilibrée pendant environ 20 h avec 250 ml d'acétate d'ammonium 1 M; après écoulement total de l'acétate d'ammonium nous faisons percoler 250 ml d'éthanol absolu puis 250 ml de chlorure de sodium 1 M, le pH de toutes les solutions utilisées étant fixé à 7,0 par ajout de KOH ou HCl 1 M. La concentration en ion ammonium mesurée dans les 250 ml d'éluat résultant du passage de NaCl, permet de calculer directement la C.E.C. exprimée en mmol/100 g de matière sèche. Cette mesure est réalisée, après alcalinisation des échantillons, grâce à une électrode à gaz ammoniac (Solea pNH₃), un ionomètre microinformatisé (Solea Ionmate 80) relié par l'intermédiaire d'une interface BCD à une calculatrice programmable Hewlett Packard 97S. Les concentrations inconnues d'ions ammonium sont calculées par interpolation logarithmique des potentiels enregistrés avec des solutions de chlorure d'ammonium (10⁻² M et 10⁻³ M, alcalinisées juste avant la mesure.

d) *Détermination de la capacité d'échange métallique (C.E.M.)*

La capacité d'échange métallique (C.E.M.) a été déterminée pour les cations nickel, cadmium, zinc en deux étapes successives.

Dans un premier temps, nous avons étudié la fixation de ces cations métalliques sur la tourbe blonde oligotrophe (« Floratorf ») et brune eutrophe (d'Heurteauville) en fonction du pH : 1 g de tourbe (poids frais) est mis en contact avec 45 ml d'eau distillée et 5 ml de la solution métallique étudiée (Ni⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺ et Zn⁺⁺). La concentration totale en cations métalliques dans la solution est égale à 10 mM, le pH étant fixé par de l'acide perchlorique 1 M ou de la soude 1 M pour une gamme de pH comprise entre 1 et 7. L'ensemble est homogénéisé pendant 3 h puis centrifugé à 12.000 rpm (Janetski TH 12) pendant 10 min et le surnageant est analysé en absorption atomique à flamme air-acétylène (Perkin Elmer 2380 avec des lampes unimétalliques à cathodes creuses). La concentration en ions métalliques fixés par la tourbe, c'est-à-dire la C.E.M., est obtenue par différence de concentration du surnageant et de la concentration

initiale : la C.E.M. est également exprimée en mmol/100 g de matière sèche.

Nous avons ensuite utilisé ces résultats pour déterminer la C.E.M. à pH voisin de 6 pour les échantillons de tourbe prélevés en station : c'est en effet à pH 6 que les capacités de fixation de métaux par la tourbe sont les plus élevées (figure 2). Le protocole est à peu près identique : la concentration initiale de la solution métallique est égale à 10 mM et le pH est ajusté à 6,0 par addition de KOH; la durée d'agitation est réduite à 2 h. Comme précédemment, la C.E.M. est déterminée par mesure des concentrations métalliques dans le surnageant, en utilisant la spectrophotométrie d'absorption atomique.

3. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES TOURBES

Les paramètres physiques que nous avons sélectionnés dans ce travail permettent de caractériser globalement la structure de la tourbe et par conséquent son comportement comme matériau filtrant. En effet la détermination directe des coefficients de perméabilité ou coefficients de Darcy K de la tourbe et des coefficients de diffusion D d'espèces ioniques dans ce matériau nécessitent des expériences longues incompatibles avec un simple suivi des stations d'épuration (Gosset, Thévenot & Zilliox 1987) : des différences importantes du coefficient de perméabilité ont cependant été observées, en colonnes, entre la tourbe brune d'Heurteauville (0,14 à 0,88 cm/s) et la tourbe blonde Floratorf (0,024 à 0,099 cm/s) (Gosset 1986).

3.1. Matière organique totale (M.O.T.)

La fraction organique de la tourbe étant essentiellement constituée de composés organiques (acides humiques et fulviques) (Schnitzer 1978, Christman & Gjesing 1983) responsables de ses propriétés physico-chimiques (Duchaufour 1976), il nous a semblé intéressant de mesurer l'évolution de ce taux de matière organique au cours du procédé d'épuration et tenter de relier ce paramètre aux caractéristiques physico-chimiques des mêmes tourbes. La méthode que nous utilisons présente l'avantage d'être normalisée et simple à mettre en œuvre : elle est basée sur la différence de poids d'un échantillon après séchage à 105 °C et après calcination à environ 500 °C.

La reproductibilité de cette mesure est excellente (coefficient de variation égal à 1,5 % pour 5 mesures effectuées sur un même échantillon), les valeurs obtenues semblent donc très fiables et les écarts observés

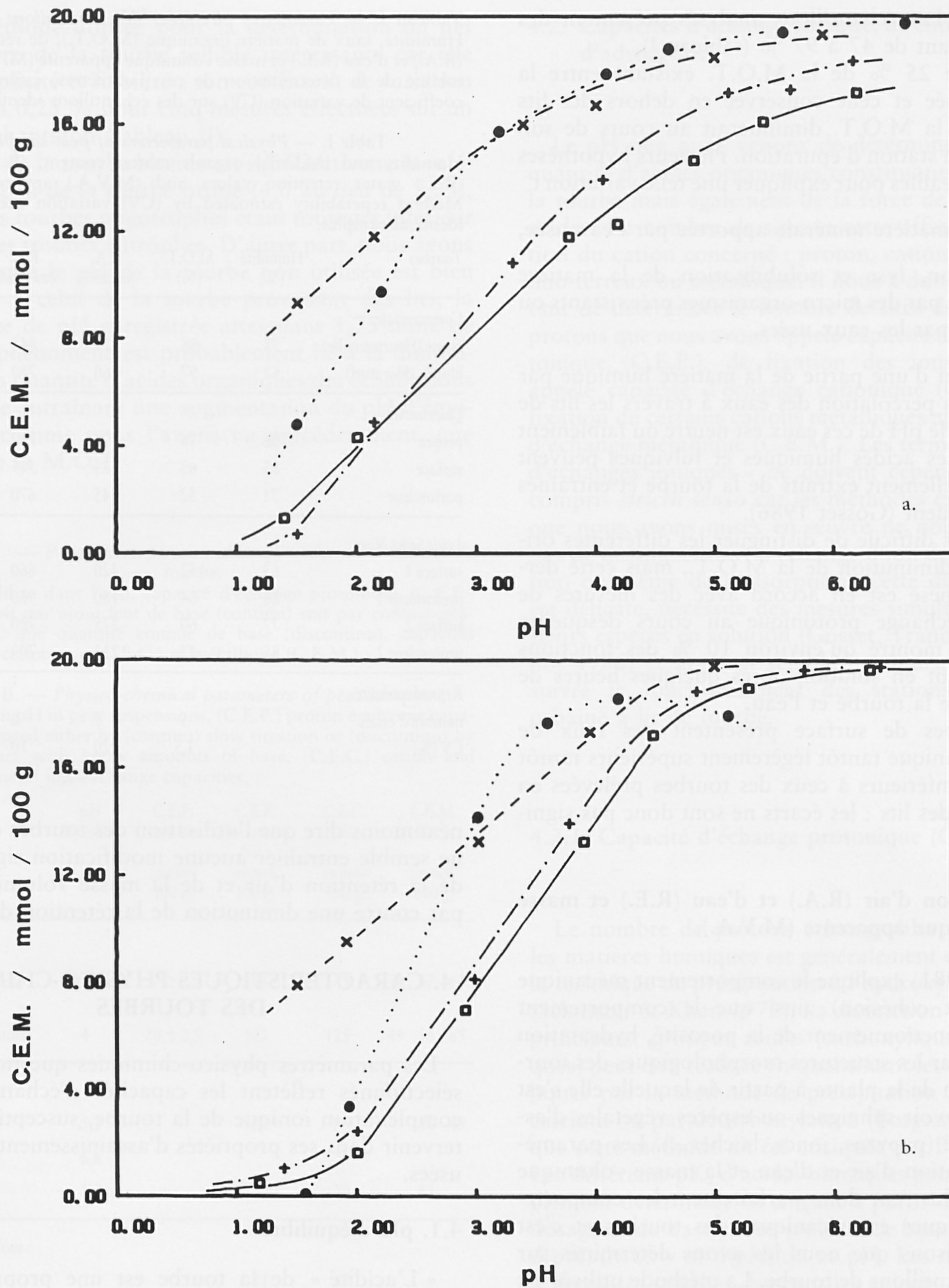


Fig. 2. Effet du pH sur la capacité d'échange métallique (C.E.M.) d'échantillons de tourbe brune eutrophe d'Heurteauville (figure 2a.) et blonde oligotrophe Floratorf (figure 2b.).

1 g de tourbe (poids frais) en équilibre avec 50 ml de solution métallique 10 mM; le pH de ces suspensions a été ajusté par addition de HClO₄ ou NaOH 1 M; Ni²⁺ (x), Cu²⁺ (.), Cd²⁺ (+) et Zn²⁺ (o).

Figure 2. pH dependance of metal exchange capacities of (figure 2a.) eutrophic Heurteauville and (figure 2b.) oligotrophic Floratorf peat samples.

1 g peat (fresh weight) was equilibrated with 50 ml of 10 mM metal cation solutions and pH of these suspensions were adjusted by addition of 1 M HClO₄ or NaOH; (x) Ni²⁺, (.) Cu²⁺, (+) Cd²⁺ and (o) Zn²⁺.

significatifs. Les échantillons analysés présentent des M.O.T. variant de 47 à 97 % (tableau I).

L'écart de 25 % de la M.O.T. existant entre la tourbe utilisée et celle conservée en dehors des lits montre que la M.O.T. diminuerait au cours de son utilisation en station d'épuration. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer une telle variation :

- dépôt de matière minérale apportée par l'eau usée,
- dégradation, lyse et solubilisation de la matière organique par des micro-organismes préexistants ou véhiculés par les eaux usées,
- dissolution d'une partie de la matière humique par suite de la percolation des eaux à travers les lits de tourbe; si le pH de ces eaux est neutre ou faiblement basique, les acides humiques et fulviques peuvent être partiellement extraits de la tourbe et entraînés avec l'effluent (Gosset 1986).

Il nous est difficile de distinguer les différentes origines de la diminution de la M.O.T., mais cette dernière hypothèse est en accord avec des mesures de capacité d'échange protonique au cours desquelles nous avons montré qu'environ 10 % des fonctions acides passent en solution après quelques heures de contact entre la tourbe et l'eau.

Les tourbes de surface présentent des taux de matière organique tantôt légèrement supérieurs tantôt légèrement inférieurs à ceux des tourbes prélevées en profondeur des lits : les écarts ne sont donc pas significatifs.

3.2. Rétention d'air (R.A.) et d'eau (R.E.) et masse volumique apparente (M.V.A.).

André (1981) explique le comportement mécanique (élasticité et cohésion) ainsi que le comportement hydrique (fonctionnement de la porosité, hydratation des tissus) par les structures morphologiques des tourbes, fonction de la plante à partir de laquelle elle s'est formée, à savoir sphaignes ou espèces végétales d'aspect herbacé (papyrus, joncs, laiches...). Les paramètres de rétention d'air et d'eau et la masse volumique apparente illustrent donc parfaitement les comportements hydriques et mécaniques des tourbes et c'est pour ces raisons que nous les avons déterminés sur tous les échantillons de tourbe. La méthode utilisée est normalisée et consiste en une saturation de la tourbe en eau par imprégnation ascendante sous vide et réessuyage sur tissus absorbant. Nous avons obtenu des coefficients de variation pour ces trois paramètres respectivement égaux à 20, 10 et 9 % lors de 5-6 dosages successifs d'un même échantillon de tourbe (tableau I) : ces médiocres reproductibilités rendent donc difficile la comparaison des échantillons. Nous pouvons

Tableau I. — Paramètres physiques des échantillons de tourbes. Humidité, taux de matière organique (M.O.T.), de rétention d'air (R.A.) et d'eau (R.E.) et masse volumique apparente (M.V.A.). Répétabilité de la détermination de ces paramètres, estimée par leur coefficient de variation (CV) sur des échantillons identiques.

Table I. — Physical parameters of peat samples. Humidity and (M.O.T.) organic matter content, (R.A.) air and (R.E.) water retention values and (M.V.A.) apparent density. Method repeatability estimated by (CV) variation coefficients on identical samples.

| Tourbes | Humidité (%) | M.O.T. (%) | R.A. (ml air/l) | R.E. (ml eau/l) | M.V.A. (g/l) |
|---------------------------|--------------|------------|-----------------|-----------------|--------------|
| <i>Commerciale :</i> | | | | | |
| brune (Heurteauville) | 78 | 86 | 221 | 845 | 190 |
| blonde (Floratorf) | 62 | 97 | 160 | 780 | 250 |
| <i>Quevauvillers :</i> | | | | | |
| propre | 56 | 78 | 25 | 730 | 390 |
| surface | 85 | 63 | 25 | 505 | 900 |
| profondeur | 71 | 52 | 45 | 670 | 420 |
| <i>Levis Saint Nom :</i> | | | | | |
| surface 1 | 63 | 57 | 320 | 660 | 260 |
| profondeur 1 | 86 | 64 | 180 | 960 | 190 |
| surface 2 | 77 | 60 | 275 | 720 | 335 |
| profondeur 2 | 85 | 47 | 215 | 700 | 450 |
| <i>Reproductibilité :</i> | | | | | |
| nombre d'essais | | 5 | 5 | 6 | 6 |
| CV (%) | | 1,5 | 20 | 10 | 9 |

néanmoins dire que l'utilisation des tourbes en station ne semble entraîner aucune modification significative de la rétention d'air et de la masse volumique mais par contre une diminution de la rétention d'eau.

4. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES TOURBES

Les paramètres physico-chimiques que nous avons sélectionnés reflètent les capacités d'échange ou de complexation ionique de la tourbe, susceptibles d'intervenir dans ses propriétés d'assainissement des eaux usées.

4.1. pH d'équilibre

« L'acidité » de la tourbe est une propriété bien connue des agronomes et des pédologues. Nous l'avons déterminée pour tenter d'établir une relation entre la quantité d'acides organiques constituant la tourbe et le pH de cette même tourbe en équilibre avec de l'eau distillée. Le temps de contact tourbe-eau est extrêmement important car les échanges sont très lents à s'établir et environ 20 h d'agitation constante sont nécessaires pour atteindre cet état d'équilibre.

La méthode utilisée pour la détermination du pH d'équilibre de la tourbe semble intéressante car elle allie simplicité et fiabilité : son coefficient de variation est égal à 0,25 % pour cinq mesures effectuées sur un même échantillon (tableau II).

Le pH de la tourbe blonde est significativement inférieur à celui de la tourbe brune (4,0 au lieu de 5,75), le pH des tourbes oligotrophes étant toujours inférieur à celui des tourbes eutrophes. D'autre part, nous avons observé que le pH de la tourbe non utilisée est bien inférieur à celui de la tourbe provenant des lits, la différence de pH enregistrée atteignant 1,75 unité de pH. Ce phénomène est probablement lié à la diminution de la quantité d'acides organiques des échantillons de tourbe entraînant une augmentation du pH d'équilibre et comme nous l'avons vu précédemment, une baisse de la M.O.T.

Tableau II. — Paramètres physico-chimiques des échantillons de tourbe.

pH d'équilibre dans l'eau, capacité d'échange protonique (C.E.P.) mesurée soit par ajout lent de base (continu) soit par contact prolongé avec une quantité connue de base (discontinu), capacités d'échange cationique (C.E.C.) et métallique (C.E.M.).

Table II. — Physico-chemical parameters of peat samples. Equilibrium pH in peat suspensions, (C.E.P.) proton exchange capacities measured either by (continu) slow titration or (discontinu) by long contact with known amounts of base, (C.E.C.) cation and (C.E.M.) metal ion exchange capacities.

| Tourbes | pH équilibre | C.E.P. | C.E.P. | C.E.C. | C.E.M. |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | continu (mmol/ 100 g) | discontinu Ni ²⁺ (mmol/ 100 g) | Cd ²⁺ (mmol/ 100 g) | Zn ²⁺ (mmol/ 100 g) |
| <i>Commerciale :</i> | | | | | |
| brune (Heurteauville) | 5,7 | 37 ± 2,5 | 164 | 145 | 50 57 63 |
| blonde (Floratorf) | 4 | 70 ± 2,5 | 105 | 125 | 49 58 65 |
| <i>Quevauvillers :</i> | | | | | |
| propre | 5,2 | | 120 | 25 | 81 49 |
| surface | 6,6 | | | 9 | |
| profondeur | 7,2 | | 100 | 20 | 82 |
| <i>Levis Saint Nom :</i> | | | | | |
| surface 1 | | | 81 | 47 | |
| profondeur 1 | 7,0 | | 81 | 68 | |
| surface 2 | 7,0 | | 115 | 48 | 36 48 60 |
| profondeur 2 | 7,3 | | 96 | 47 | 42 53 |
| <i>Reproductibilité :</i> | | | | | |
| nombre d'essais | 5 | | 5 | 3 | 4 |
| CV (%) | 0,3 | | 0,7 | 9 | 4 |

4.2. Capacités d'échange ionique, de complexation ou d'adsorption

Le pH que nous venons de déterminer est lié à la quantité d'acides organiques constituants essentiels de la tourbe mais également de la force de ses fonctions acides. Ce nombre de sites et cette affinité sont fonction du cation concerné : proton, cation alcalin, alcalino-terreux ou métallique. Il nous a donc paru important de déterminer le nombre de sites de fixation des protons que nous avons appelé capacité d'échange protonique (C.E.P.), de fixation des ions ammonium appelé capacité d'échange cationique (C.E.C.) et de fixation de certains cations métalliques appelé capacité d'échange métallique (C.E.M.). Les termes « capacités d'échanges ioniques » ne doivent cependant pas être compris *strictu sensu* car les méthodes expérimentales que nous avons mises en œuvre ne nous permettent pas de distinguer le vrai échange d'ion de la complexation ou même de l'adsorption. Cette distinction, qui est délicate, nécessite des mesures simultanées de plusieurs espèces en solution (Gosset, Trancart & Thévenot 1986) et ne nous semble pas indispensable pour suivre le fonctionnement des stations d'épuration urbaine à lit de tourbe.

4.2.1. Capacité d'échange protonique (C.E.P.)

Le nombre de protons échangeables contenu dans les matières humiques est généralement déterminé par la technique de précipitation à l'hydroxyde de baryum (Schnitzer & Khan 1972). La distinction entre les deux principaux groupes acides (carboxyliques et phénoliques) peut être réalisée en quantifiant les sites carboxyliques par la méthode de précipitation à l'acétate de calcium ou par décarboxylation (Borggaard 1974) bien que cette méthode ait été critiquée par Perdue (1979). Les différents pK_a d'acides humiques peuvent être simplement déterminés en traçant à partir des courbes de dosage acide-base pH vs (volume de base v) les courbes d(pH)/dv vs v et d(pH)/dv vs pH. Les minima de ces 2 dernières courbes donnent les valeurs des pK_a et les maxima, les points d'équivalence (Borggaard 1974).

Dans notre cas, deux protocoles expérimentaux ont été successivement utilisés. Ils ont été choisis pour leur simplicité car notre objectif est d'utiliser des protocoles faciles à mettre en place en vue d'une caractérisation fréquente des tourbes de stations d'épuration.

a) *Dosage continu.*

Le premier consiste simplement en un dosage acide-base classique en continu, utilisé en particulier par Duchaufour (1976); le tracé de ces courbes pH *vs* v permet de visualiser le grand nombre de groupements acides faibles différents présents dans la tourbe et de mettre en évidence leur large spectre de pK_a; ces graphiques sont parfois exploités par la méthode de Gran (1952) qui permet de déterminer par analyse des courbes de dosage, les valeurs des pK_a et des capacités de groupements fonctionnels distincts mais de propriétés voisines. Cette méthode a été testée uniquement sur les tourbes brunes et blondes du commerce en additionnant très lentement la base forte ou en effectuant des dosages « retour ». Nous l'avons ensuite abandonnée car elle conduit à des résultats peu précis et probablement sous-estimés de la C.E.P. (tableau II). Les graphiques de Gran se sont, de plus, révélés inexploitable car non linéaires : il semble donc difficile d'utiliser ces volumétries pour caractériser les échantillons de tourbe, tant ce matériau est complexe et susceptible de réagir lentement avec les bases fortes.

b) *Dosage discontinu.*

Le deuxième protocole emprunté à Schindler et Kamber (1968) permet de déterminer la concentration en sites acides échangeables après plusieurs heures de contact entre la tourbe et la base forte ajoutée : la C.E.P. est donc la valeur maximale d'équivalents que la tourbe est susceptible de fixer (figure 1). Cette méthode donne des résultats beaucoup plus fiables que la précédente (coefficient de variation égal à 1 % pour cinq mesures sur un même échantillon) et reflète bien les capacités d'échange de la tourbe. En effet, à l'opposé de la C.E.M. et de la C.E.C., cette mesure ne dépend pas du pH et des concentrations totales d'ions choisis pour sa détermination : c'est donc une valeur intrinsèque. Il est néanmoins important de préciser le conditionnement des échantillons (figure 1) : un séchage à 105 °C suivi d'un broyage et tamisage fait en effet diminuer la C.E.M. de près de 50 % pour tous les échantillons analysés.

Les résultats obtenus par cette deuxième méthode peuvent être comparés à ceux précédemment publiés sur la tourbe (tableau III) bien que les méthodes et les tourbes utilisées dans ces travaux antérieurs soient souvent différentes ou non précisées. Néanmoins, ces capacités d'échanges protoniques sont assez proches les unes des autres et comprises entre 100 et 300 mmol/100 g de matière sèche; la meilleure comparaison peut être effectuée avec les résultats obtenus par André et Pijarowski (1977), car la tourbe Floratorf utilisée dans cette publication a la même origine que celle analysée dans notre travail : l'accord est donc assez bon puisque les C.E.P.

obtenues sont respectivement égales à 130 et 105 mmol/100 g de matière sèche.

Nous avons d'autre part observé que la tourbe brune présente une C.E.P. supérieure à celle de la tourbe blonde, leurs valeurs étant respectivement égales à 164 et 105 mmol/100 g de matière sèche : cette différence est le témoin de la décomposition plus avancée de la tourbe brune et de son enrichissement en acides humiques et fulviques (Duchaufour 1976, Moulinier 1977) (tableau II). Cet effet semble en contradiction avec ce qu'il est possible de conclure de la comparaison des valeurs de leur pH d'équilibre (inférieur pour la tourbe blonde) : ce pH dépend en effet à la fois du nombre des groupements acides faibles mais aussi de leurs pK_a respectifs.

Ces résultats montrent enfin que si aucune différence significative n'existe entre la C.E.P. des échantillons en surface des lits et celle des échantillons pris en profondeur, en revanche, la C.E.P. de la tourbe utilisée est plus basse que celle de la tourbe non utilisée.

La détermination de cette capacité d'échange protonique, sans bien sûr être une mesure de terrain, semble être intéressante à retenir et à approfondir d'une part pour sa relative simplicité de mise en œuvre et d'autre part pour la référence qu'elle peut constituer pour les capacités d'échange ionique en général.

De l'ensemble des résultats de caractérisation des échantillons de tourbe, il nous semble important de retenir d'une part la diminution des capacités d'échange des tourbes au cours de leur utilisation en station d'épuration urbaine allant de pair avec la baisse de la M.O.T. et l'augmentation du pH d'équilibre de la tourbe.

Tableau III. — *Comparaison des capacités d'échange protoniques (C.E.P.) des tourbes par différentes méthodes.*

Table II. — *Comparison of proton exchange capacities (C.E.P.) of peat by different methods.*

| Auteurs : | Bloom (1981) | André et al. (1981) | Colmann (1956) | ce travail | |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------|
| Tourbe : | — | blonde Floratorf | | blonde Floratorf | brune Heurteauville |
| Méthode : | BaCl ₂ - TEA | | | dosage discontinu en pots | |
| C.E.P. : (mmol/100 g) | 300 | 130 | 200-300 | 105 | 164 |

4.2.2. Capacité d'échange cationique (C.E.C.)

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui couramment employé en laboratoire agronomique pour caractériser les différents types de sols. Les ions sodium sont utilisés pour s'échanger avec les ions ammonium du fait de leur plus forte affinité vis-à-vis des sites d'échanges d'ion de la tourbe. Dans ce

La méthode utilisée pour la détermination du pH d'équilibre de la tourbe semble intéressante car elle allie simplicité et fiabilité : son coefficient de variation est égal à 0,25 % pour cinq mesures effectuées sur un même échantillon (tableau II).

Le pH de la tourbe blonde est significativement inférieur à celui de la tourbe brune (4,0 au lieu de 5,75), le pH des tourbes oligotrophes étant toujours inférieur à celui des tourbes eutrophes. D'autre part, nous avons observé que le pH de la tourbe non utilisée est bien inférieur à celui de la tourbe provenant des lits, la différence de pH enregistrée atteignant 1,75 unité de pH. Ce phénomène est probablement lié à la diminution de la quantité d'acides organiques des échantillons de tourbe entraînant une augmentation du pH d'équilibre et comme nous l'avons vu précédemment, une baisse de la M.O.T.

Tableau II. — Paramètres physico-chimiques des échantillons de tourbe.

pH d'équilibre dans l'eau, capacité d'échange protonique (C.E.P.) mesurée soit par ajout lent de base (continu) soit par contact prolongé avec une quantité connue de base (discontinu), capacités d'échange cationique (C.E.C.) et métallique (C.E.M.).

Table II. — Physico-chemical parameters of peat samples. Equilibrium pH in peat suspensions, (C.E.P.) proton exchange capacities measured either by (continu) slow titration or (discontinu) by long contact with known amounts of base, (C.E.C.) cation and (C.E.M.) metal ion exchange capacities.

| Tourbes | pH équilibre | C.E.P. | C.E.P. | C.E.C. | C.E.M. |
|---------------------------|-----------------|-----------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | continu (mmol/ 100 g) | discontinu Ni ²⁺ (mmol/ 100 g) | Cd ²⁺ (mmol/ 100 g) | Zn ²⁺ (mmol/ 100 g) |
| <i>Commerciale :</i> | | | | | |
| brune (Heurteauville) | 5,7 | 37 ± 2,5 | 164 | 145 | 50 57 63 |
| blonde (Floratorf) | 4 | 70 ± 2,5 | 105 | 125 | 49 58 65 |
| <i>Quevauvillers :</i> | | | | | |
| propre | 5,2 | | 120 | 25 | 81 49 |
| surface | 6,6 | | | 9 | |
| profondeur | 7,2 | | 100 | 20 | 82 |
| <i>Levis Saint Nom :</i> | | | | | |
| surface 1 | | | 81 | 47 | |
| profondeur 1 | 7,0 | | 81 | 68 | |
| surface 2 | 7,0 | | 115 | 48 | 36 48 60 |
| profondeur 2 | 7,3 | | 96 | 47 | 42 53 |
| <i>Reproductibilité :</i> | | | | | |
| nombre d'essais | 5 | | 5 | 3 | 4 |
| CV (%) | 0,3 | | 0,7 | 9 | 4 |

4.2. Capacités d'échange ionique, de complexation ou d'adsorption

Le pH que nous venons de déterminer est lié à la quantité d'acides organiques constituants essentiels de la tourbe mais également de la force de ses fonctions acides. Ce nombre de sites et cette affinité sont fonction du cation concerné : proton, cation alcalin, alcalino-terreux ou métallique. Il nous a donc paru important de déterminer le nombre de sites de fixation des protons que nous avons appelé capacité d'échange protonique (C.E.P.), de fixation des ions ammonium appelé capacité d'échange cationique (C.E.C.) et de fixation de certains cations métalliques appelé capacité d'échange métallique (C.E.M.). Les termes « capacités d'échanges ioniques » ne doivent cependant pas être compris *strictu sensu* car les méthodes expérimentales que nous avons mises en œuvre ne nous permettent pas de distinguer le vrai échange d'ion de la complexation ou même de l'adsorption. Cette distinction, qui est délicate, nécessite des mesures simultanées de plusieurs espèces en solution (Gosset, Trancart & Thévenot 1986) et ne nous semble pas indispensable pour suivre le fonctionnement des stations d'épuration urbaine à lit de tourbe.

4.2.1. Capacité d'échange protonique (C.E.P.)

Le nombre de protons échangeables contenu dans les matières humiques est généralement déterminé par la technique de précipitation à l'hydroxyde de baryum (Schnitzer & Khan 1972). La distinction entre les deux principaux groupes acides (carboxyliques et phénoliques) peut être réalisée en quantifiant les sites carboxyliques par la méthode de précipitation à l'acétate de calcium ou par décarboxylation (Borggaard 1974) bien que cette méthode ait été critiquée par Perdue (1979). Les différents pK_a d'acides humiques peuvent être simplement déterminés en traçant à partir des courbes de dosage acide-base pH vs (volume de base v) les courbes d(pH)/dv vs v et d(pH)/dv vs pH. Les minima de ces 2 dernières courbes donnent les valeurs des pK_a et les maxima, les points d'équivalence (Borggaard 1974).

Dans notre cas, deux protocoles expérimentaux ont été successivement utilisés. Ils ont été choisis pour leur simplicité car notre objectif est d'utiliser des protocoles faciles à mettre en place en vue d'une caractérisation fréquente des tourbes de stations d'épuration.

a) *Dosage continu.*

Le premier consiste simplement en un dosage acide-base classique en continu, utilisé en particulier par Duchaufour (1976); le tracé de ces courbes pH vs v permet de visualiser le grand nombre de groupements acides faibles différents présents dans la tourbe et de mettre en évidence leur large spectre de pK_a ; ces graphiques sont parfois exploités par la méthode de Gran (1952) qui permet de déterminer par analyse des courbes de dosage, les valeurs des pK_a et des capacités de groupements fonctionnels distincts mais de propriétés voisines. Cette méthode a été testée uniquement sur les tourbes brunes et blondes du commerce en additionnant très lentement la base forte ou en effectuant des dosages « retour ». Nous l'avons ensuite abandonnée car elle conduit à des résultats peu précis et probablement sous-estimés de la C.E.P. (tableau II). Les graphiques de Gran se sont, de plus, révélés inexploitable car non linéaires : il semble donc difficile d'utiliser ces volumétries pour caractériser les échantillons de tourbe, tant ce matériau est complexe et susceptible de réagir lentement avec les bases fortes.

b) *Dosage discontinu.*

Le deuxième protocole emprunté à Schindler et Kamber (1968) permet de déterminer la concentration en sites acides échangeables après plusieurs heures de contact entre la tourbe et la base forte ajoutée : la C.E.P. est donc la valeur maximale d'équivalents que la tourbe est susceptible de fixer (figure 1). Cette méthode donne des résultats beaucoup plus fiables que la précédente (coefficient de variation égal à 1 % pour cinq mesures sur un même échantillon) et reflète bien les capacités d'échange de la tourbe. En effet, à l'opposé de la C.E.M. et de la C.E.C., cette mesure ne dépend pas du pH et des concentrations totales d'ions choisis pour sa détermination : c'est donc une valeur intrinsèque. Il est néanmoins important de préciser le conditionnement des échantillons (figure 1) : un séchage à 105 °C suivi d'un broyage et tamisage fait en effet diminuer la C.E.M. de près de 50 % pour tous les échantillons analysés.

Les résultats obtenus par cette deuxième méthode peuvent être comparés à ceux précédemment publiés sur la tourbe (tableau III) bien que les méthodes et les tourbes utilisées dans ces travaux antérieurs soient souvent différentes ou non précisées. Néanmoins, ces capacités d'échanges protoniques sont assez proches les unes des autres et comprises entre 100 et 300 mmol/100 g de matière sèche; la meilleure comparaison peut être effectuée avec les résultats obtenus par André et Pijarowski (1977), car la tourbe Floratorf utilisée dans cette publication a la même origine que celle analysée dans notre travail : l'accord est donc assez bon puisque les C.E.P.

obtenues sont respectivement égales à 130 et 105 mmol/100 g de matière sèche.

Nous avons d'autre part observé que la tourbe brune présente une C.E.P. supérieure à celle de la tourbe blonde, leurs valeurs étant respectivement égales à 164 et 105 mmol/100 g de matière sèche : cette différence est le témoin de la décomposition plus avancée de la tourbe brune et de son enrichissement en acides humiques et fulviques (Duchaufour 1976, Moulinier 1977) (tableau II). Cet effet semble en contradiction avec ce qu'il est possible de conclure de la comparaison des valeurs de leur pH d'équilibre (inférieur pour la tourbe blonde) : ce pH dépend en effet à la fois du nombre des groupements acides faibles mais aussi de leurs pK_a respectifs.

Ces résultats montrent enfin que si aucune différence significative n'existe entre la C.E.P. des échantillons en surface des lits et celle des échantillons pris en profondeur, en revanche, la C.E.P. de la tourbe utilisée est plus basse que celle de la tourbe non utilisée.

La détermination de cette capacité d'échange protonique, sans bien sûr être une mesure de terrain, semble être intéressante à retenir et à approfondir d'une part pour sa relative simplicité de mise en œuvre et d'autre part pour la référence qu'elle peut constituer pour les capacités d'échange ionique en général.

De l'ensemble des résultats de caractérisation des échantillons de tourbe, il nous semble important de retenir d'une part la diminution des capacités d'échange des tourbes au cours de leur utilisation en station d'épuration urbaine allant de pair avec la baisse de la M.O.T. et l'augmentation du pH d'équilibre de la tourbe.

Tableau III. — Comparaison des capacités d'échange protoniques (C.E.P.) des tourbes par différentes méthodes.

Table II. — Comparison of proton exchange capacities (C.E.P.) of peat by different methods.

| Auteurs : | Bloom (1981) | André et al. (1981) | Colmann (1956) | ce travail | |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------|
| Tourbe : | — | blonde Floratorf | | blonde Floratorf | brune Heurteauville |
| Méthode : | BaCl ₂ - TEA | | | dosage discontinu en pots | |
| C.E.P. : (mmol/100 g) | 300 | 130 | 200-300 | 105 | 164 |

4.2.2. Capacité d'échange cationique (C.E.C.)

Nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui couramment employé en laboratoire agronomique pour caractériser les différents types de sols. Les ions sodium sont utilisés pour s'échanger avec les ions ammonium du fait de leur plus forte affinité vis-à-vis des sites d'échanges d'ion de la tourbe. Dans ce

protocole, tous les réactifs sont utilisés à la concentration 1 M et à pH 7.

Dans les conditions de mise en place de ce protocole, nous avons obtenu un coefficient de variation égal à 10 % pour trois mesures d'un même échantillon. Cette dispersion est probablement liée à la difficulté à reproduire exactement le mode opératoire utilisé, en particulier dans la définition des temps d'écoulement des liquides et donc des temps de contact entre la tourbe et les solutions ioniques. Cette imprécision des résultats ne permet donc pas de différencier significativement les échantillons de tourbe (tableau II). Il faut de plus noter que les valeurs obtenues sur les tourbes prélevées en station sont 2 à 15 fois plus faibles que celles des tourbes blondes Floratorf et brunes d'Heurteville.

4.2.3. Capacité d'échange métallique (C.E.M.)

Dans le domaine de l'épuration des eaux urbaines, le problème des métaux lourds ne constitue pas la principale préoccupation. Néanmoins, les capacités de fixation et d'échange des cations métalliques par la tourbe sont importantes (Coleman Mc Clung & Moore 1956, Schnitzer 1978, Bloom 1981, Giesy & Alberts 1984) et ont été exploitées dans certains procédés d'épuration industrielle (Coupal & Lalancette 1976). C'est pourquoi nous avons voulu approfondir ce problème en effectuant des essais en pots (Gosset, Trancart & Thévenot 1986) et sur des échantillons prélevés en station.

La détermination de la C.E.M. constitue une mesure plus spécifique que celle de la C.E.P. ou C.E.C. En effet, elle est spécifique à la fois du cation métallique et du protocole utilisés pour sa détermination (concentration ionique, pH...) et à ce titre elle ne peut être considérée comme une mesure des propriétés intrinsèques du matériau.

Nous avons dans un premier temps étudié l'effet du pH sur la fixation des cations métalliques. La concentration totale en métaux lourds a été choisie égale à 10 mM car des essais de rendement de fixation des métaux en fonction des concentrations métalliques totales ont montré que les sites de la tourbe sont proches de la saturation pour cette concentration (Gosset Trancart & Thévenot 1986). Des études de cinétique en pot ont montré que 3 h de contact des cations métalliques avec la tourbe sont suffisantes car au bout de 1 h de contact avec une tourbe préalablement séchée, environ 90 % des cations métalliques sont fixés. Ce temps est ramené à 1-2 min si la tourbe a été préalablement gonflée dans de l'eau distillée pendant 12 h (Chen & Thévenot 1986). Les courbes de fixation des différents cations métalliques en fonction

du pH (figures 2a et 2b) montrent qu'à pH supérieur à 4 tous les cations métalliques sont fixés à plus de 80 % pour la tourbe blonde et plus de 75 % pour la tourbe brune. Les courbes de fixation du cadmium et du zinc se superposent pour chaque tourbe étudiée. La position respective de ces courbes montre que les capacités en milieu neutre ou basique sont voisines pour les quatre métaux et les deux types de tourbe et que le nickel est le cation métallique le plus fortement associé à la tourbe.

Nous avons ensuite déterminé la C.E.M. de tous les échantillons de tourbe, à pH 5-6 puisque, d'après les précédents résultats, nous sommes sûrs qu'une grande majorité des cations métalliques est alors fixée. La reproductibilité est alors acceptable : le coefficient de variation est égal à 4,5 % pour quatre mesures d'un même échantillon. Les valeurs rassemblées dans le tableau II montrent que les quantités de cations métalliques que la tourbe peut fixer sont importantes puisque la moyenne des C.E.M. mesurées se situe aux environs de 55 mmol/100 g de matière sèche pour toutes les tourbes et pour tous les cations métalliques étudiés. Quelle que soit la provenance des tourbes, il n'existe pas de différence significative entre les valeurs des C.E.M. des échantillons prélevés en surface et en profondeur. Les différences enregistrées entre les tourbes utilisées et celle non utilisées ne semblent pas non plus significatives.

La comparaison des C.E.M. et des C.E.P. de mêmes échantillons de tourbe montre que la C.E.M. est généralement voisine de la moitié de la C.E.P. : ces résultats sont en accord avec les schémas de complexation des métaux par les matières humiques décrits par Martel (1975), c'est-à-dire 2 fonctions hydroxyles (phénoliques ou carboxyliques) monovalentes par ion métallique bivalent. Cette stoechiométrie a été fréquemment observée dans des bilans ioniques de déplacement d'ions métalliques par les protons lors d'utilisation de tourbe en colonne (Gosset 1986).

5. COMPARAISON DES ECHANTILLONS DE TOURBE

La comparaison des valeurs prises par ces différents paramètres physico-chimiques pour les échantillons de tourbe que nous avons étudiés n'est pas facile : le nombre d'échantillons est trop restreint pour qu'à chaque étape de nos recherches, nous puissions établir des lois générales sur l'évolution de la tourbe utilisée en station. Afin de mieux exploiter les résultats numériques obtenus sur des échantillons d'origine et de propriété différentes, nous avons cependant eu recours à l'utilisation d'un calcul statistique qui n'est autre qu'une classification hiérarchique ascendante des différents paramètres. Nous avons donc construit, à partir

de la matrice des coefficients de corrélation et des distances moyennes, l'arbre figurant cette classification hiérarchique des paramètres (figure 3). En prenant donc toutes les valeurs obtenues pour tous les échantillons, nous avons observé une très forte corrélation négative entre le pH et la M.O.T. ($r = -0,92$), le pH étant d'autant plus élevé que la M.O.T. est plus faible. La M.O.T. diminue avec la décomposition de la tourbe ou son remplacement par des minéraux (argiles ou sables) : elle reflète donc la quantité d'acides faibles présents dans la tourbe. D'autre part, nous avons remarqué une deuxième corrélation entre la rétention d'eau (R.E.) et la masse volumique apparente (M.V.A.), corrélation également négative ($r = -0,79$). Compte tenu des limites de validité de ce calcul liées au faible nombre de valeurs par échantillons, les corrélations existant entre la C.E.C. et le groupe pH-M.O.T. ainsi que celles reliant la C.E.P. au groupe pH-M.O.T.-C.E.C. ne constituent qu'une indication qu'il faudrait préciser.

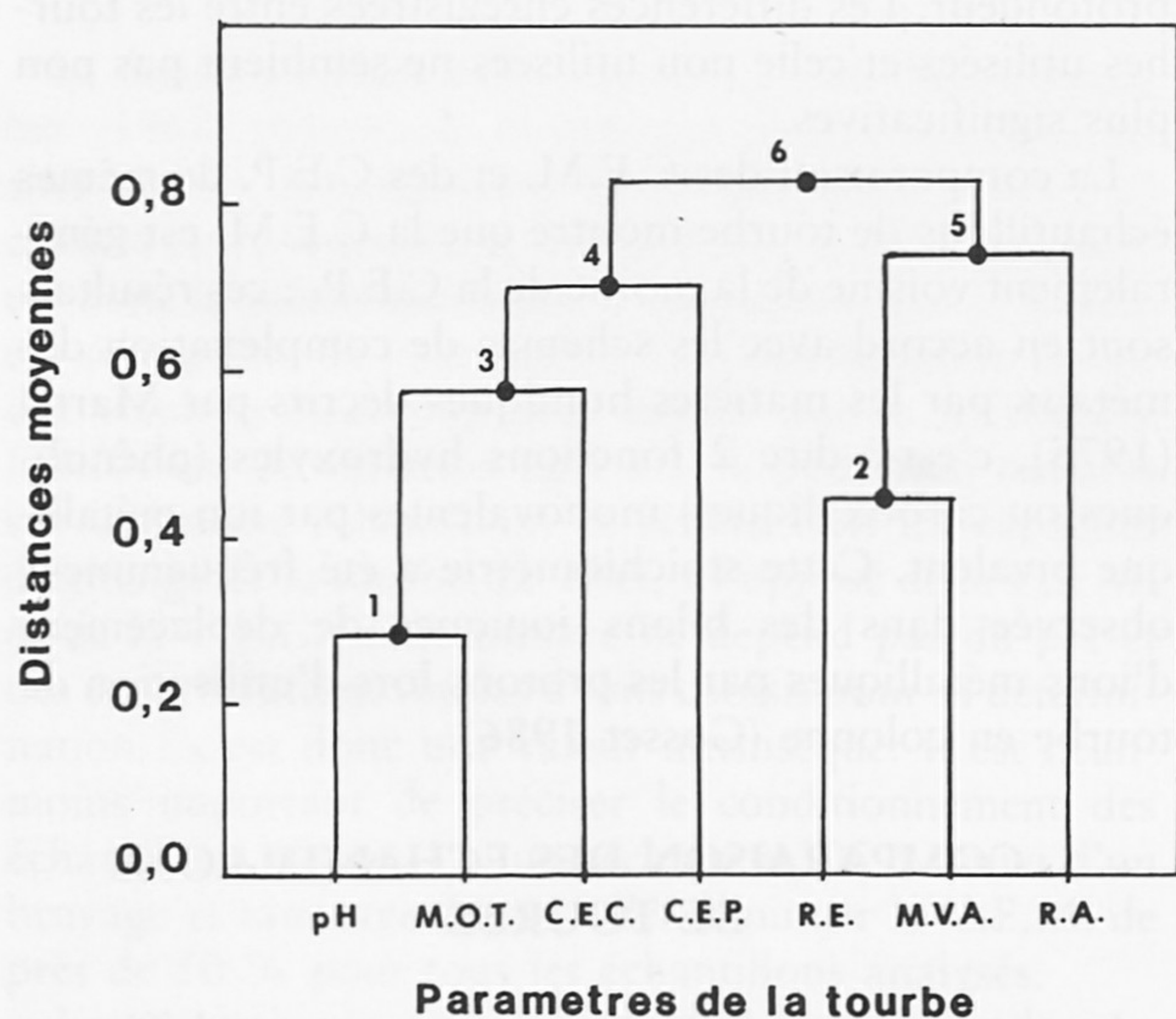


Figure 3. Classification hiérarchique des 7 principaux paramètres étudiés sur les différents échantillons de tourbe d'Heurteauville, Floratorf ou prélevés dans les stations d'épuration urbaine de Quevauvillers et Levis Saint Nom.

Les corrélations entre paramètres sont exprimées en distances moyennes aux différents nœuds : 0,28 (1), 0,46 (2), 0,57 (3), 0,72 (4), 0,75 (5) et 0,83 (6).

Figure 3. Parameters hierarchy over all peat samples originating from Heurteauville, Floratorf and from various Quevauvillers and Levis Saint Nom water treatment plants.

Parameters correlations have been expressed as mean distances at following points : (1) 0.28, (2) 0.46, (3) 0.57, (4) 0.72, (5) 0.75 and (6) 0.83.

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La détermination des paramètres physico-chimiques de tourbes utilisées en station d'épuration d'eaux usées urbaines nous a permis de quantifier la baisse des possibilités d'échange d'ions et de complexation de la tourbe au cours de l'utilisation des tourbes en assainissement : le taux de matière organique (M.O.T.) diminue, et avec lui, diminue la quantité d'acides faibles (C.E.P.) reliée étroitement à l'augmentation du pH d'équilibre de la tourbe et à la diminution des capacités d'échange de cations alcalins (C.E.C.) ou métalliques (C.E.M.). L'évolution de ces paramètres entraîne une augmentation de la masse volumique apparente (M.V.A.) ainsi que la diminution de la rétention d'eau (R.E.). Tous ces résultats nous conduisent à penser que les possibilités de rétention et d'échange de la tourbe diminuent avec son utilisation en station d'épuration et qu'il est donc important de les suivre régulièrement.

Un test simple de l'état physico-chimique d'une tourbe de station d'épuration peut consister à mesurer son pH d'équilibre dans l'eau après 20 h d'agitation. C'est une valeur simple et rapide à obtenir qui, étant suffisamment précise, permet d'évaluer la variation de composition des lits de tourbe, en particulier lors de l'apparition de colmatage. Le pH de référence pour un tel essai est bien entendu celui de la tourbe avant son utilisation en station.

En conclusion, malgré le petit nombre de stations d'épuration étudiées et d'échantillons analysés, il nous semble intéressant de quantifier le suivi des stations utilisant des lits de tourbe pour épurer les eaux usées urbaines en mesurant régulièrement le taux de matière organique et le pH d'équilibre d'échantillons de tourbe prélevés dans la station et provenant de lots de référence. Il faudrait alors rechercher des corrélations entre l'évolution de ces paramètres et celles des propriétés épuratrices des lits : il serait alors possible de définir des conditions de remplacement des lits de tourbe et d'éviter l'incertitude actuelle. Une telle étude nécessiterait, pour être significative, de s'appuyer sur un grand nombre de stations et d'échantillons.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le C.R.E.A.T.E. de l'Agence Financière de Bassin Seine Normandie pour nous avoir fourni des échantillons de tourbes de station d'épuration et pour l'aide financière qui nous a été accordée pour réaliser ce travail (marché 884021).

REFERENCES

- ANDRE J.P. et PIJAROWSKI W. (1977). Cation exchange properties of sphagnum peat : exchange between two cations and protons. *J. of Soil Science*, **28**, 573-584.
- ANDRE J.P. (1981). Structure morphologique des tourbes en relation avec leurs propriétés physiques. *Revue horticole*, **221** (nov.) 19-21.
- ATTAL A. et THEVENOT D.R. (1984). Caractérisation physico-chimique des tourbes utilisées en station d'épuration. Etude C.R.E.A.T.E., Colombes et L.A.B.A.M., Université Paris-Val de Marne, Créteil.
- BARDIN E. (1978). Filtration sur tourbe des eaux résiduaires urbaines. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.
- BLOOM P.R. (1981). Phosphorus adsorption by an aluminium peat complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45** (2) 267-272.
- BORGAARD O. (1974). Titrimetric determination of acidity and pK values of humic acid. *Acta chem. Scandinavia*, **28** (1).
- CHEN X.H. et THEVENOT D.R. (1986). Traitement en pots d'effluents cuivriques industriels sur tourbe. Rapport de recherche, L.A.B.A.M., Université Paris-Val de Marne.
- CHRISTMAN R.F. et GJESSING E.T. (1983). Aquatic and terrestrial humic materials. *Ann Arbor Sci, Michigan*, 538 p.
- COLEMAN M.T. McCLUNG C.A. et MOORE D.P. (1956). Formation constants for Cu II peat complexes. *Science*, **123**, 330-331.
- COUPAL B. et LALANCETTE J.M. (1976). The treatment of waste waters with peat moss. *Water Research*, **10** (12) 1071-1076.
- d'OLIER Y. (1984). L'épuration par la tourbe : tentative d'explication des phénomènes. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.
- DUCHAUFOR P.H. (1976). Pédologie 2, constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, 97-122.
- GIESY J. et ALBERTS J.J. (1984). Trace metal speciation : the interaction of metal with organic constituent of surface water. *Workshop Proc. : The effect of trace element on aquatic ecosystems*, EA 3329 Research project 1631, B.J. Ward éd. 1101-1131.
- GOSSET T. (1986). Fixation et récupération de cation métalliques par percolation sur colonnes de tourbe. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Val de Marne, 128 p.
- GOSSET T., THEVENOT D.R. et ZILLIOX L. (1987). Caractérisation hydrodynamique des tourbes en colonnes. (Soumis à publication).
- GOSSET T., TRANCART J.L. et THEVENOT D.R. (1986). Batch metal removal by peat : kinetics and thermodynamics. *Water Research*, **20** (1) 21-26.
- GRAN G. (1952). Determination of the equivalent point in potentiometric titration. Part II *Analyst (London)*, **77**, 661-671.
- Mc KAY G. (1980). Peat : an absorbant/filtration medium for wastewater treatment. *Water Services*, **84** (1012) 357-359.
- MARTEL A.E. (1975). The influence of natural and synthetic ligands on the transport and function of metal ions in the environment. *Pure Appl. Chem.*, **44**, 81-113.
- MOUCHEL J.M. (1982). Limites de l'épuration sur tourbe. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.
- MOULINIER P. (1977). Filtration sur tourbe des eaux résiduaires urbaines. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.
- PERDUE E.M. (1979). Chemical modeling in aqueous systems, speciation, sorption solubility and kinetics. *Am. Chem. Soc., Symp. ser.*, **93**, E.A. Jenne éd. 99 p.
- PEYRAUDAU M. (1978). Filtration sur tourbe des eaux résiduaires urbaines. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.
- SCHINDLER P.W. et KAMBER H.R. (1968). Die acidität von silanolgruppen. *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1781-1786.
- SCHNITZER M. et KHAN S.U. (1972). Humic substance in the environment, Marcel Dekker, 203 p.
- SCHNITZER M. (1978). Ecology and coal resources development, M.K. Wali éd. Pergamon Press, 807-819.
- SILVO O.E.J. (1972). Some experiments on purification of wastewaters from slaughterhouses with sphagnum peat. *Chemistry and Physics*, **4**, 311-318.
- SOLOZANO OCHOA G. (1984). Suivi de station d'épuration à tourbe. Etude C.R.E.A.T.E.-A.F.B.S.N., Colombes.