

- 2 A quoi bon une rétrospective?**
Editorial de Prof. Heinz Ambühl
- 3 Sédiments lacustres: sujet ardu, attrait garanti**
Heinz Ambühl
- 6 Observation directe de sites chimiquement actifs à la surface des minéraux**
Carrick M. Eggleston

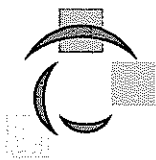
- 11 Elimination des substances nutritives dans les installations d'activation des boues**
Hansruedi Siegrist
- 17 Particules aquatiques et transformation photochimique des substances nocives**
Barbara Sulzberger

- 20 Formation continue**
PEAK: Rétrospective et perspectives Programme 1995
- 22 Communications internes**
- 27 Nouveaux groupes de recherches
 - 27 Nouvelles techniques en spectrométrie de masse
 - 28 Retraite du Professeur H. Ambühl
 - 29 Derniers adieux à Paul Schlup
- 30 Parutions de l'EAWAG**

A quoi bon une rétrospective?



EAWAG



Les bulletins EAWAG NEWS constituent l'organe d'information de l'EAWAG

Editeur

Distribution et © by EAWAG, CH-8600 Dübendorf

Rédaction

Diana Hornung, EAWAG

Traduction

Henri Chappuis, Berne

Révision

Hubert Joly, Paris

Copyright

La reproduction d'articles ou d'extraits est autorisée à condition de mentionner expressément «Extrait des EAWAG NEWS 37 F 1995», et d'en informer la rédaction ainsi que les auteurs concernés.

Parution

Deux fois par année en français, anglais et allemand

Mise en page

Peter Nadler, 8700 Küsnacht

Impression

sur papier recyclé 100%

Abonnements nouveaux

Les abonné(e)s sont les bienvenu(e)s! Le bulletin d'inscription se trouve en dernière page.

Page de couverture

Ces deux clichés pris au microscope à effet tunnel représentent une surface d'oxyde de fer en milieu aqueux, à 8.4 secondes d'intervalle.

On aperçoit, outre les sommets qui correspondent à des atomes individuels, un étage et deux sites d'ancrages. Un complexe oxydo-métallique en solution vient s'amarer entre les 2 sites d'ancrage. Pendant ce temps, on voit comment, entre le premier cliché et le second, le site d'ancrage gauche se déplace d'une rangée d'atomes vers la gauche. (clichés: C. Eggleston; voir également article du même auteur).

En général, on s'attendrait à ce que tout candidat à la retraite chante ses succès en passant sur ses échecs comme chat sur braises – surtout lorsqu'il a effectué 37 ans de service à l'EAWAG et 22 ans d'activité au niveau EPF. Peut-être était-ce d'ailleurs mon idée au départ, mais le résultat final est bien différent.

L'article qui suit en page 3 retrace mon parcours de manière allusive. Durant les années 1984 et suivantes, la Division de limnologie a prélevé des carottes sédimentaires à l'état «non perturbé». Les photographies des plans de section renseignent sur l'état actuel de la sédimentation. Jusque-là, rien de nouveau, si ce n'est la technique de forage, inhabituelle en son genre puisqu'elle permet d'obtenir des carottes de 12 cm de diamètre. Extrêmement éloquentes, les clichés obtenus visualisent de manière très concrète la microstructure du matériau sédimentaire. Quelques années durant, des étudiants stagiaires ont utilisé cette technique de manière routinière dans le Greifensee. Cette technique n'a toutefois pas trouvé d'application scientifique plus étendue.

Prélevés entre 1984 et 1986, les sédiments du Hallwilersee sont restés dans toutes les mémoires, tellement les strates annuelles étaient précises,

distinctes, voire même colorées. Ultérieurement, on a voulu réétudier ce sédiment extraordinaire afin d'analyser sa croissance. Au printemps 1992, un premier essai a échoué; la partie supérieure de la carotte était perturbée – ou avait été détruite suite à une erreur opérationnelle. La méthode a été donc contrôlée et révisée. Mais les essais tentés en 1993 sont demeurés vains: impossible d'obtenir des carottes d'une qualité aussi irréprochable que celle des échantillons prélevés entre 1984 et 1986 – grâce à une méthode qui n'était pas meilleure. Il a donc fallu se rendre à l'évidence: il s'agissait moins d'une insuffisance opérationnelle que d'une modification structurelle du sédiment même, vraisemblablement engendrée par les mesures d'oxygénation artificielle précisément mises en oeuvre dans ce lac. La sédimentation ne s'y effectue plus comme auparavant. Les strates sédimentaires des dernières années sont très imbibées d'eau et, partant, extrêmement exposées aux influences extérieures. Elles sont de plus complètement remuées par des organismes. Résultat: l'idée qu'on se faisait du sédiment ordonné et compact devra être révisée en conséquence. Moralité: l'enquête, qui avait été en fait motivée par des raisons autant esthétiques que didactiques, n'a pas abouti aux résultats escomptés, mais a permis d'acquiescer une certitude scientifique surprenante, ouvrant ainsi une porte sur une problématique toute nouvelle.

A quoi bon une rétrospective? Je préfère focaliser mon attention sur les futurs développements auxquels cet ensemble de problèmes limnologiques donnera lieu. Malgré mon expérience dans le domaine, je ne pourrai que rester en marge de ces recherches. Mais ma curiosité scientifique et mon intérêt personnel ne faibliront point. Je tiens à exprimer ainsi mon attachement inaltérable à l'EAWAG.

H. Ambühl

Heinz Ambühl

Heinz Ambühl

Sédiments lacustres: sujet ardu, attrait garanti

Il est difficile de travailler sur des sédiments récents, c'est-à-dire sur les couches sédimentaires de ces quelques dernières années. En effet, elles sont imbibées d'eau, ce qui les rend pratiquement fluides. Elles ne résistent donc à aucune action mécanique. Il faut donc développer une méthode qui permette d'effectuer des prélèvements de sédiments sans perturber leur état original.

Les techniques de sondage et de préparation couramment utilisées sont éprouvées depuis un bon nombre d'années (cf. par ex. [1,2]). Durant l'été et l'automne 1993, de nouveaux prélèvements ont été effectués dans plusieurs lacs afin de compléter la série d'informations et de documents photographiques durant des années 1984 à 1987. Il s'agissait notamment d'analyser la croissance des sédiments depuis lors. Pour l'occasion, la technique de prélèvement par gravitation a été perfectionnée, notamment au niveau de la longueur du

tube de prélèvement, du poids total de l'unité de forage et de sa hauteur de chute opérationnelle. Immédiatement après l'opération de prélèvement, la carotte est préparée. A l'aide d'une plaque de verre tranchante et effilée, elle est sectionnée longitudinalement – il s'agit là d'un procédé dérivé de la méthode mise au point par H. Züllig [3]. Après élimination de l'une des moitiés, on obtient une stratigraphie originale *sub vitro*. Très délicat, ce procédé échoue souvent, pour les raisons les plus diverses. Ainsi préparée, la carotte

doit être photographiée sans attendre. Les prises de vue s'effectuent au flash, avec double surexposition, afin d'éclairer le matériau sédimentaire, le plus souvent très sombre. Des bulles de CO₂ et de méthane ne tardent pas à se dégager, étant donné la baisse de pression. Elles perturbent l'état du sédiment et contraignent l'opérateur à travailler de manière expéditive. L'apparition des bulles ne pose pratiquement aucun problème pour les sédiments prélevés dans le Lac des Quatre Cantons; elle est en revanche quasi immédiate dans le cas du Baldeggersee, où la préparation devient une course contre la montre. L'expérience joue un grand rôle dans ce genre de travaux pratiques.

Certains détails techniques ne manqueront pas d'amuser lectrices et lecteurs. Le prélèvement des carottes sédi-

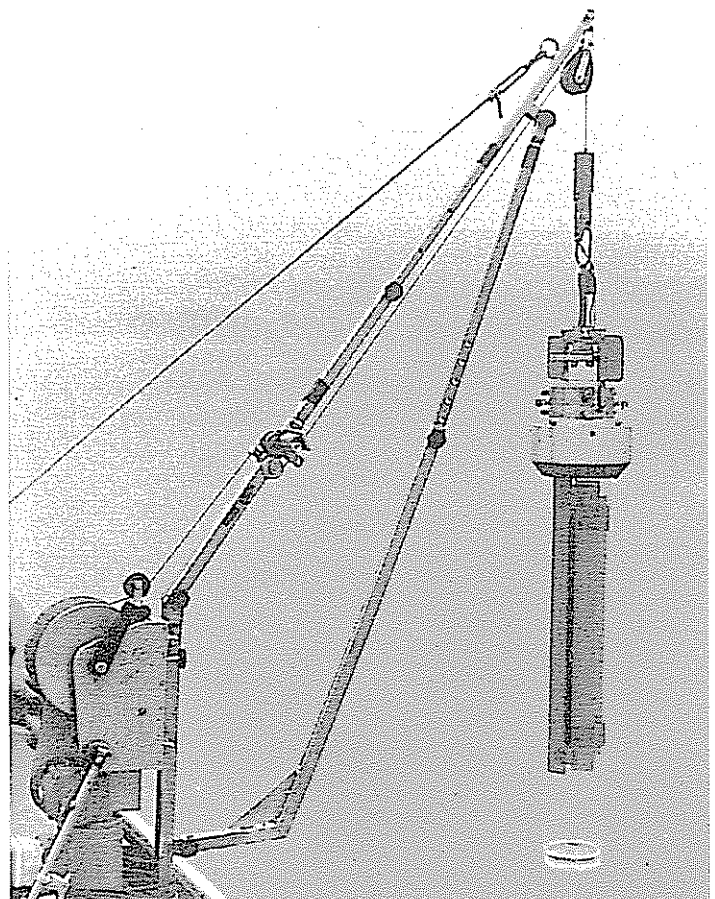
Fig. 2

Dispositif de levage et carotteur.

Ce dernier se compose de divers éléments (de haut en bas): le dispositif de déclenchement, actionné par une masse tombante, le clapet obturateur mobile, la masse (environ 15 kg) et le tube de prélèvement avec la fenêtre de préparation colmatée. Photo: novembre 1993.

Fig. 1

«REDOX», tel est le nom de cette ancienne barque de pontonniers, ici ancrée sur le Hallwilersee. Cette embarcation est équipée d'un dispositif de levage avec un bras très élevé, ce qui permet de ramener avec soin le carotteur à bord tout en le laissant suspendu librement. Photo: juillet 1986.



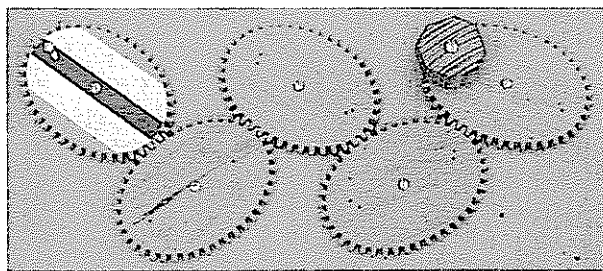


Fig. 3
Modèle en bois, illustrant le principe mécanique permettant d'enrouler le filin de manière régulière sur le tambour. Ce modèle a servi en premier lieu de jouet pour le plus grand plaisir de ses inventeurs et, en second lieu, de preuve matérielle pour convaincre les incroyables.

mentaires n'est possible qu'à bord d'une embarcation assez grande. Une barque à rames ne serait pas assez stable. Comme le montre la fig. 1, le bateau utilisé est une ancienne barque de pontonniers de l'Armée, longue de 9 m, ce qui est justement assez grand. Un bateau de dimensions supérieures serait certes souhaitable, mais il deviendrait alors difficilement remorquable, ce qui réduirait considérablement le choix des lacs accessibles.

Même l'équipement de cette embarcation a son histoire. Une fois le carottage opéré, l'appareil de sondage doit être remonté à bord, suspendu librement au filin de treuillage de sorte que le clapet d'obturation demeure fermé à l'extrémité supérieure du tube de prélèvement. Il faut donc utiliser un bras de grue assez élevé (fig. 2). La profondeur des lacs dont les sédiments sont prélevés n'est pas limitée, si bien que la longueur du filin peut atteindre les 250 m, voire même plus. Un filin

d'une telle longueur doit donc s'enrouler de manière régulière sur son tambour. Il existe certes depuis des décennies déjà plusieurs dispositifs d'enroulement, notamment les enroulements à cames, mais ces solutions prennent beaucoup de place. Nous nous sommes alors donné pour objectif de construire un dispositif pouvant être monté sur un petit appareil de levage. Résultat: nous avons développé un engrenage composé de roues ovales à denture modulaire normale, produisant un mouvement circulaire sinusoïdal, ce qui permet d'enrouler le câble avec un mouvement de va-et-vient certes imparfait, mais utilisable. L'engrenage s'ordonne sur un seul plan (cf. modèle en fig. 3). En dix ans d'exploitation, ce dispositif a largement fait ses preuves. Le constructeur (H. Ambühl), le concepteur du modèle (H. Bühler), le préparateur de la construction (H. Burkhalter) et le mécanicien réalisateur (H. Schächli) ont eu

un grand plaisir à participer au développement de cette invention.

C'est donc grâce à cette somme d'inventions que les prélèvements effectués ont permis de mettre en évidence, outre les connaissances depuis longtemps acquises, de nouveaux faits scientifiques.

La microstructure des jeunes sédiments

Il existe des lacs dans lesquels la sédimentation se déroule de manière idéale, dans lesquels le matériau sédimentaire n'est perturbé ni par des influences externes, ni par l'action turbulente des organismes. Les sédiments qui en proviennent présentent une stratigraphie fine et précise. Les prises de vue que nous avons réalisées sur les sédiments du Greifensee (fig. 4) et du bassin de Weggis-Vitznau dans le Lac des Quatre Cantons (fig. 5) donnent l'impression que les strates sont solides et compactes.

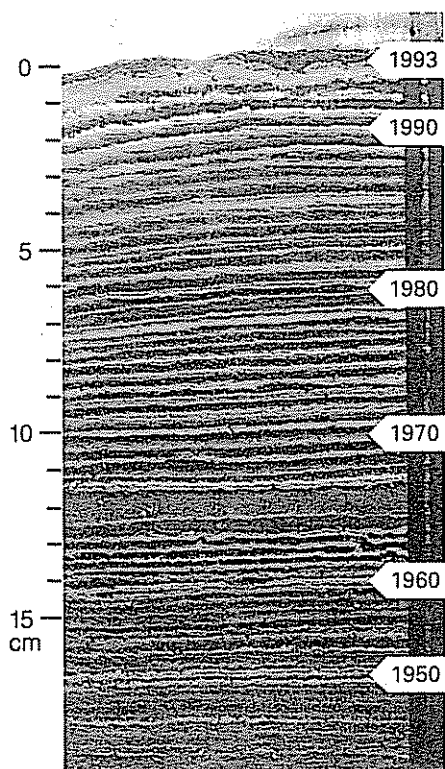
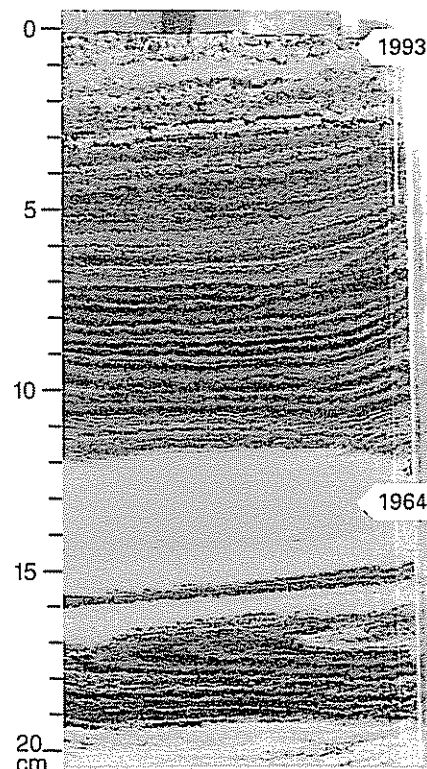


Fig. 4 (à gauche)
Dans un sédiment anoxique, aucune vie ne peut se développer, mis à part les bactéries. Les varves sont par conséquent régulières.
Carotte prélevée dans le Greifensee, le 20 octobre 1993, à l'endroit le plus profond devant l'embouchure du Maur (mensuration 1974, Service des améliorations foncières du canton de Zurich), par 32 m de profondeur. La carotte a été sectionnée longitudinalement. Diamètre total du plan de section: 12 cm. Le cliché n'en montre que 10 cm.

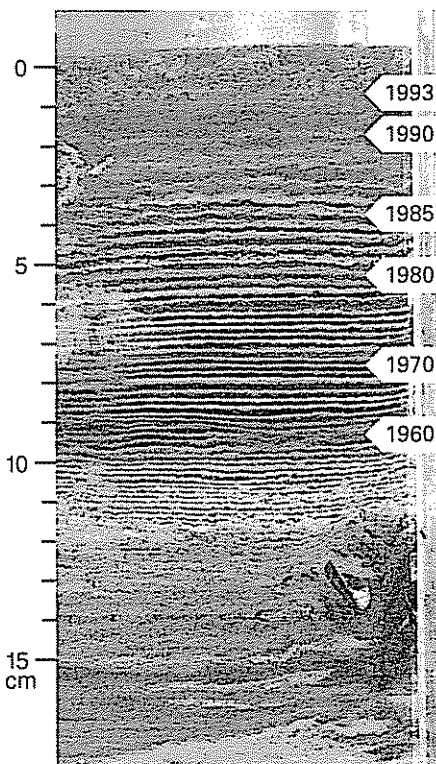
Fig. 5 (à droite)
Lac des Quatre Cantons, bassin de Vitznau-Weggis. Sédiment non perturbé parce qu'anoxique, prélèvement à l'endroit le plus profond (150 m au-dessous du niveau de l'eau). Le lac est entouré de montagnes élevées et très escarpées. Le bassin en question est donc protégé des vents; la circulation hivernale y est faible, voire même souvent inexistante. La stratigraphie correspond à un type de varves qu'on rencontre dans les lacs eutrophes, bien que le Lac des Quatre Cantons soit aujourd'hui oligotrophe. L'épaisse couche claire provient d'un éboulement datant d'août 1994.



En réalité, les varves supérieures sont extrêmement délicates. La moindre oscillation du tube de prélèvement durant la rotation du dispositif de levage pour amener le dispositif à bord met en mouvement l'eau contenue au dessus de la carotte, ce qui suffit pour perturber la structure du matériau sédimentaire qui se transforme alors en eau trouble. La destruction des couches sédimentaires récentes est un phénomène fréquent lorsque l'appareil de sondage et son mode d'utilisation ne sont pas spécialement conçus pour ménager ce matériau particulièrement sensible.

Modification de la sédimentation

Toutes conditions par ailleurs égales, la technique de prélèvement que nous utilisons depuis environ 1974 [5] aurait suffi pour effectuer de nouveaux carotages en 1993. Dans les années 1984 à 1987, plusieurs carottes ont été prélevées dans le Hallwilersee. Elles se distinguaient par leur stratigraphie particulièrement régulière et précise ainsi que par la chromatologie des couches printanières. Afin d'analyser la croissance des sédiments depuis lors, de nouveaux



prélèvements ont été tentés en 1993. Malgré des essais répétés, les varves récentes ont toujours été détruites. Etant donné que les défauts techniques n'étaient pas exclus, la méthode de sondage a été modifiée par étape, mais sans succès. La perturbation des sédiments du Hallwilersee s'est répétée à chaque prélèvement, quel que soit l'emplacement. La méthode perfectionnée a alors été mise à l'épreuve dans le Greifensee, lac dont les sédiments sont intacts. Les carottes obtenues étaient dans un état parfaitement conservé (fig. 4). Un nouveau prélèvement dans le Hallwilersee a de nouveau mis en évidence la perturbation des jeunes varves, laquelle s'est révélée partielle après examen plus approfondi (fig. 6). La surface du sédiment est intacte (fig. 7) et l'eau qui se trouvait au-dessus du sédiment était claire. On peut donc exclure toute perturbation due au procédé de forage. Les causes de la perturbation se situent ailleurs. Du point de vue chronologique, les premières couches perturbées correspondent à l'introduction des mesures d'aération et d'oxygénation interne en 1986 (induction d'air comprimé et d'oxygène). On ne sait pas encore si la sédimentation est perturbée par des influences mécaniques ou plutôt hydrauliques, par exemple par des courants assez forts de source artificielle ou bien par des organismes tels que les larves de *Chaoborus*. De fait, ces larves étaient présentes dans les carottes prélevées en novembre 1993, avec une densité d'environ 10 individus par dm². Leur présence était constatable à l'œil nu. L'assainissement technique des lacs engendre la création d'un milieu oxygène, lequel semble permettre à ces organismes de gagner le fond du lac et de s'y maintenir. On constate la même

Fig. 6
Question encore non résolue: pourquoi la sédimentation est-elle perturbée dans le Hallwilersee?

Prélèvement datant du 3 novembre 1993, à 1 km au sud de l'installation d'aération, par 45 m de fond.

Depuis 1987 environ, les varves annuelles ne sont plus nettes. La stratigraphie est diffuse. Les taches apparaissant en haut à gauche et en bas à droite sont d'origine technique.

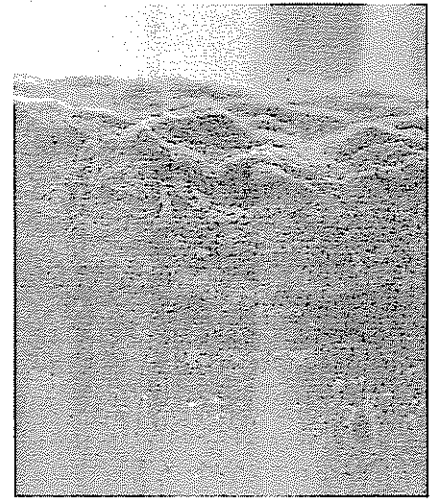


Fig. 7
Voici comment se présente la surface du sédiment dans le Hallwilersee, 3 novembre 1993, carotte présentée en fig. 3. Vue sur la surface de la carotte fraîchement extraite. L'eau se trouvant au-dessus du sédiment est claire et le matériau sédimentaire est intact. Les observateurs ont remarqué les larves de *Chaoborus* simplement parce qu'elles ont émis des bulles de gaz pendant quelques secondes avant de s'enfouir rapidement dans le sédiment.

perturbation du sédiment dans le Hallwilersee, le Sempachersee ainsi que dans le Baldeggersee, tous trois soumis à un traitement d'aération et d'oxygénation. On ignore encore l'impact qu'a la modification de la sédimentation sur le cycle des matières, notamment sur la libération du phosphore sédimentarisé. Ce problème est actuellement à l'étude.

Remerciements

Les prélèvements n'auraient pu être réalisés sans la collaboration méticuleuse de mes collègues R. Illi, H.R. Bürgi et E. Stössel. Les clichés ont été réalisés à partir des négatifs en couleur par le laboratoire de P. Schlup (†).

- [1] Pollinger, U., H. Ambühl, H.R. Bürgi: A new method for processing clay rich unconsolidated sediments for paleoecological investigations. *J. Paleolimnology* 7: 95-101 (1992).
- [2] Ambühl, H.: Technik der Präparation und Darstellung von Sedimentkernen mit grossem Querschnitt. *Schweiz. Z. Hydrol.* 47, 2, 249-256 (1985).
- [3] Züllig, H.: Untersuchungen über die Stratigraphie von Carotinoiden im geschichteten Sediment von 10 Schweizer Seen zur Erkundung früherer Phytoplankton-Entfaltungen. *Schweiz. Z. Hydrol.* 44, 1, 1-98 (1982).
- [4] Ambühl, H., H. Bührer: Transportables Kransystem für Probenentnahmen in beliebigen Booten. *Schweiz. Z. Hydrol.* 47, 241-247 (1985).
- [5] Ambühl, H., H. Bührer: Zur Technik der Entnahme ungestörter Grossproben von Seesediment: ein verbessertes Bohrlot. *Schweiz. Z. Hydrol.* 37, 175-186 (1975).

Observation directe de sites chimiquement actifs à la surface des minéraux



A titre de postdoctorant, Carrick Eggleston travaille dès octobre 1994 au Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. Après quoi, il deviendra professeur assistant au Dept. of Geology and Geophysics, University of Wyoming, Laramie, Wyoming, USA. Le domaine de la microscopie électronique et atomique continuera d'être développé à l'EAWAG sous la houlette de Stefan Hug (cf. p. 26).

Jusqu'à présent, notre connaissance des réactions chimiques se produisant entre les phases solide et liquide des systèmes naturels se limite essentiellement à la description des substances en solution. Le présent exposé traite de leurs sites d'amarrage, c'est-à-dire des sites actifs présents à la surface des solides. Que faut-il entendre par site actif? Combien de sites deviennent-ils actifs pour une réaction donnée? Quel est l'impact global des modifications des conditions environnementales sur les systèmes réactifs hétérogènes? Grâce à la microscopie à sonde laser, certaines surfaces réactives peuvent être observées de manière assez directe.

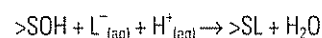
Surface terrestre et interfaces eau/minéral

La surface terrestre est d'environ 5×10^8 km². Elle contient plus de 10^{12} km² de frontières entre l'hydrosphère et le règne minéral. Les réactions chimiques qui se développent sur les interfaces eau/minéral jouent un rôle fondamental pour l'écrasante majorité des processus chimiques naturels. Des processus tels que adsorption/désorption, dissolution/précipitation ou les réactions catalytiques qui se produisent à la frontière entre eau et minéral contrôlent l'évolution chimique des cours d'eau naturels et des matières solides, et ce, aussi bien dans la terre, les eaux souterraines, les lacs, les rivières que dans les océans. La modélisation des effets de rétroaction chimique entre de telles interfaces et les matières au contact desquelles elles entrent revêt donc une grande importance pour de nombreux domaines de recherche en sciences naturelles. La recherche fondamentale s'intéresse toujours plus à l'amélioration de ces modèles et s'interroge quant aux limites de leur validité.

Rôle des sites actifs dans les réactions chimiques

Pour mieux comprendre certains problèmes récurrents dans l'observation des réactions superficielles, nous allons

décrire ici une réaction d'adsorption simplifiée. L'adsorption d'un ligand organique L^- sur une surface minérale peut être modélisée par l'équation stoechiométrique suivante:



$$K_L = \frac{[>SL]}{[>SOH][L^-][H^+]} \quad (1)$$

où $>SOH$ représente une interface, K_L une constante d'équilibre et [...] l'activité elle-même.

La réaction décrite en {1} est purement stoechiométrique, bien que de nombreuses recherches spectroscopiques aient d'ores et déjà démontré l'existence effective de la structure induite par

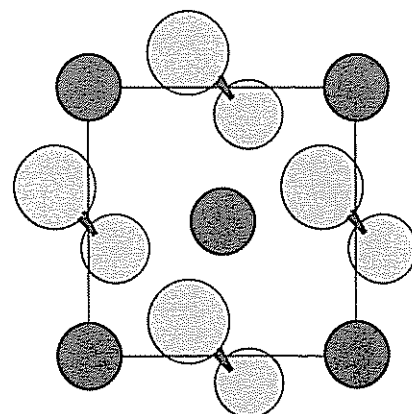


Fig. 1 Modèle d'une cellule unitaire de la surface de pyrite (100).

Les cercles noirs représentent des atomes de fer; les cercles gris représentent des atomes de soufre, disposés en dessus (grands cercles) et en dessous (petits cercles) du plan formé par les atomes Fe.

l'équation {1}. La plupart des techniques spectroscopiques utilisées dans l'étude structurale des complexes superficiels permettent de vérifier la coordination locale, l'environnement magnétique ou les propriétés vibratoires des particules adsorbées. Toutefois, les interfaces >SOH demeurent relativement mal définies du point de vue structural. Cette carence définitionnelle restreint les possibilités de modélisation, car les systèmes naturels sont complexes: les sites en surface ne sont pas tous identiques, même pas ceux qui se trouvent sur le même grain minéral. A cet égard, deux questions sont déterminantes:

- 1) Qu'est-ce qui rend certains sites en surface particulièrement réactifs?
- 2) Comment faire pour prédire le nombre de ces sites?

Par exemple, la dissolution et la précipitation minérale en milieu naturel sont contrôlées par des réactions superficiel-

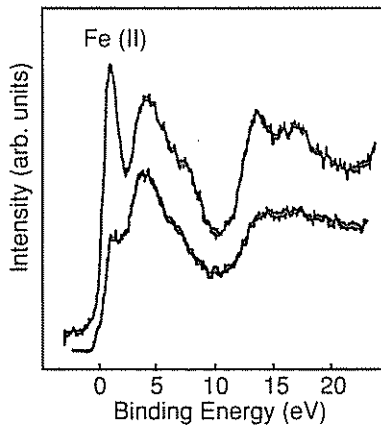


Fig. 2
Reproduit à partir des résultats de Enmaoui et al. 2, ce graphique montre deux spectrogrammes pris aux rayons X, représentant le comportement des électrons de la pyrite.

Les crêtes des spectrogrammes correspondent aux électrons de certaines orbitales définies de la matière solide. La mécanique quantique facilite l'interprétation de tels spectrogrammes. La crête atteinte avec une énergie de liaison de 1 eV correspond à des électrons 3d Fe appartenant à des atomes Fe(II). Entre 2 et 9 eV, ainsi qu'entre 12 et 20 eV, les crêtes plus massives représentent respectivement les électrons 3p et 3s du soufre. Le spectrogramme supérieur correspond à une surface fraîchement exposée. Le spectrogramme inférieur correspond à une surface partiellement oxydée. On remarquera la diminution d'intensité de la crête Fe(II) dans le spectrogramme inférieur.

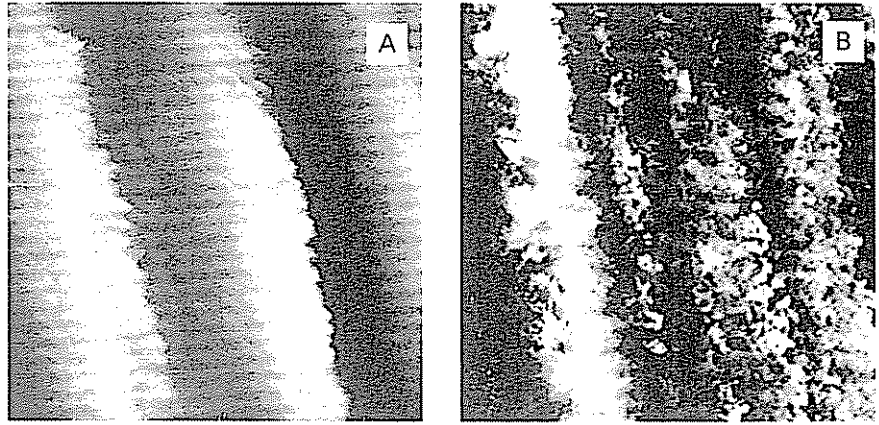


Fig. 3

(A) Prise de vue au microscope à effet tunnel. Il s'agit d'une surface de pyrite fraîchement exposée à l'air libre. Du point de vue technique, le cliché a été réalisé grâce à une électrode de tungstène soumise à une tension de -316 mV et de 1.0 nA. L'objet photographié mesure 150x150 nm. Le relief de la surface est de 1,5 nm, soit 15 Å, ce qui correspond à environ trois couches d'atomes. Deux étages, une couche d'atome à gauche et couches d'atomes à droite traversent presque verticalement le cliché.

(B): Cliché analogue d'une surface de pyrite après oxydation pendant une journée à l'air libre. Les conditions techniques et la grandeur de la prise de vue sont identiques au cliché A, mis à part la tension, qui a été de -40 mV. La surface apparaît corrodée.

les. La vitesse de dissolution R d'un oxyde métallique peut s'exprimer de manière simplifiée:

$$R = k_1[>SOH] + k_H[>SOH_2^+] + k_L[>SL] \quad \{2\}$$

où k_1 , k_H et k_L sont des constantes de vitesse pour trois types de dissolution, à savoir: dissolution indépendante du pH, dissolution favorisée par des protons ou dissolution favorisée par des ligands 1.

Les équations chimiques peuvent être développées pour des systèmes plus compliqués. Si les constantes de vitesse sont connues, la vitesse de dissolution peut être prédite sur la base des équilibres d'adsorption. Par exemple, >SL peut être repris à l'équation {1} pour être introduit dans le troisième terme de l'équation {2}, où cet élément prendra la forme suivante: $K_L[>SOH][L][H^+]$. Chaque terme de l'équation {2} comporte maintenant l'expression pour les sites en surface >SOH. Toutefois, seul

un petit nombre de sites en surface participe effectivement à la réaction de dissolution, soit >SOH_{actif}, sous-ensemble de SOH_{total}.

Réactivité et prévisibilité des sites actifs

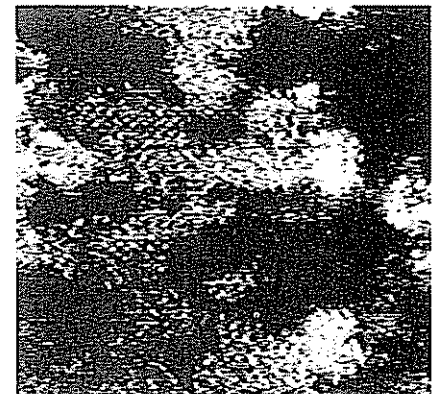
Que signifient les termes «>SOH» et «>SOH_{actif}»? Nous allons essayer d'ici répondre grâce à deux exemples: les sites spécifiques Fe(II) à la surface de la pyrite et les sites d'ancrage à la surface de la calcite.

A) Oxydation superficielle de la pyrite (FeS₂) {001}

La pyrite de fer est le sulfure le plus fréquent sur terre. Son comportement rédox joue un rôle important au niveau des cycles d'électrons et de matières qui se déroulent dans le sédiment, de la dissolution des acides et des réactions photochimiques. Le chapitre suivant

Fig. 4

Cliché pris au microscope à effet tunnel sur une surface de pyrite oxydée pendant une journée (conditions techniques: -40 mV, 1.0 nA). Le cliché mesure 40x40 nm et le relief a une profondeur de 8 Å. Malgré les perturbations, des zones claires apparaissent. Il s'agit de zone non oxydées, dont la périodicité atomique est visible. Les autres zones sont oxydées et apparaissent en foncé. Un petit nombre de zones oxydées apparaît au milieu des zones non oxydées. Les limites entre zones oxydées et non oxydées suivent les axes cristallographiques.



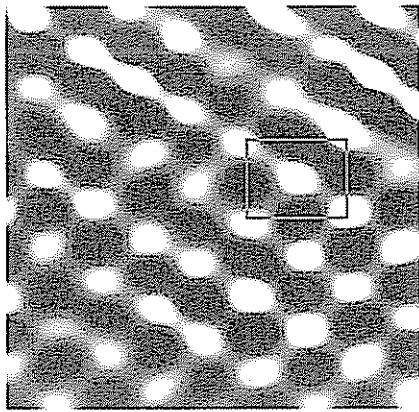


Fig. 5
Cliché pris au microscope à effet tunnel sur une surface de pyrite fraîchement exposée, encore non oxydée. La cellule unitaire dessinée sur le cliché correspond au schéma de la fig. 1. Conformément à la structure atomique, seuls les atomes Fe(II) sont visibles à la surface. La prise de vue mesure 2x2 nm.

explique une expérience très simple effectuée sur une surface de pyrite, exposée pendant un jour à l'oxydation atmosphérique.

Structure de la pyrite: où sont les atomes et les électrons?

La fig. 1 montre l'unité superficielle de pyrite {001}, laquelle comprend un atome de Fe(II) à chaque angle ainsi qu'au centre. Etant donné que le microscope à effet tunnel met plutôt en évidence les structures électroniques que les atomes en soi, nous nous intéresserons à la structure des électrons de la pyrite.

La fig. 2 montre deux spectrogrammes photoélectroniques 2. Le spectrogramme supérieur correspond à une surface de pyrite non oxydée. Des calculs de mécanique quantique et des mesures spectroscopiques spéciales indiquent que la crête atteinte avec une énergie de liaison de 1 eV correspond aux électrons 3d des atomes Fe(II) 3, 4. Ces électrons sont les agents réducteurs les plus puissants qui soient présents à la surface de la pyrite. Le spectrogramme inférieur présenté en fig. 2 a été établi après oxydation partielle de la pyrite 2. La modification la plus importante réside dans l'intensité fortement réduite de la crête atteinte avec environ 1 eV. L'oxydation a réduit le nombre d'électrons 3d dans le Fe(II) présent à la surface de la pyrite. A l'aide d'un microscope à effet tunnel, on peut «visionner» ces électrons 3d, et par

conséquent les atomes de Fe(II) sur la surface, ainsi que leur disparition à mesure que l'oxydation progresse.

Microtopographie

Pris au microscope électronique, le cliché de la fig. 3A présente la surface d'une plaquette de pyrite fraîchement préparée. Elle mesure 0,15 m de côté. La surface est relativement régulière (cf. légendes pour de plus amples détails). Le cliché de la fig. 3B a été établi à un endroit un peu différent, mais la surface visualisée est la même que sur le premier cliché, à la différence qu'elle semble corrodée. Des zones foncées et des zones claires apparaissent. Essayons d'en déterminer l'origine.

En fig. 4, le cliché montre la surface d'une plaquette de pyrite de 0,02 m de côté. Dans les zones claires, on arrive à reconnaître peu à peu la structure atomique de la pyrite. Les gros plans de zones non oxydées (fig. 5) révèlent une structure correspondant à celle d'une plaquette de pyrite fraîchement préparée. Les taches claires correspondent aux atomes Fe(II) (cf. fig. 5 en comparaison avec fig. 1). Des atomes de soufre sont également présents, mais ils sont invisibles au microscope à effet tunnel dont la résolution ne suffit pas dans ces conditions. En fig. 4, certaines zones sont foncées; il s'agit des zones où les électrons de valence du Fe(II) ont disparu à la suite de l'oxydation. Il s'agit des mêmes électrons qui ont disparu des spectrogrammes. On remarquera que les sites oxydés apparaissent le plus souvent dans des taches d'assez grande taille. Cette constatation permet d'induire que l'oxydation n'est pas due à une répartition aléatoire du processus, mais à un processus de nucléation et de croissance. De plus, les bords des taches oxydées sont fréquemment parallèles à certains axes cristallographiques, notamment les axes 110, 100 ainsi que plusieurs autres directions équivalentes (cf. fig. 4 versus fig. 6).

Fe(III) et structure superficielle: réactivité relative selon les sites?

Comme chacun sait, l'oxydation de la pyrite est avant tout redevable au fer

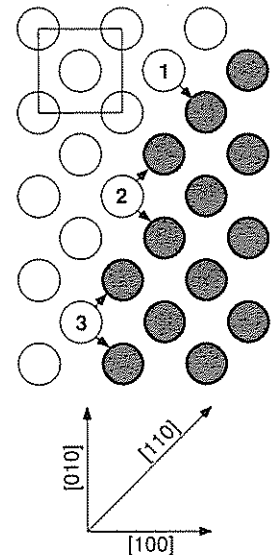


Fig. 6
Ce modèle représente divers sites Fe(II) le long d'une limite entre zone oxydée et zone non oxydée. Les cercles blancs et les cercles noirs représentent respectivement des atomes Fe(II) et Fe(III). Le site 1 n'a qu'un seul Fe(III) comme voisin immédiat. En revanche, les sites 2 et 3 ont 2 atomes oxydés comme voisins immédiats. Par conséquent, les sites 2 et 3 ont une probabilité plus grande d'être oxydés que le site 1. Le modèle comporte en outre une unité cellulaire en haut à gauche, et les axes cristallographiques sont indiqués en bas.

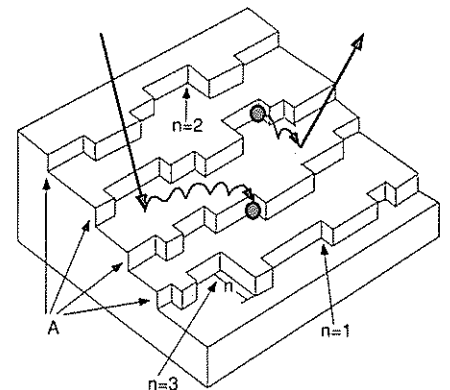


Fig. 7
Modèle d'une surface cristalline avec 4 étages (flèches A). Le long de chaque étage se trouvent des sites d'ancrage de diverses grandeurs, définies par n. La grandeur d'un tel site peut comporter 1, 2, 3 ou plusieurs unités cristallines. Les matières en solution sont susceptibles d'être adsorbées par les sites d'ancrage, de se diffuser à travers la surface et, pendant leur croissance, elles peuvent s'accrocher à cette surface ou s'en séparer et se diffusant à nouveau à travers la surface pour être désorbées. Les distances de diffusion superficielle semblent être très courtes dans le cas des minéraux 6, 7. A la suite des réactions d'adsorption et de désorption, les sites d'ancrage sont déplacés. Ce mouvement entraîne à son tour le déplacement des étages. Le taux de croissance général, c'est-à-dire la dissolution dans le secteur représenté, dépend du nombre de sites d'ancrage, et non pas seulement de la surface totale.

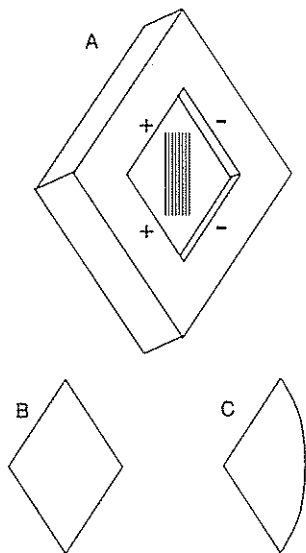


Fig. 8

A) Modèle représentant un cristal de calcite (parallélogramme), avec une dépression au milieu d'une zone plane. Pendant la dissolution, c'est-à-dire pendant la croissance 6, les étages désignés par (+) se déplacent plus rapidement que les étages désignés par (-). Les traits verticaux sont parallèles aux rangées d'atomes visibles en fig. 9.

B) Forme d'une dépression cristalline dans une solution qui se situe bien au-dessous du point de saturation.

C) Forme d'une dépression cristalline sur une surface se rapprochant d'un état saturé en partant d'un état non saturé. Les étages (-) se sont spontanément incurvés, ce qui révèle la formation spontanée de sites d'ancrage.

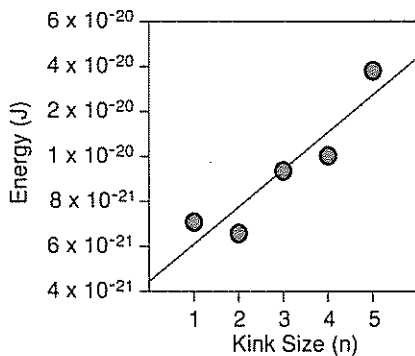


Fig. 10

Le graphique exprime le rapport entre l'énergie et la grandeur n des sites d'ancrage (« n » est défini à la fig. 7).

Les énergies ont été calculées sur la base de données statistiques, grâce à l'équation de Boltzmann $N(n)/N(0) = \exp(-n/kT)$. $N(n)$ représente le nombre de sites d'ancrage de diverses grandeurs n . $N(0)$ est le nombre total de sites d'ancrage potentiels, c'est-à-dire de sites situés le long des étages. Les énergies de formation qui en résultent ne tiennent pas compte de l'énergie nécessaire pour former toute une surface (env. 24 kJ mol^{-1} de cellules unitaires), ni de l'énergie requise pour la formation des étages le long des sites d'ancrage. Ce dernier type d'énergie est apprécié de manière analogue, parce que la formation d'un site instable présuppose la formation d'une partie d'étage.

trivalent Fe(III) qui joue le rôle d'agent oxydant. On peut donc raisonnablement émettre l'hypothèse suivante: plus le nombre de sites Fe(III) se trouvant dans le voisinage immédiat des sites Fe(II) non oxydés est élevé, plus la probabilité globale que les sites Fe(II) soient oxydés est grande. Dans la fig. 6, un site Fe(II) se trouvant à côté d'une limite de réaction et parallèle à l'axe cristallographique 110 n'a qu'un seul atome de fer oxydé dans son voisinage immédiat. En revanche, les atomes non oxydés qui se trouvent dans un site instable (site 2) ou le long d'une limite de réaction orientée selon l'axe cristallographique 100 (site 3) ont chacun deux atomes Fe(III) comme voisins immédiats. De ce fait, on suppose que les sites 2 et 3 représentés à la fig. 6 seront plus rapidement oxydés que le site 1. Si cette hypothèse devait se révéler exacte, la surface devrait être enrichie de sites similaires au site 1. On peut également exprimer cette déduction d'une autre manière: il faudrait pouvoir observer de nombreuses limites de réaction parallèles à l'axe 110 ou orientées dans des directions équivalentes. Cette déduction se vérifie effectivement (cf. fig. 4), mais beaucoup de sites tels que les sites 2 et 3 de la fig. 6 sont également présents. En conclusion, il n'y a pas de grande différence au niveau de la réactivité des différents types de site présentés à la fig. 6, même si les sites du type 1 sont vraisemblablement moins réactifs que les sites des types 2 et 3.

On pourrait compliquer l'interprétation à loisir. Par exemple, seule la première oxydation superficielle a été envisagée jusqu'ici. L'oxydation à long terme se compose vraisemblablement de plusieurs mécanismes fonctionnant en parallèle. L'oxydation directe d'atomes superficiels Fe(II), l'oxydation par des atomes Fe(III) adsorbés et même la conduction d'électrons à travers les minces couches d'oxydes de Fe(III) sont des processus qui peuvent avoir lieu simultanément. Il est possible d'imaginer que divers mécanismes soient en mesure de contrôler la vitesse de réaction pendant le processus d'oxydation. Par ailleurs, la discussion n'a pas tenu

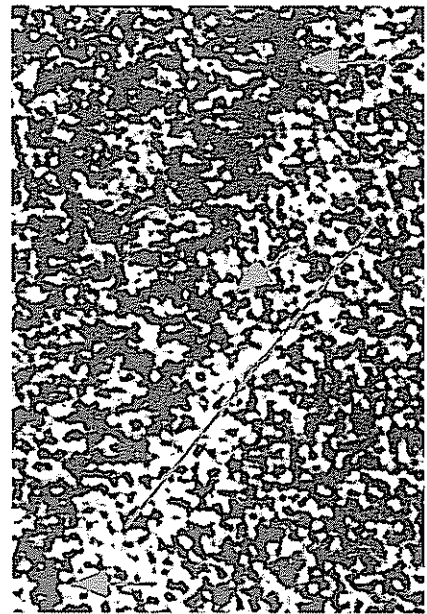


Fig. 9

Prise de vue au microscope à force atomique (AFM). Le cliché montre une surface de calcite recouverte d'eau, la réaction de solution étant en état d'équilibre (objet d'étude isolé de l'air ambiant).

A la différence de la microscopie à balayage électronique, la microscopie AFM produit une image grâce aux forces atomiques et non grâce à la conduction et la transmission d'électrons. Il s'agit essentiellement de forces électrostatiques 9 se situant autour de 10^{-10} Newton. Etant donné ces conditions, les vibrations dues aux conditions environnementales constituent la majeure partie des parasites. La prise de vue mesure $10 \times 15 \text{ nm}$. Les rangées d'atomes sont reconnaissables. Un étage traverse le cliché de l'angle gauche inférieur à l'angle droit supérieur. La direction escomptée de l'étage est dessinée. On reconnaît les sites d'ancrage, qui forment une partie de l'étage dont le tracé est parallèle aux rangées d'atomes (et non pas en diagonale). Certains d'entre eux sont indiqués par des flèches. Sur un bon nombre de clichés analogues, il a même été possible de les dénombrer.

compte jusqu'ici du soufre. Fe(III) est également un important agent oxydant pour le soufre. Une meilleure description des sites réactifs Fe permettrait également d'améliorer la compréhension et la modélisation de l'oxydation du soufre. Mais le présent article a seulement pour but de montrer l'avantage des observations faites au microscope à effet tunnel: elles permettent de s'interroger sur la réactivité relative de divers sites en surface. Grâce à la mécanique quantique, on peut analyser par exemple des sites en surface potentiellement importants dans le but de déterminer les probabilités relatives au transfert des électrons. De tels résultats permettraient d'établir des rapports di-

rects entre le microcosme des atomes, le macrocosme des vitesses d'oxydation, les expériences et, en dernier ressort, le comportement de la pyrite dans les systèmes naturels.

B) Sites d'ancrage actifs dans la dissolution du CaCO₃

Ce deuxième exemple porte sur les sites actifs qui participent à la dissolution et à la précipitation de la calcite. Les équilibres et la cinétique des interactions entre phase soluble et phase solide de la calcite jouent un rôle capital dans divers domaines, à savoir: le cycle global du carbone, la qualité locale de l'eau, l'utilisation de la calcite pour déterminer les conditions paléoclimatiques et la fonction des carbonates dans l'adsorption de métaux-traces en solution. Quels sont les sites participant à la dissolution et à la précipitation de la calcite et comment prévoir leur nombre?

Pour modéliser la cristallisation et la décristallisation, on recourt aujourd'hui le plus souvent au modèle de Burton-Cabrera-Franck (modèle BCF). Ce modèle reprend les équilibres d'adsorption et de désorption, d'où il résulte un peuplement de particules adsorbées en état d'équilibre. La mobilité dont ces particules jouissent à la surface d'un minéral leur permet de réagir avec des sites d'ancrage avec lesquels elles peuvent se lier ou se séparer (cf. fig. 7). On a pu démontrer que ces

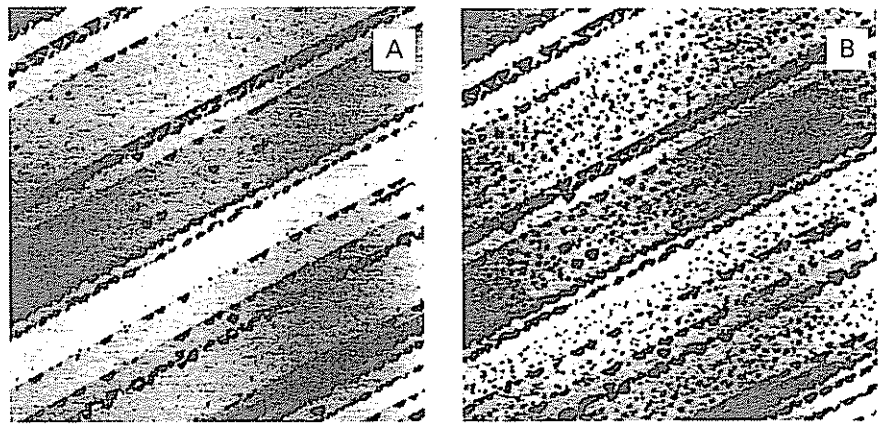


Fig. 11
Ces deux clichés ont été pris au microscope à force atomique et représentent des microtopographies de 8x8 nm. La profondeur du relief est de 4 nm.
A: surface de calcite après exposition à l'air libre durant 3,5 heures. De nombreuses dépressions sont apparues, surtout le long des étages.
B: Après une exposition de 6 heures à l'air libre, des dépressions sont également apparues sur les terrasses séparant chaque étage.

sites d'ancrage sont, pour la plupart, les sites actifs dont nous avons parlé dans l'introduction 5. Notre compréhension du terme >SOH_{actif} serait meilleure si nous pouvions prédire le nombre de sites d'ancrage en fonction des diverses conditions.

Des microphotographies prises *in situ* pendant la dissolution et la cristallisation de la calcite 6 ont montré que les étages de dissolution et de cristallisation progressent et reculent effectivement comme le démontre le modèle BCF. Fait intéressant, ces étages se déplacent sur la surface de la calcite selon des axes cristallographiques différents et à des vitesses différentes. La fig. 8 illustre les différences de vitesse des étages de réaction. Ces différences permettent d'induire que certains sites d'ancrage sont, soit plus réactifs, soit en nombre plus élevé que d'autres. De plus, on a observé que les dépressions dues à la dissolution de la calcite passent spontanément de la forme indiquée en fig. 8b à la forme indiquée en fig. 8c dès que la réaction de dissolution atteint son équilibre. Cette constatation laisse supposer que les sites d'ancrage sont susceptibles de se former beaucoup plus facilement le long des étages (-) que des étages (+). Voyons maintenant quelle est l'énergie de liaison dont disposent les sites d'ancrage des deux étages.

Energie de liaison des sites d'ancrage

Grâce au microscope à force atomique (AFM), il est possible d'observer les

étages *in situ*. La surface observée est recouverte d'eau afin d'obtenir un état d'équilibre. Les prises de vues ainsi obtenues sont comparables à la fig. 9. La structure de la calcite peut à peine être discernée. L'étage ne correspond plus à sa direction nominale. Il suit une courbe et contient un certain nombre de sites d'ancrage. Selon une première estimation, l'énergie de liaison d'un site instable peut être calculée sur la base de la distance moyenne mesurable entre sites d'ancrage, x₀:

$$E = kT \ln [(2x_0/a) - 2]$$

où a représente la constante cristallographique de la direction de l'étage, tandis que k et T ont leur signification habituelle 8.

Le x₀ a été mesuré sur les clichés, ce qui a permis de calculer les énergies des sites d'ancrage. L'énergie de liaison des sites d'ancrage des étages (+) dépasserait les 8 kJ mol⁻¹, alors qu'elle se situe autour de 2 kJ mol⁻¹ le long des étages (-). Un autre traitement statistique des sites d'ancrage le long des étages (-) a permis d'évaluer des énergies de liaison dépassant plus de 3 kJ mol⁻¹ selon la taille des ancrages 9 (fig. 10). Ainsi, deux modèles montrent que les énergies de liaison des ancrages sur la calcite sont très petites dans l'eau. Elles sont vraisemblablement inférieures à 10 kJ mol⁻¹. Pour des raisons statistiques, ces chiffres doivent être considérés à titre d'estimation. En effet, ils ne se

Suite à la page 19

Peter Reichert
Concepts underlying a Computer Program for Identification and Simulation of Aquatic Systems
 1994, ISBN 3-906484-08-4
 Publication de l'EAWAG n° 7

Peter Baccini et Barbara Gampfer
Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft
 Endlager-Qualität am Beispiel Kehrichtschlacke
 1994, Fr. 52.70, ISBN 3-7281-2108-8
 Editeur: vdf Hochschulverlag AG an der ETH
 Distribution: Wirtschaft und Handel Verlags AG,
 Case postale 566, CH-6314 Unterägeri
 Tél. 042/72 10 26, Fax 042/72 13 33

Hansruedi Siegrist

Élimination des substances nutritives dans les installations d'activation des boues

La CE entend contribuer de manière accrue à la protection de la Mer du Nord en renforçant l'élimination de deux substances eutrophisantes, à savoir le phosphore et l'azote. En Suisse, les STEP sont en grande partie équipées pour la nitrification et la précipitation chimique des phosphates. Pour des motifs d'exploitation autant que pour des raisons énergétiques, ces stations peuvent être sans autre complétées avec un étage de dénitrification lors de prochaines rénovations. Dans certains cas, cet étage supplémentaire ne nécessite même pas de nouveau bassin. L'introduction de la dénitrification fournit en même temps l'occasion d'étudier la question de l'élimination du phosphore combinée avec une précipitation résiduelle, et ce, afin d'économiser le précipitant et de réduire la quantité de boues d'épuration.

Introduction

L'eutrophisation des eaux côtières de la Mer du Nord est à l'origine des directives européennes du 21 mai 1991. En Suisse, les STEP d'une certaine dimension devront s'y conformer et réduire

par conséquent la charge d'azote à une valeur limite définie ou la réduire de 70 à 80%. Pour parvenir à éliminer l'azote, il convient d'ajouter un étage de dénitrification aux installations actuellement équipées d'un étage de nitri-

fication. En outre, un étage préalable de dénitrification restreinte permettra également à l'avenir aux STEP de petite et de moyenne dimension d'améliorer les propriétés des boues d'épuration (réduction des boues foisonnantes et des boues flottantes) ainsi que de réduire l'énergie consommée pour l'aération des boues.

En Suisse, rares sont les STEP communales qui fonctionnent avec un étage spécifiquement conçu pour la dénitrification. Étant donné le manque d'expérience, le dimensionnement des étages préalables de dénitrification est un problème délicat.

Par ailleurs, l'introduction d'une dénitrification préalable durant toute l'année devrait être combinée avec un procédé biologique pour remplacer partiellement la précipitation chimique des phosphates, et ce, afin de réduire l'usage de précipitants et la quantité des boues d'épuration.

Si une STEP est équipée d'une filtration subséquente, l'adjonction d'un composé organique facilement dégradable, comme du méthanol par exemple, permet de dénitrifier une partie du nitrate retenu dans le filtre. Toutefois, ce procédé empêcherait toute élimination biologique du phosphore durant la phase d'activation des boues. Il faut en effet que la dénitrification fonction-

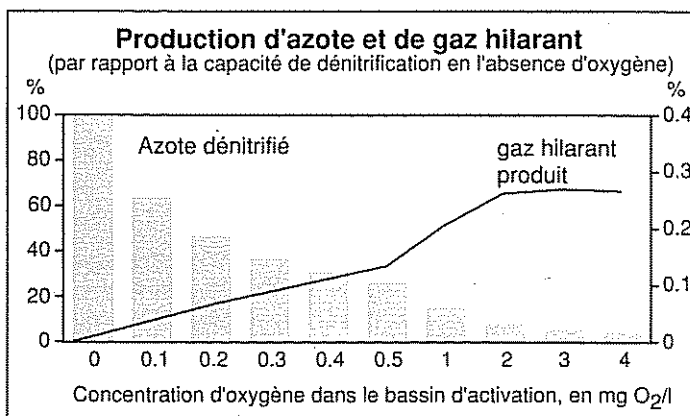
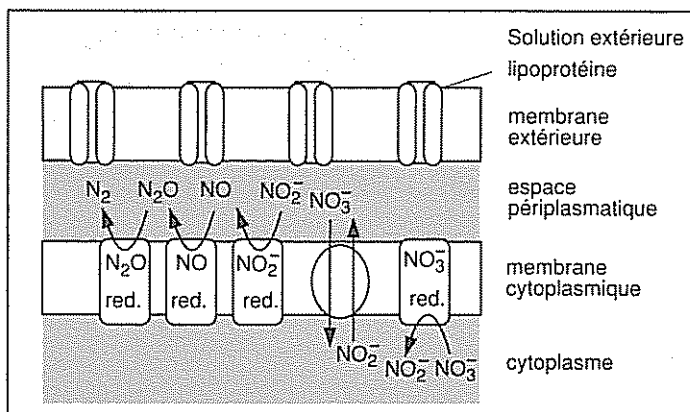


Fig. 1

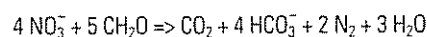
En haut: Les enzymes contrôlant la chaîne respiratoire de la dénitrification sont localisées dans la membrane cytoplasmique dans le cas des bactéries gram négatif. La réductase du nitrate a son site actif sur la paroi intérieure de la membrane. Le nitrate est transporté à travers la membrane cytoplasmique grâce à un système d'échange avec le nitrite. Les sites actifs pour les réductases du nitrite, du NO et du N₂O se trouvent sur la paroi extérieure de la membrane cytoplasmique, dans l'espace périplasmique [3].

En bas: Lorsque la concentration d'oxygène est basse, la réductase du gaz hilarant (N₂O) est plus fortement inhibée que la réductase du nitrite et celle du nitrate. Une oxygénation insuffisante provoque donc une augmentation des émissions de gaz hilarant (calculs effectués avec un modèle calibré sur base expérimentale [4]).

ne bien et que la teneur en nitrate soit basse pour que le phosphore puisse être éliminé biologiquement.

Élimination de l'azote par le biais de la dénitrification hétérotrophe

La dénitrification est un processus durant lequel des bactéries hétérotrophes se multiplient tout en dégradant les composés organiques (CH_2O) et en réduisant en plusieurs étapes le nitrate au stade d'azote moléculaire (fig. 1, en haut):



La dénitrification permet de récupérer 50% de la capacité tampon (HCO_3^-) nécessaire pour la nitrification, ce qui maintient le pH à un niveau stable pour autant que la teneur en bicarbonate soit moindre. Environ 70% des bactéries hétérotrophes qui se développent grâce à l'oxygène peuvent réduire le nitrate en conditions anoxiques, c'est-à-dire sans oxygène moléculaire.

Par conséquent, le rendement de la dénitrification et de l'élimination biologique du phosphore dépend dans une très large mesure des composés organiques facilement dégradables qui se trouvent en solution dans les eaux usées parvenant à la STEP. Or, les eaux usées se préoxydent durant leur transport par le réseau des canalisations; de plus, elles sont fortement diluées par l'afflux d'eaux parasites (eaux pluviales, eaux claires), si bien que les eaux usées des communes suisses se distinguent par une faible concentration en substances organiques facilement dégradables. Les connaissances acquises à l'étranger ne peuvent donc être directement appliquées ici. Siegrist et Gujer [1] ont décrit un modèle stationnaire permettant de dimensionner l'étage de dénitrification en fonction de la composition des eaux usées, de l'apport d'oxygène, du schéma d'épuration et de la température. Ce modèle est en cours d'examen dans deux stations, celle de Neugut à Dubendorf et celle de Zurich-Werdhölzli. Simultanément, le comportement dynamique de la nitrification/dénitrifica-

tion est suivi en temps réel et comparé avec le comportement simulé grâce aux modèles mathématiques.

Les premiers essais ont été effectués dans les STEP de Zurich-Werdhölzli et de Zurich-Glatt, avec des eaux usées communales correspondant à la moyenne typique suisse (rapport DBO/N env. 4). Malgré un apport considérable d'oxygène dans la zone de dénitrification, de l'ordre de 6 à 12 g O_2 par m^3 d'eaux usées, une part de 30% du volume de dénitrification suffit pour éliminer 60 à 70% de l'azote [2]. Ce rendement est calculé sur la base de la charge en azote présente dans l'affluent, compte tenu également de l'azote incorporé dans la biomasse. Des rendements encore plus élevés peuvent être atteints grâce à des mesures supplémentaires, par exemple en diminuant l'apport d'oxygène en provenance tant de l'affluent que des boues recirculées, en adaptant l'aération par rapport aux besoins de la nitrification, en diminuant les capacités des bassins de décantation ou en ajoutant éventuellement un substrat facilement dégradable.

D'aucuns ont craint que la dénitrification n'engendre de fortes émissions de gaz hilarant: ces réserves se sont révélées infondées. Les plus fortes émissions de gaz hilarant se produisent lorsque les états rédox ne sont pas clairement définis, c'est-à-dire quand l'apport en oxygène est insuffisant. Une telle situation se produit par exemple dans la zone d'entrée de l'affluent dans les installations d'activation des boues dans lesquelles seule la nitrification est possible. La réductase du gaz hilarant est bien plus inhibée par des petites concentrations d'oxygène que la réductase du nitrate et du nitrite, ce qui peut conduire à une accumulation de gaz hilarant lorsque la concentration d'oxygène est basse. En revanche, lorsque les zones de dénitrification sont bien formées, les émissions de gaz hilarant se situent en dessous de 0,1% de la charge d'azote dénitrifié (fig. 1, en bas).

Technique de la dénitrification

L'élimination de l'azote durant l'activation des boues peut être réalisée

essentiellement par deux types de procédé [5]:

- la nitrification et la dénitrification ont lieu dans des bassins séparés. La dénitrification préalable et la dénitrification en cascade sont deux exemples illustrant ce premier type de procédé.
- La nitrification et la dénitrification ont lieu dans le même bassin. La subdivision est alors soit spatiale, soit temporelle. A titre d'exemple, on mentionnera la dénitrification simultanée et intermittente, de même que la dénitrification alternante, et le réacteur à fonctionnement séquentiel, ce dernier procédé étant utilisé dans les stations à un seul bassin avec retenue.

Dans le cas de la dénitrification accouplée, la partie antérieure du bassin d'activation n'est pas aérée. Les boues activées sont maintenues en suspension grâce à un dispositif de brassage. Grâce aux boues recirculées, le nitrate parvient dans la partie anoxique du bassin. La dénitrification peut encore être améliorée grâce à une recirculation interne des boues de l'extrémité aérobie du bassin à son extrémité anoxique; le bassin de décantation secondaire est ainsi ménagé du point de vue hydraulique. Lorsque la situation le permet, la dénitrification accouplée s'intègre relativement facilement dans les installations de nitrification déjà existantes.

Dans le cas de la dénitrification en cascade, le bassin se subdivise en une succession de zones anoxiques et de zones aérobies. Une recirculation interne des boues n'est pas nécessaire, étant donné que le nitrate provient toujours de la zone de nitrification précédente. L'affluent a avantage à être réparti uniformément sur les zones de dénitrification.

Dans le cas de la dénitrification simultanée, la nitrification et la dénitrification se produisent de manière simultanée dans un bassin subdivisé en zones différentes (installations en carrousel). Dans le cas de la dénitrification intermittente, les deux réactions sont séparées dans le temps, mais ont lieu dans le même réacteur.

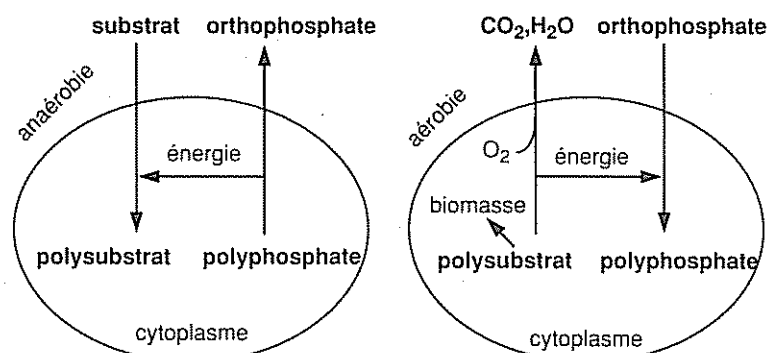


Fig. 2
Représentation schématique des processus anaérobie et aérobie qui se déroulent dans les bactéries OAP (organisme accumulateur de phosphore).

Dans le cas de la dénitrification alternante, la dénitrification et la nitrification se succèdent alternativement dans deux bassins communicants (il s'agit du procédé Bio-Denitro). Les boues sont amenées dans le bassin non aéré, tandis que l'évacuation des boues se fait toujours à partir du bassin aéré. Pour éviter que des eaux aérobie et ammoniacales ne s'écoulent indûment dans le bassin de décantation secondaire, une phase intermédiaire d'aération est enclenchée dans les deux bassins juste avant l'inversion.

Dans le cas du réacteur à fonctionnement séquentiel, les eaux usées sont traitées par lots; chacun d'eux subit successivement la dénitrification, la nitrification, puis la décantation. Une fois le bassin vidé, le cycle recommence. Ce procédé convient pour les STEP dont le bassin collecteur est de petite envergure et le réseau collecteur séparatif faible d'apport d'eaux parasites.

Modélisation simplifiée de l'élimination biologique du phosphore

A l'heure actuelle, les mécanismes microbiologiques contrôlant l'accumulation des polyphosphates sont encore mal connus. Le modèle admis par les chercheurs pour les boues activées [6, 7] (fig. 2) a pu être récemment démontré en culture pure par Ubukata et Takii. La démonstration n'est valide que pour une seule bactérie se développant sur les acides aminés [8]. La microbiologie et les sciences de l'ingénierie doivent collaborer encore plus étroitement afin de décrire les mécanismes qui prévalent dans les cultures mixtes et établir un modèle prédictif valable.

Le modèle postulé par les ingénieurs chimistes admet l'existence d'un organisme accumulateur de phosphore (OAP). Cet organisme doit connaître deux états rédox différents afin de pouvoir accomplir son activité (fig. 2):

- En situation anaérobie, sans nitrate, le polyphosphate emmagasiné dans la cellule est libéré de manière anaérobie et est éliminé sous forme d'orthophosphate. L'énergie émise lors de cette réaction est biochimiquement utilisable: elle sert à la survie de la cellule et à l'absorption d'un substrat facilement dégradé. Etant donné que la bactérie en question ne peut mettre en valeur ce substrat en condition anaérobie, elle stocke ces molécules en longues chaînes, tels les acides polyhydrocarboxyliques.
- En condition aérobie, et partiellement aussi en situation anoxique, le substrat stocké en condition anaérobie sert à couvrir les besoins énergétiques de la cellule et à en alimenter la croissance. Parallèlement, une partie de l'énergie ainsi libérée lors de la respiration de la cellule sert au stockage du polyphosphate.

Telle qu'elle est postulée, la bactérie en question doit nécessairement pouvoir respirer et utiliser un substrat stocké en conditions anaérobies pour pouvoir se développer. Les boues activées doivent par conséquent traverser plusieurs fois le cycle anaérobie/anoxique/aérobie. La vitesse de croissance est moins grande que celle des autres bactéries hétérotrophes. L'avantage offert par les OAP réside dans le fait qu'ils peuvent stocker un substrat dans des conditions qui empêchent toute croissance pour les autres bactéries. Ces dernières ne peuvent en outre mettre en valeur efficace-

ment le substrat absorbé que si elles trouvent un récepteur d'électrons (oxygène ou nitrate), car elles ne sont pas en mesure de stocker le substrat.

Dans les cultures mixtes en milieu anaérobie, on peut observer un rapport étroit entre la disparition du DCO dissous et l'augmentation de l'orthophosphate dans l'eau. Les bactéries n'absorbent pas toutes les substances à la même vitesse. Les substrats plus efficacement assimilables sont les acides de dimension moléculaire modeste, tel l'acide acétique, l'acide propionique ou l'acide butyrique. Ces substances sont très facilement dégradables en conditions aérobies ou anoxiques. Mais en Suisse, leur concentration est rarement élevée dans l'affluent des STEP.

Dans des cas exceptionnels, notamment lorsque les eaux usées restent longtemps dans les canalisations ou dans le bassin de décantation primaire, la fermentation peut transformer une bonne partie de la DCO en acides à courte chaîne, lesquels sont disponibles pour la resolubilisation du phosphore. La proportion des substances facilement dégradables pourrait également être augmentée grâce à des acides gras volatils provenant d'une installation d'acidification des boues d'épuration. Si tel n'est pas le cas, il faut alors aménager une phase anaérobie suffisante pour que le substrat puisse être produit in situ par la fermentation des substances particulières.

En ce qui concerne l'élimination biologique du phosphore, les boues activées doivent être exposées alternativement à des conditions aérobies et à des conditions anaérobies (fig. 3). Lorsque le substrat facilement dégradé est présent en concentrations élevées, il se passe deux réactions dans le bassin anaérobie: d'une part, le nitrate arrivant dans le bassin par le biais de la recirculation des boues est dénitrifié et, d'autre part, le phosphate est relâché (resolubilisé) par les bactéries qui l'avaient accumulé. A l'heure actuelle, il est difficile de définir avec précision dans quelle mesure la fixation et la resolubilisation du phosphate peuvent avoir lieu simultanément.

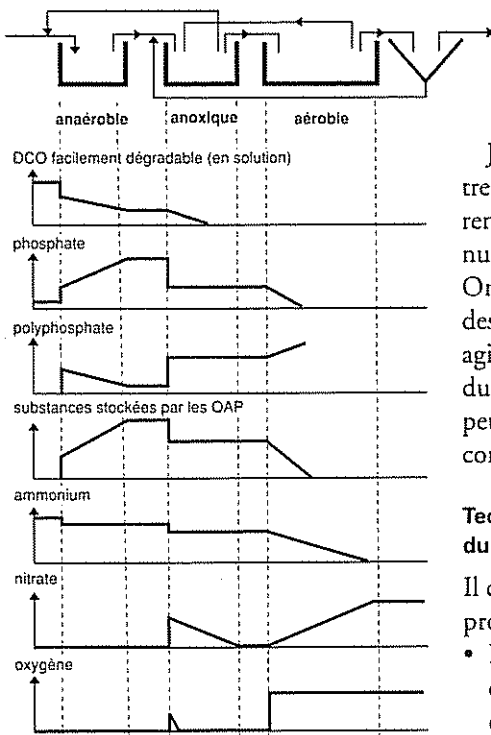


Fig. 3
Evolution de la concentration de diverses substances dans une installation d'activation des boues avec élimination biologique du phosphore (procédé UCT). Les courbes sont qualitatives et les variations brusques apparaissant avant le bassin anaérobie et le bassin anoxique laissent supposer que les courants de recirculation ont un effet de brassage.
Anaérobie = sans O_2 , sans NO_3
anoxique = sans O_2 , avec NO_3

Le rôle du nitrate demeure insuffisamment connu et nécessite encore un certain effort du côté de la recherche. Des essais ont montré qu'un environnement anoxique peut inhiber la resolubilisation du phosphate. Si le substrat n'est pas présent en quantité suffisante, la première réaction à se produire est la dénitrification du nitrate; c'est seulement à la suite de cette réaction que le phosphate pourra être resolubilisé. Par conséquent, toute STEP équipée d'un étage d'élimination biologique du phosphore doit également disposer d'un étage de dénitrification fonctionnant avec efficacité.

Appeldorn [9] a observé que l'oxyde d'azote (NO) inhibe l'élimination biologique du phosphore lorsque la concentration de NO dépasse $20 \mu M$. Mais ce phénomène ne pose pratiquement pas de problème pour les stations exploitées 24 h sur 24, car on a mesuré une concentration de NO environ 1000 fois plus petite dans la dénitrification accouplée d'une telle station [10].

Jusqu'à présent, on n'a pas pu démontrer de manière convaincante que le rendement de la dénitrification diminue à cause de la fixation du substrat. On peut donc supposer qu'une partie des bactéries accumulant le phosphore agissent comme dénitrifiants sur la base du substrat stocké, si bien qu'elles peuvent déjà absorber du phosphore en conditions anoxiques.

Technique de l'élimination biologique du phosphore

Il convient de distinguer deux types de procédé:

- Procédé de resolubilisation dans le courant principal: la resolubilisation du phosphate a lieu dans un bassin anaérobie précédant l'étage de dénitrification/nitrification, dans le courant principal des eaux à épurer. Le phosphore est éliminé sous forme de polyphosphate avec les boues en excès.
- Procédé de resolubilisation dans le courant secondaire: une partie des boues recyclées est amenée dans un bassin séparé dans lequel le polyphosphate est solubilisé en condition anaérobie, grâce à une adjonction d'eaux usées préalablement décantrées. Il en résulte une concentration relativement élevée de phosphate dissous. Il est alors possible, après évacuation et recyclage des boues activées pauvres en polyphosphate, de précipiter ce phosphate avec de la chaux ou du fer (procédé Phostrip). Maurer et Gujer [11] décrivent un modèle stationnaire qui permet de calculer le rendement de l'élimination biologique du phosphore en fonction de la composition des eaux usées, de l'apport en oxygène, du schéma d'épuration et de la température. Ce modèle est en cours d'examen à la STEP de Neugur à Dübendorf et dans une installation de laboratoire. Le groupe de modélisation arithmétique de l'Association internationale pour la qualité de l'eau (IAWQ) a développé un modèle permettant de décrire également l'élimination biologique du phosphore [12]. L'adéquation de ce modèle pour les eaux usées communaux suisses fait

également l'objet d'une expertise à la station de Neugur à Dübendorf ainsi qu'en laboratoire.

En ce qui concerne le procédé de resolubilisation dans le courant principal, il existe un grand nombre de diagrammes d'écoulement dans la littérature scientifique – avant tout pour des raisons juridiques relatives aux brevets d'invention. A titre d'exemple, la fig. 3 montre les diagrammes de concentration de diverses substances dans le modèle développé par l'Université de Cape Town (procédé UCT). Les boues recyclées sont d'abord amenées dans une zone anoxique. Une recirculation supplémentaire ramène les boues pauvres en nitrate sur l'affluent d'eaux usées; ces boues parviennent ainsi dans le bassin anaérobie et le phosphore biologiquement emmagasiné peut être resolubilisé sans être dérangé par le nitrate. Une recirculation interne entre les zones aérobie et anoxique permet d'améliorer le rendement de la dénitrification.

Etant donné le rapport de dilution élevé des eaux usées en Suisse, les valeurs limites imposées par l'ordonnance générale sur la protection des eaux concernant la teneur en phosphate dans les eaux épurées ne peuvent pratiquement pas être respectées de manière stable si on recourt à l'élimination biologique du phosphate. Il convient donc d'aménager un étage de précipitation résiduelle avec du fer ou des sels d'aluminium comme précipitants. Le précipitant ne doit toutefois être introduit dans la partie postérieure du bassin aérobie qu'après la fin de la fixation du phosphate. De plus, le dosage devrait être surveillé par le biais d'une mesure en temps réel de la concentration en orthophosphate dans l'effluent du bassin d'activation des boues. Si des sels de fer ou d'aluminium sont utilisés comme précipitants, le dosage devra être aussi effectué dans l'effluent du bassin d'activation des boues. Si la station est équipée d'une floculation sur filtre, la précipitation du phosphore résiduel permettrait de décharger l'activation des boues de toute boue de précipitation.

L'élimination biologique du phosphore diminue visiblement le volume des boues de précipitation. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que l'intégration d'un étage d'élimination biologique du phosphore dans une station où la dénitrification s'effectue correctement ne nécessite pas une grande augmentation des volumes de travail des bassins. Il suffirait d'agrandir le volume de bassin non aéré aux dépens du volume de bassin aéré.

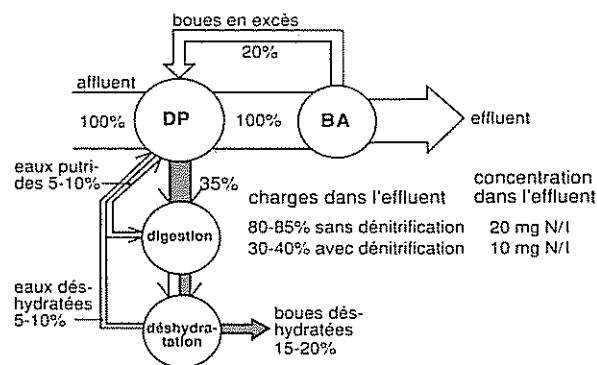
Elimination des substances nutritives et traitement des boues

Pendant la phase de stabilisation, c'est-à-dire de digestion des boues d'épuration, l'azote lié aux protéines est libéré sous forme d'ammonium avec, pour parallèle stoechiométrique, la formation d'une quantité équivalente de bicarbonate. Lorsque les boues digérées sont déshydratées, la charge d'ammonium remise dans le circuit se situe autour de 15 à 20% de la charge initiale (fig. 4).

Lorsqu'une station est équipée pour l'élimination biologique du phosphore, il n'est pas possible d'épaissir en une seule opération les boues primaires et les boues secondaires. En effet, les conditions anaérobies qui règnent dans le bassin de décantation et dans l'épaisseur primaire amènerait le phosphore stocké biologiquement à se resolubiliser en grande partie, avec pour effet de recharger les eaux à épurer. Les boues en excès doivent par conséquent être séparées, puis immédiatement pré-déshydratées. Si elles sont digérées en commun avec les boues primaires, une partie du phosphate sera resolubilisé dans le digesteur. Le polyphosphate stocké dans la cellule est chargé négativement et stabilisé essentiellement grâce aux cations de magnésium et de potassium. Ces cations sont également libérés en même temps que la resolubilisation du phosphate.

C'est la raison pour laquelle environ 30% du phosphate solubilisé est déjà précipité sous forme de phosphate ammoniacomagnésien ($MgNH_4PO_4$)

Fig. 4
Diagramme des charges d'azote dans une STEP équipée d'un étage de déshydratation des boues.
DP = décantation primaire;
BA = bassin d'activation



dans le digesteur, alors que 40 à 50% sont liés aux surfaces de silicate et d'oxydes métalliques [13]. Si aucun des sels de fer ou d'aluminium produits par la précipitation du phosphore ne subsiste, 20 à 30% du phosphate libéré reste en solution dans l'eau contenue dans le digesteur. Si on admet que, durant l'activation, environ 50% du phosphore est lié sous forme de polyphosphate, cela signifierait une recharge de 10 à 15% des eaux à épurer.

Se produisant en même temps que la précipitation du carbonate de chaux, la précipitation de $MgNH_4PO_4$ peut donner lieu à un sérieux encrassement des conduites d'eaux putrides après le dégagement des gaz de digestion – celui-ci entraîne une perte de pression partielle du CO_2 et provoque une augmentation du pH [14]. La question de savoir si un traitement magnétique de l'eau putride est susceptible d'empêcher l'encrassement des conduites fait actuellement l'objet d'une thèse à l'EAWAG.

De même, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour savoir dans quelle mesure une précipitation résiduelle avec des cations de fer dans la phase d'activation entraîne une diminution du phosphore dissous dans les eaux putrides et lie l'hydrogène sulfuré qui se forme dans le digesteur.

Dans les STEP déjà équipées d'un étage d'élimination biologique du phosphore, on a pu observer des taux très différents au niveau de la resolubilisation du phosphate. En Allemagne, les concentrations de phosphore observées dans les eaux putrides sont faibles dans la plupart des cas (de 50 à 100 mg P_{tot}/l). La charge de phosphore remis en circulation se situe en dessous de 10% [15]. En revanche, dans une station d'épuration sud-africaine, on a pu mesurer jusqu'à 130 mg PO_4-P/l dans l'eau

putride [16]. Une telle concentration, qui s'ajoute au phosphore particulaire, entraîne une considérable charge remise dans le circuit.

Si aucune précipitation résiduelle ne s'avère nécessaire à l'échelon de l'activation, il y a plusieurs possibilités pour diminuer la charge de phosphore provenant du traitement anaérobie des boues d'épuration:

- Déshydratation directe des boues en excès ou prédéshydratation, puis mélange avec des boues primaires stabilisées dans le digesteur. Etant donné l'âge élevé des boues dans le bassin d'activation, se situant entre 16 et 20 jours, les boues activées sont la plupart du temps déjà largement minéralisées; une stabilisation supplémentaire ne réduirait pas de manière sensible le volume des boues d'épuration. Ce procédé n'est toutefois possible que si les boues sont desséchées ou ne sont pas utilisées à des fins agricoles, étant donné que les boues ne passent par aucun stade d'hygiénisation.
- Traitement des boues digérées ou des eaux putrides avec des sels de fer ou de magnésium dans le but de flocculer le phosphore en solution.
- Elimination du phosphore lié sous forme de polyphosphate dans les boues activées dans le courant secondaire (procédé Phostrip) et précipitation du phosphate dissous avec de la chaux, du magnésium ou du fer. Les boues en excès ainsi prétraitées sont pauvres en phosphate, et peuvent être ajoutées aux boues primaires pour les phases d'épaississement et de digestion.

Résumé

A l'avenir, les STEP de petite et de moyenne dimension devront disposer

d'un étage de dénitrification accouplée limitée, afin de diminuer la charge d'azote, d'améliorer les caractéristiques des boues d'épuration et de réduire la consommation d'énergie pour l'activation des boues. D'après les premiers essais, la qualité moyenne des eaux usées communales suisses permet d'éliminer 60 à 70% de l'azote lorsque 30% du volume des bassins ne sont pas aérés, et ce, malgré des apports conséquents d'oxygène dans la zone de dénitrification accouplée. La dénitrification permet de récupérer une partie de la capacité tampon nécessaire dans la phase de nitrification, ce qui stabilise les conditions de pH quand l'eau est douce. D'aucuns ont craint que la dénitrification engendre une augmentation des émissions de gaz hilarant: ces réserves se sont révélées infondées.

L'élimination biologique du phosphore permet de diminuer nettement le volume des boues d'épuration. L'introduction d'un tel étage dans les stations dans lesquelles la dénitrification fonctionne bien devrait être réalisable sans que le volume global des bassins doive être augmenté. Il suffirait en fait d'agrandir le volume des bassins non aérés aux dépens du volume des bassins aérés. L'épaississement des boues en

Projets actuellement en cours à l'EAWAG concernant l'élimination des substances nutritives

- Cinétique de la production de gaz hilarant dans les STEP (stations d'épuration) équipées d'un étage de dénitrification. (R. von Schulthess, W. Gujer)
- Acidification des boues fraîches dans le but de produire un substrat facilement dégradable pour l'élimination biologique du phosphore. Processus de resolubilisation et de précipitation dans la digestion mésophile des bioréacteurs à phosphore (D. Wild, W. Gujer, H. Siegrist)
- Dynamique des populations dans les biocénoses mixtes (I. Purtschert, W. Gujer)
- Modélisation dynamique de l'élimination biologique du phosphate (M. Maurer, W. Gujer)
- Etude sur la dénitrification et l'élimination biologique du phosphate dans les stations d'épuration de Werdhölzli et de Neugut (D. Baschnagel, C. Bernhard, I. Brunner, G. Koch, M. Kühni, H. Siegrist, W. Gujer)
- Microbiologie de l'élimination biologique renforcée du phosphate dans les stations d'épuration communales (R. Hesselmann, H.P. Kohler, A.J.B. Zehnder)
- Régulation physiologique de l'accumulation des polymères dans les bactéries (S. Frank, T. Egli)
- Fonctionnement et domaine d'utilisation des appareils de traitement magnétique de l'eau (R. Müller, B. Wehrli, H. Siegrist)

excès doit toutefois s'effectuer à part, étant donné que les conditions anaérobies qui règnent dans le bassin de décantation primaire provoqueraient une resolubilisation partielle du phosphate biologiquement lié.

A l'heure actuelle, les mécanismes microbiologiques contrôlant l'accumulation des polyphosphates ne sont pas encore entièrement connus. La dénitrification et l'élimination biologique du phosphore dépendent largement de la teneur en composés facilement dégradables en solution dans les eaux usées. Etant donné la préoxyda-

tion des eaux usées au niveau du réseau d'égouts et la dilution des eaux usées due à l'apport d'eaux parasites, les eaux usées des communes suisses se distinguent par une teneur souvent faible en substances organiques facilement dégradables. Les expériences faites à l'étranger ne peuvent donc simplement être appliquées en Suisse. Ces 2 à 3 prochaines années, plusieurs projets de l'EAWAG seront consacrés à la dénitrification et à l'élimination biologique du phosphore, ainsi qu'aux effets de rétroaction avec le traitement des boues d'épuration.

[1] Siegrist H. and Gujer W. (1994), Nitrogen removal in activated sludge systems including denitrification in secondary clarifiers, 17th Biennial International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 247-256.

[2] Purtschert I. und Bühler R. (1993), Denitrifikationsversuche auf der Kläranlage Glatt, Diplomarbeit an der Abt. VIII der ETH Zürich.

[3] Stouthamer A.H., Dissimilatory reduction of oxidized nitrogen compounds. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Edited by A.J.B. Zehnder, pp. 245-303. John Wiley & Sons, New York, 1988.

[4] von Schulthess R., Wild D., Gujer W. (1994), Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration, 17th Biennial International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 93-102.

[5] Siegrist H. (1993) Gestaltung und Leistung von denitrifizierenden Anlagen, 35. VSA-Fortbildungskurs über Nährstoffelimination in der biologischen Abwasserreinigung, Engelberg.

[6] Wentzel M. C., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1992), Processes and modelling of nitrification denitrification biological excess phosphorus removal systems - a review, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 59-82.

[7] Tsuno H., Somyia I., Matsumoto M., A kinetic model for biological phosphorus removal incorporating intracellular organics and phosphorus pools. In: *Advances in Water Pollution Control: Biological Phosphate Removal from Wastewaters*, Edited by R. Ramadori, pp. 99-110. Pergamon Press, Oxford, 1987.

[8] Ubukata Y. and Takii S. (1994), Induction method of excess phosphate accumulation for phosphate removing bacteria isolated from anaerobic/aerobic activated sludge, 17th Biennial International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 121-126.

[9] Appeldorn, K.J., Ecological aspects of the biological phosphate removal from wastewaters, Ph.D. Thesis, Wageningen, Netherlands, 1993.

[10] von Schulthess R. (1994), Die Emission von Lachgas (N₂O) in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Diss. ETH Nr. 10790.

[11] Maurer M. and Gujer W. (1994), Prediction of the performance of enhanced biological phosphorus removal plants, 17th Biennial International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 207-216.

[12] Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., and Marais G.v.R. (1994), «Activated sludge Model No. 2», IAWQ Scien-

tific and Technical Reports, No. 3, IAWQ, London, in press.

[13] Jardin N. and Pöpel H.J., Phosphate Fixation in Sludges from Enhanced Biological P-Removal During Stabilization. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment III*, Edited by R. Klute and H. H. Hahn, pp. 353-372, Springer Verlag, Berlin, 1994.

[14] Wild D., Kislakova A., and Siegrist H. (1994), Die Ausfäulung von Schlämmen aus der erhöhten biologischen P-Elimination: Ziele und gegenwärtiger Stand der Forschung an der EAWAG presented at the Workshop: «Auswirkungen der erhöhten Phosphorelimination auf die Schlammbehandlung», Darmstadt, 24.-25. 11.

[15] Borgerding J. (1972), Phosphate deposits in digestion systems, *J. Wat. Poll. Control Fed.*, 5, 813-819.

[16] Baumann P. (1991) Untersuchung der biologischen Phosphatelimination bei gleichzeitiger Stickstoffelimination auf der Kläranlage Waiblingen, *Korrespondenz Abwasser*, 38, 192-198.

[17] Pitman A. R., Deacon S. L., Alexander W. V. (1991), The thickening and treatment of sewage sludges to minimize phosphorus release, *Wat. Res.*, 25, 1285-1294.

Barbara Sulzberger

Particules aquatiques et transformation photochimique des substances nocives

Les systèmes aquatiques naturels sont hétérogènes. Ils contiennent non seulement des substances en solution, mais également des particules qui présentent des surfaces pour l'adsorption de substances nocives. Il existe une grande variété de particules aquatiques, tant minérales, organiques que biologiques. Selon toute hypothèse, la transformation photochimique des substances nocives hydrophiles est surtout due aux particules minérales, en particulier aux oxydes et aux hydroxydes de fer trivalents, qui jouent un rôle important dans ce domaine.

Adsorption de substances nocives par les particules aquatiques

Il existe divers types d'adsorption selon la nature chimique des particules aquatiques et des substances nocives en jeu. Les substances nocives hydrophobes sont avant tout retenues adsorbées à la surface de particules organiques telles que micro-organismes vivants, produits de la dégradation opérée par des micro-organismes, matières humiques condensées; elles peuvent aussi être adsorbées à la surface de particules minérales qui sont recouvertes de matières humiques ou fulviques. Ce genre de sorption se distingue par le fait que la substance hydrophobe se répartit entre la phase aqueuse et la phase organique. Cette circonstance a des effets soit accélérateurs, soit ralentisseurs sur la dégradation photochimique de la substance en question.

Dans le cas des substances nocives hydrophiles, leur adsorption à la surface de minéraux oxydés, tels les oxydes et les hydroxydes de Fe(III), de Mn(III, IV) et de Ti(IV), donne lieu à la formation de complexes de surface [1]. Ce genre d'interactions chimiques spécifiques ont lieu essentiellement dans le cas des composés qui forment des complexes stables avec les métaux de transition correspondants.

Mis à part les interactions hydrophobes à la surface de particules organiques et la formation de complexes à la surface de minéraux oxydés, il existe encore d'autres types d'adsorption: les interactions électroniques entre substances hydrophobes et le siloxane affleurant des argilo-minéraux [2], et divers processus d'adsorption qui se basent uniquement sur des effets de d'interactions électrostatiques.

Les exemples qui suivent illustrent le rôle que joue la formation des complexes se trouvant à la surface d'oxydes ou

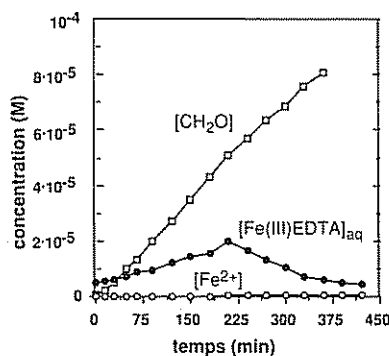


Fig. 1
Graphique des concentrations de CH_2O et de Fe(II) durant l'oxydation photochimique de l'EDTA dans une solution éclairée de $\gamma\text{-FeOOH}$ (0.05 g/l) avec oxygène atmosphérique et $\text{pH}=7$. Concentration initiale de l'EDTA non-complexé: 10^{-4} M. Quant à l'éclairage, il s'agit de la lumière polychrome produite avec une lampe à xénon à haute pression, produisant une intensité lumineuse d'environ 0.5 kW par m².

d'hydroxydes de fer(III) dans la photooxydation de substances hydrophiles. L'exposé a pour but de montrer que la transformation photochimique de matières adsorbées est couplée avec le cycle rédox du fer. Il s'agit là d'un ensemble d'interactions complexes entre des processus aux surfaces et des processus se déroulant en solution.

Processus de transformation photochimique catalysée par le fer dans les eaux de surface

Pourquoi faut-il partir d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, et non pas simplement des ions de fer en dissolution, dans l'étude de la transformation chimique des substances nocives? La réponse est la suivante: le fer trivalent est extrêmement peu soluble dans les eaux naturelles. Cette solubilité dépend du pH et de la concentration et du type de complexants de fer(III). A titre d'exemple pour les hydroxydes, on trouve dans les eaux de surface la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ainsi que des hydroxydes de fer(III) amorphes. Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les composés qui forment des complexes stables avec fer(III) ont également une large tendance à former des complexes de surface avec les oxydes et hydroxydes de fer(III). L'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) en donne un bon exemple.

L'EDTA n'est pratiquement pas dégradé dans les STEP. Son cheminement dans les cours d'eau naturels revêt donc un certain intérêt. Ce sujet a fait l'objet de recherches approfondies dans le cas de la Glatt [3]. L'EDTA parvient dans cette rivière sous forme de complexe EDTA-Fe(III) dissous, parce que les

STEP implantées le long de la Glatt emploient des sels de fer(III) pour précipiter le phosphate. Sous l'influence du soleil, l'EDTA-Fe(III) est dissocié photochimiquement, une réaction au cours de laquelle l'EDTA est oxydé et le fer(III) est réduit.

Il faut maintenant se demander quel est le sort de l'EDTA lorsqu'il parvient dans un cours d'eau naturel sous une autre forme que celle du complexe EDTA-Fe(III). Pour répondre à cette question, nous avons étudié la dégradation photochimique de l'EDTA avec des expériences en laboratoire en présence de γ -FeOOH [4]. L'EDTA subit une adsorption spécifique à la surface de γ -FeOOH. L'EDTA est oxydé sous l'influence de la lumière, une réaction qui produit entre autres de l'haldéyde formique (CH_2O) (fig. 1). L'oxydation photochimique de l'EDTA s'accompagne de la réduction du fer trivalent. Le fer bivalent qui en résulte est rapidement réoxydé en fer(III) par l'oxygène et d'autres oxydants lorsque la solution a un pH 7. Dans un tel système hétérogène, l'oxydation photochimique de l'EDTA est un processus dialectique complexe comprenant des réactions rédox à la surface de la lépidocrocite et des réactions rédox en solution. Par exemple, le complexe EDTA-Fe(III) dissous est formé et dissocié lors de ce processus.

Processus de transformation photochimique catalysée par le fer dans les eaux atmosphériques

Dans l'eau contenue dans les nuages et le brouillard, le fer joue un rôle important dans l'oxydation du bisulfite (HSO_3^-) par l'oxygène [5-7]. A la différence de l'eau qui coule dans les lacs et cours d'eau suisses, l'eau atmosphérique est souvent acide. Ainsi, on a mesuré le pH dans le brouillard à Dübendorf: les valeurs du pH peuvent atteindre 3 à 7 [7]. Lorsque le pH est bas, on trouve une grande proportion de fer bivalent dissous. On peut donc supposer que le cycle rédox entre les divers ions de fer dissous joue un rôle déterminant dans

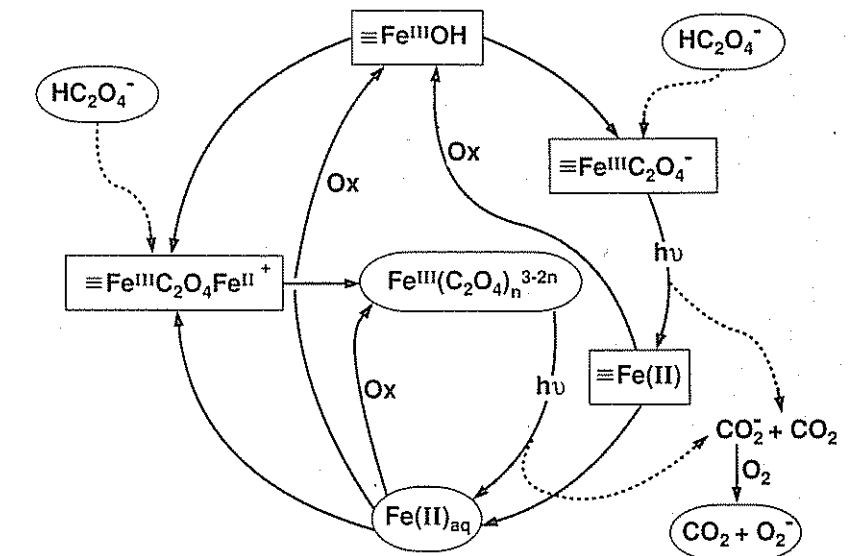
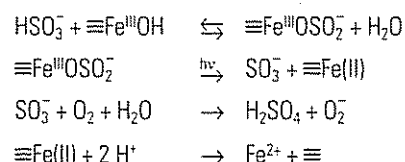


Fig. 2
Représentation simplifiée du cycle redox du fer en milieu aqueux, en présence d'oxalate et de lumière. Les espèces chimiques encadrées d'un rectangle sont des complexes de surface (le symbole \equiv représente la surface d'un oxyde ou hydroxyde de fer(III)). Les molécules encadrées d'un ovale sont en solution. Ox représente les agents oxydants de Fe(II).

l'oxydation du bisulfite. Ce cycle a fait l'objet de recherches approfondies, tout comme l'influence du cuivre sur l'oxydation de S(IV) en fonction du fer [5].

Le fer contenu dans l'atmosphère provient probablement de fer particulaire émis à la surface de la terre. De tels aérosols ferreux sont fixés par l'eau atmosphérique, sont transformés sous l'action de la lumière et finissent par se dissoudre. Parmi les agents réducteurs présents dans l'eau atmosphérique, le bisulfite participe également à la dissolution réductrice des oxydes et hydroxydes de fer(III) [6]. On a pu montrer [6] que le bisulfite forme des complexes à la surface des oxydes et hydroxydes de fer(III) et se transforme d'abord en radical SO_3^- . Celui-ci réagit ensuite avec l'oxygène et l'eau pour se transformer en acide sulfurique. Lors de cette chaîne de réactions, l'oxyde ou l'hydroxyde de fer(III) subit une dissolution réductrice:



(Le symbole \equiv représente la surface reconstruite d'un oxyde ou hydroxyde de fer(III))

Le cycle aquatique du fer en présence d'oxalate

Le cycle aquatique du fer en présence d'oxalate a fait l'objet de recherches approfondies dans des systèmes aussi

bien homogènes qu'hétérogènes [8-10]. Bien qu'il ne s'agisse pas d'une substance nocive, l'oxalate est à plus d'un égard digne d'intérêt. Ce composé se trouve en concentrations relativement élevées dans l'eau atmosphérique. De plus, l'oxalate se comporte de manière analogue aux substances humiques ou fulviques, lesquelles jouent un rôle déterminant dans le cycle du fer au niveau des eaux de surface.

La fig. 2 représente de manière simplifiée les réactions les plus importantes du cycle du fer en présence d'oxalate et de lumière. Comme cette fig. le montre, l'oxalate est oxydé et réduit en CO_2 via le cycle redox du fer auquel la lumière confère l'énergie nécessaire. Particulièrement ou dissous, le fer trivalent est réduit en fer bivalent, lequel est à nouveau oxydé en Fe(III) par l'entremise de divers agents oxydants (désignés par Ox dans la fig. 2).

Au centre du cycle du fer représenté en fig. 2, on trouve le complexe oxalate-Fe(III) en solution. Il peut se former via diverses chaînes de réaction. La chaîne ordinaire débute avec la réduction photochimique de l'oxyde ou de l'hydroxyde de fer(III) lors de la photo-oxydation de l'oxalate, suivie de l'oxydation des ions Fe^{2+} qui participent ensuite à la formation des complexes oxalates-Fe(III). Dès que la concentration stationnaire des ions Fe^{2+} photochimiquement produits est suffisamment élevée,

la dissolution chimique de la phase solide s'amorce. Selon toute hypothèse, Fe^{2+} forme un complexe de surface ternaire à la surface de l'hydroxyde de fer ($\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe}^{\text{II}+}$), avec l'oxalate comme ligand; une réaction de transfert des électrons a ensuite lieu dans ce complexe de surface, ce qui aboutit à la formation d'oxalate $\text{Fe}(\text{III})$ dissous. Dans ce cas, l'oxalate n'est pas oxydé et aucun ion Fe^{2+} n'est produit. Le fer bivalent dissous ne joue qu'un rôle de catalyseur dans cette réaction complexe.

Les complexes oxalates- $\text{Fe}(\text{III})$ produits par les diverses chaînes de réaction subissent ensuite une photolyse dont les produits sont des ions Fe^{2+} et du CO_2 . La vitesse du cycle entre la réduction et

l'oxydation du fer dissous (cycle interne de la fig. 2) dépend de plusieurs facteurs, à savoir: le pH, la concentration d'oxalate, l'intensité lumineuse, la concentration des molécules réactives, en particulier des radicaux HO_2/O_2^- [9].

Comme l'illustre la fig. 2, la cinétique des processus de transformation qui dépendent du fer sont extrêmement complexes, si bien que le développement de modèles cinétiques tenant compte des phases solides est une tâche des plus ardues.

Conclusions

Quiconque s'intéresse au rôle des particules aquatiques dans la transformation

photochimique des substances nocives doit d'abord s'interroger sur la répartition de ces substances entre les phases particulaires et aqueuses dans un système aquatique naturel donné. Ensuite, il faut déterminer le type d'adsorption qui s'opère à la surface de la phase solide. S'agit-il de la formation de complexes de surface ou d'interactions hydrophobes? Comme nous l'avons montré ci-dessus, la réponse dépend non seulement de la constitution chimique de la substance nocive étudiée, mais aussi de celle des substances solides qui se trouvent dans le système naturel considéré. Ensuite, il faut se demander si l'adsorption de la substance nocive en question provoque une accélération ou un ralentissement de la transformation photochimique en comparaison avec la vitesse de réaction d'un système aqueux homogène. Par conséquent, si on entend prédire quelles réactions photochimiques jouent le premier rôle dans un système naturel donné, on doit déterminer les constantes de vitesse des différentes réactions en laboratoire et mesurer ou estimer les concentrations des facteurs environnementaux, par exemple celle du fer particulaire dans le système considéré; un vrai défi pour les spécialistes en photochimie environnementale!

- [1] W. Stumm (1992), *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley-Interscience, New York.
- [2] F. G. Kari (1994), Umwelverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus, Dissertation ETH Zürich, Nr. 10698.
- [3] G. Karametaxas, S. Hug, and B. Sulzberger, Photodegradation of EDTA in presence of colloidal iron, *Environ. Sci. Technol.*, submitted.
- [4] M. R. Hoffmann (1990), Catalysis in Aquatic Environments, In: *Aquatic Chemical Kinetics*, W. Stumm, Ed., Wiley-Interscience, New York.
- [5] N. Kotronaru, and L. Sigg (1993), SO_2 oxidation in atmospheric water: Role of $\text{Fe}(\text{II})$ and effect of ligands, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2725–2735.
- [6] D. L. Sedlak, and J. Hoigné (1994), Oxidation of $\text{S}(\text{IV})$ in atmospheric water by photooxidants and iron in the presence of copper, *Environ. Sci. Technol.*, in press.
- [7] Y. Zuo, and J. Hoigné (1992), Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1914–1922.
- [8] D. L. Sedlak, and J. Hoigné (1993), The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.* 27A, 2173–2185.
- [9] C. Siffert, and B. Sulzberger (1991), Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: A case study, *Langmuir* 7, 1627–1634.
- [10] R. J. Kieber, and R. H. Helz (1992), Indirect photoreduction of aqueous chromium(VI), *Environ. Sci. Technol.* 26, 307–312.

Suite de la page 19

fondent que sur un petit nombre d'observations.

Les surfaces se modifient avec le temps

Etant donné les faibles énergies de liaison en jeu, les étages et les sites d'ancrage se forment à la surface de la calcite sous l'eau et à température ambiante. Ce phénomène explique le cintrage spontané des étages et des sites d'ancrage, tel qu'on le voit en fig. 8. Le cintrage spontané se produit lorsque la solution atteint son équilibre: par conséquent, le peuplement des sites d'ancrage évolue en fonction des conditions environnantes relatives au point de saturation. De plus, la fig. 11 montre la formation spontanée de petites dépressions sur une surface qui

était plane au départ, et qui a été exposée au contact de l'air. Pour obtenir la fig. 11, il a fallu fendre un cristal de calcite à l'air libre. Du point de vue atomique, la surface fraîchement exposée était plane, mis à part quelques étages qui vont de l'angle supérieur gauche à l'angle inférieur droit du cliché de la fig. 11. Après 3,5 h d'exposition à l'air libre, des dépressions ou, plus exactement, des sillons se sont formés à la surface, la plupart s'inscrivant le long des étages. Après 6 h d'exposition à l'air, (fig. 11B), des sillons similaires se sont également formés sur les terrasses séparant les étages. Cet échelon thermique et spontané ainsi que la formation des sites d'ancrage correspondent à de faibles énergies de liaison.

En l'état actuel des connaissances à propos des énergies de liaison des sites d'ancrage, plusieurs modèles se prêtent au calcul des peuplements de sites d'ancrage en fonction de la saturation, de la température et d'autres variables encore.

Nous pouvons donc maintenant quantifier le terme $>\text{SOH}_{\text{actif}}$ figurant dans l'équation {2}. Par exemple, si nous pouvions déterminer peu à peu le rapport $>\text{SOH}_{\text{actif}}/>\text{SOH}_{\text{total}}$ et comprendre dans quelle mesure ce rapport varie en fonction des conditions environnantes, nous pourrions élargir les modèles de dissolution de manière à pouvoir décrire également les états de déséquilibre. Ces modèles deviendraient ainsi plus souples à utiliser dans l'étude de systèmes naturels en déséquilibre. →

PEAK* – Rétrospective et perspectives

Perspectives

Les deux exemples rapportés dans le présent article montrent comment les observations au niveau microscopique peuvent être utilisées pour décrire des modèles macroscopiques. L'article traite en particulier du terme >SOH et de sa signification par rapport aux sites en surface. Tout modèle réaliste du point de vue physique doit correspondre aux observations faites au niveau microscopique. Cette vérité se vérifie non seulement au niveau structurel (comme l'ont montré les analyses spectrométriques), mais aussi au niveau de la répartition des peuplements et des énergies de liaison. De nouvelles techniques microscopiques nous permettent petit à petit de quantifier ces paramètres, grâce à quoi nous sommes toujours mieux en mesure de décrire les surfaces et les sites qui s'avèrent être les principaux agents réactifs dans les systèmes naturels. Nous espérons pouvoir non seulement prédire la nature des particules dissoutes et adsorbées, mais aussi celle des sites en surface eux-mêmes. Nous pourrions ainsi découvrir les mécanismes et les processus qui déterminent les réactions hétérogènes.

- [1] Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley, 1992.
- [2] Ennaoui A., Fiechter S., Jaegermann W. et Tributsch H., *J. Electrochem. Soc.* 133 (1), 97-106, 1986.
- [3] Li E.K., Johnson K.H., Eastman D.E. et Freeouf J.L., *Phys. Rev. Lett.* 32, 470-472, 1974.
- [4] Tossell J.A., Vaughan D.J. *Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences*. Oxford, 1992.
- [5] Wehrli, B., *J. Coll. Interf. Sci.* 132, 230-242, 1989.
- [6] Gratz A.J., Hillner P.E. et Hansma P.K., *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 491-499, 1993.
- [7] Eggleston C.M. et Stumm W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4843-4850, 1993.
- [8] Frenkel J., *J. Physics, USSR*, 9(5), 392-398, 1945.
- [9] Eggleston C.M. *EOS*, 74(43), 626, 1993.

Le premier cours PEAK a débuté le 13 septembre 1993, au centre de recherches limnologiques de Kastanienbaum. 13 personnes étaient venues participer à ce cours d'une semaine sur l'importance de la morphologie et de la typologie des lacs et des cours d'eau pour les organismes aquatiques.

Depuis, les cours et la journée d'information 1993 ont eu lieu comme prévu. Les responsables ont mené l'enseignement avec un enthousiasme et une motivation débordantes. L'écho positif des participantes et participants s'est traduit par une forte affluence. Ainsi, les cours A2/94 «Analyse chimique de l'environnement: notions et méthodes» et V2/94 «Métaux présents dans l'hydrosphère et la pédosphère» affichaient déjà complet peu après leur annonce. Le cours pratique A2/94 a eu lieu du 19 au 21 octobre 1994, et sera répété encore une fois du 29 au 1er décembre 1994. La répétition du cours d'approfondissement sur les métaux (V2/94) n'est pas encore fixée.

Le programme PEAK a pour but principal de transmettre les derniers acquis scientifiques issus des recherches menées à l'EAWAG. Les répétitions des cours demeurent donc l'exception.

Nous tenons à offrir des cours bien étayés, tant du point de vue du contenu que du point de vue didactique. Critiques, souhaits et suggestions sont donc les bienvenus, car nous profitons également de l'expérience et du savoir-faire des personnes qui participent. En dernier ressort, les cours PEAK doivent également offrir la possibilité d'établir des contacts enrichissants.

Les cours PEAK ne suffisent pas à présenter tous les sujets traités à l'EAWAG. C'est la raison pour laquelle nos spécialistes participent aux cours de formation continue d'autres institutions et tiennent des conférences à de multiples occasions.

La majorité des cours ont lieu à l'EAWAG, à Dubendorf. La journée d'information a lieu à l'EPFZ.

Programme 1995

Depuis cet automne, l'EPFZ offre un nouveau programme d'étude de 3^e cycle sous le titre: «Génie sanitaire et protection des eaux». Une partie de la matière est enseignée de manière concentrée, dans des modules didactiques consacrés à des sujets particuliers. Ces modules durent plusieurs jours – en règle générale: 2 semaines. Divers cours PEAK peuvent être intégrés à titre de module. Les personnes qui suivent le programmes de 3^e cycle doivent totaliser un crédit didactique de 20 unités. Elles doivent en outre assister à tous les cours de 3^e cycle *in extenso*, pour lesquels elles devront également obtenir une attestation. Pour les autres participants, la participation à la deuxième partie des cours est facultative.

La seconde date figurant sur le programme concerne donc surtout les personnes qui aimeraient obtenir une attestation. Les cours qui peuvent être pris en compte pour le programme de 3^e cycle de l'EPFZ sont spécifiés 3^e cycle. Entre parenthèses figure le nombre d'unités qui peuvent être créditées pour chaque cours.

Pour obtenir un programme ou tout autre renseignement, veuillez vous adresser à Heidi Gruber ou à Herbert Güttinger.

EAWAG
Secrétariat PEAK
Überlandstrasse 133
8600 Dubendorf
Tél. 01/823.53.93
Fax 01/823.53.75

* PEAK = abréviation pour Praxisorientierte EAWAG-Kurse

Programme PEAK 1995

(UC = unités créditées)

Formation continue

6-10 (-17) mars 1995

 Cours pratique PEAK A3/95
 3^e cycle (5 UC)

Analyse systémique et technique des réacteurs

Epuration des eaux usées. Conception, modélisation et contrôle des réacteurs chimiques

Responsables: Markus Boller, Willi Gujer, Hansruedi Siegrist

12-16 juin 1995

 Cours d'approfondissement PEAK
 V4/95

Approvisionnement en eau et hygiène de l'habitat dans les pays en voie de développement

Fondements techniques, sociaux et médicaux de l'approvisionnement en eau. Elimination et recyclage des fèces, des eaux usées et des déchets domestiques.

Responsables: Roland Schertenleib, Martin Strauss, Martin Wegelin

3-7 (-14) juillet 1995

 Cours d'approfondissement PEAK
 V5/95, 3^e cycle (5 UC)

Chimie de l'eau potable et production d'eau potable

Notions de base, problèmes et applications de la chimie de l'eau potable. Théorie et technique de la production d'eau potable.

Responsables: Markus Boller, Urs Von Gunten, Jürg Hoigné

11-22 sept. 1995

 Cours pratique PEAK A4/95
 3^e cycle (5 UC)

Cours d'eau: écologie et génie hydraulique

Méthodes modernes d'analyse et d'appréciation des cours d'eau, méthodes pour la collaboration interdisciplinaire dans les projets de génie hydraulique et dans la planification de l'aménagement des cours d'eau.

Responsables: Michael Hütte, Armin Peter, Matthias Oplatka (VAW)

19-21 sept. 1995

 Cours d'approfondissement PEAK
 V6/95, 3^e cycle (2 UC)

La méthode de l'analyse des flux de matières pour la gestion régionale des ressources

Gestion des ressources régionales (par ex. eau, biomasse, minéraux) en cas de pénurie, instruments de détection avancée, planification des ressources et développement urbain.

Responsables: Peter Baccini, Barbara Gamper

19 Septembre 1995

Journée d'information 1995

Sujet: Eléments de traces dans l'eau et dans l'environnement

Coordination: Theresa Büsser, Walter Giger

26-28 sept. 1995

 Cours fondamental PEAK B3/95
 3^e cycle (2 UC)

Problématique des impuretés chimiques dans les eaux souterraines

Paramètres sédimentologiques et hydrogéologiques, notions de base de la rhéologie souterraine et du transport des matières dans les eaux souterraines, principe du stimulus-réponse, méthodes d'investigation sur le terrain (géophysique, forages, traceurs).

Responsables: Peter Huggenberger, Eduard Höhn, Urs Von Gunten

2-6 (-13) oct. 1995

 Cours d'approfondissement PEAK
 V7/95, 3^e cycle (5 UC)

Biotechnologie environnementale et dégradation des substances nocives

 Transformations microbiennes de composés organiques présent dans l'environnement. Dégradation de certaines substances nocives du point de vue de la biochimie et de la biologie moléculaire. Influence des conditions de croissance et des conditions environnementales sur le comportement de la dégradation, aspects de l'analyse *in situ* de la biodégradation.

Responsables: Thomas Egli, Christof Holliger

29 nov. - 1 déc. 1995

Cours pratique PEAK A2/95

Analyse chimique de l'environnement: notions et méthodes

(Répétition du cours A2/94 du 23-25 mars 1994) Principes modernes et progrès de l'analyse chimique de l'hydrosphère, de la pédosphère et de l'atmosphère; du prélèvement jusqu'à l'interprétation des données.

Responsables: Walter Giger, Christoph Moor, Marc Suter

Groupe pour le génie sanitaire

Changements au niveau du personnel de la division du génie de l'environnement ...

Durant l'été 1993, deux collaborateurs du groupe d'hydrologie sanitaire; Wolfgang Schilling et de Matthias Grottker, ont été nommés professeurs, le premier à l'Université technique de Trondheim en Norvège et le second à la Haute Ecole Spécialisée de Lübeck. Vladimir Krejci, qui lutte depuis des années pour l'amélioration de l'évacuation des eaux domestiques et pour des recherches conséquentes dans ce domaine, bénéficie d'un congé sabbatique durant lequel il séjournera à Prague, sa ville natale, pour y mettre sur pied un groupe d'hydrologie sanitaire. Par ailleurs, au moins un des mandats financés par les fonds de projet se termine durant l'été 1994.

En janvier, 2 nouveaux collaborateurs, Peter Krebs et Georg Smehil, sont venus renforcer les effectifs du groupe ainsi affaibli, et enrichir de leur expérience personnelle les activités du groupe.

Peter Krebs a fait des études d'ingénieur en construction à l'EPFZ. Il a suivi le programme de 3^e cycle de l'EAWAG «Génie sanitaire et protection des eaux». Il a effectué sa thèse de doctorat à la Station d'essai en génie hydraulique, hydrologie et glaciologie (VAW, Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie), thèse qu'il a consacrée aux courants dans les bassins de post-décantation. Ces dernières années, il a travaillé à l'université de Karlsruhe en qualité de collaborateur scienti-

fique dans le domaine de la modélisation numérique et expérimentale de courants turbulents et de viscosité variable. En 1991, le «Otto-Jaag-Gewässerschutzpreis» lui a été décerné. En 1992, il a reçu la «Pergamon Publications Medal» pour sa contribution au Congrès biennal de l'IAWPRC qui a eu lieu à Kyoto (Japon) en 1990.

Georg Smehil a commencé par des études d'ingénieur-géomètre à l'Université de Prague. En 1968, il a émigré en Suisse, où il s'occupe des logiciels d'application dans le domaine des systèmes d'information géotopographique (SIG). Il a dirigé le projet interdisciplinaire qui a permis de transférer les données topographiques de Zurich après traduction numérique dans un SIG coréférentiel, grâce auquel Zurich figure parmi les villes les mieux couvertes du monde du point de vue topographique. Au sein de l'EAWAG, Georg Smehil a pour fonction d'exploiter les formidables capacités du SIG de Zurich dans le domaine de l'hydrologie sanitaire – ce système d'information traite en effet une foule de données au-delà des données purement topographiques.

...et développement des activités futures sur la base des résultats d'ores et déjà établis

Actuellement, le groupe se compose des membres suivants: Rolf Fankhauser, dr ès phys., Sonja Gammeter, biologiste doctorante, Peter Merz, doctorant en génie rural, et Bernd Harmuth, électro-ingénieur. Toute l'équipe se consac-

re à la phase terminale du projet «Evacuation intégrée des eaux domestiques, à l'exemple de Fehraltorf». Ce projet a pour but de montrer comment il est possible de concevoir en Suisse une évacuation optimale des eaux domestiques, tant du point de vue technique qu'écologique. Les résultats de cette étude ont été présentés à l'occasion du Congrès VSA qui a eu lieu à Zurich, le 2 septembre. Les données enregistrées serviront ultérieurement à des analyses dépassant le cadre du projet Fehraltorf, notamment en ce qui concerne les effets de la variabilité locale de l'intensité pluviale sur la qualité des eaux évacuées en provenance d'un bassin versant donné.

Telle qu'elle a été tracée dans l'étude menée à Fehraltorf, la conception intégrée de l'évacuation sanitaire des eaux demeurera un sujet de recherche prioritaire au sein du groupe pour le génie sanitaire, lequel entend développer avec conséquence ses activités dans ce domaine. Grâce au SIG, il sera possible d'établir des corrélations entre les données topographiques du bassin versant et les données concernant le glissement *vs* perméabilité du sol, la description technique du réseau de canalisation (situation, matériau des conduites, pente) et la pluviométrie locale. En outre, le SIG permet d'intégrer également les informations relatives aux zones de protection des eaux souterraines ainsi qu'aux risques de pollution industrielle dans la planification intégrée de l'évacuation des eaux domestiques. Grâce à des interfaces adéquates, les données traitées par le SIG peuvent être également exploitées par d'autres programmes d'hydrologie urbaine, alors qu'il fallait jusqu'à présent les saisir manuellement.

Le groupe a également pour tâche de mettre au point et d'affiner des méthodes permettant de dresser le bilan de l'eau au niveau régional, compte tenu de l'écoulement des



De gauche à droite: Bernd Harmuth, Georg Smehil, Sonja Gammeter, Rolf Fankhauser, Peter Krebs, Peter Merz et Vladimir Krejci

Microbiologie: groupe «Surfaces»

eaux météoriques, de l'infiltration dans le sol, de la formation des eaux souterraines et de leur utilisation, des interactions avec le cours d'eau ou le plan d'eau récepteur en cas de crue, ainsi que de la régulation dans le réseau d'égouts. Le groupe a pour objectif final de développer des modèles de simulation dynamiques permettant de décrire le bilan de l'eau, compte tenu du bilan des matières. Ces modèles doivent servir d'instruments pour développer des stratégies aptes à garantir une gestion durable des ressources en eau.

Au niveau interdisciplinaire, le groupe s'associera d'une part avec le futur groupe intitulé «Ressource Eau» pour traiter des problèmes relatifs au mode et à la fréquence du déchargement, notamment au niveau de ses effets sur l'écoulement du cours d'eau récepteur, sur la qualité de ses eaux et sur son équilibre écologique, ainsi que des problèmes relatifs à l'infiltration des eaux météoriques et à ses effets sur les eaux souterraines. Il collaborera d'autre part avec le groupe «Technologie des procédés» pour analyser les rapports rétroactifs entre les processus se déroulant dans le réseau d'égouts et le traitement des eaux usées. Jusqu'à présent, les conclusions des diverses branches spécialisées étaient mutuellement admises comme conditions de base dans les recherches effectuées, sans toutefois chercher à optimiser le système dans sa globalité. La régulation du réseau d'égouts et l'utilisation du collecteur à des fins réactives avant que les eaux usées ne parviennent à la STEP est un exemple de l'immense potentiel à peine utilisé dans ce domaine.

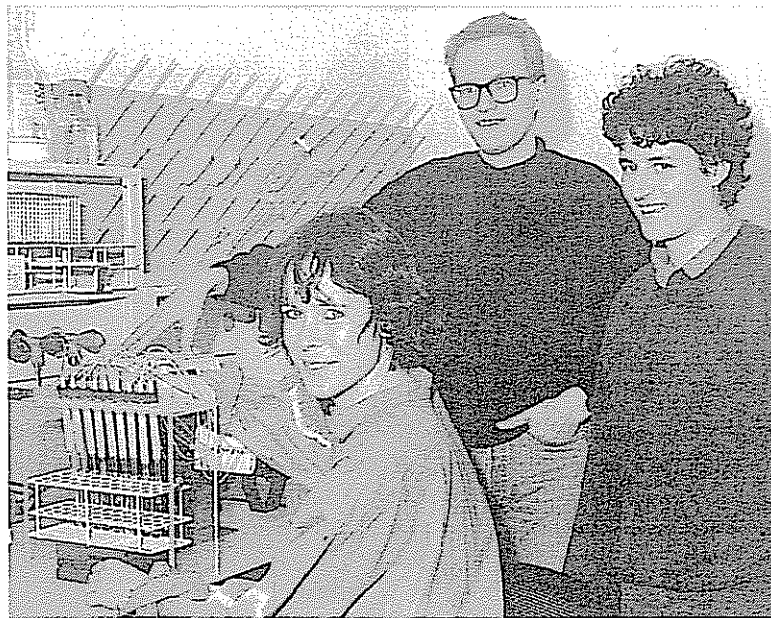
Les temps changent pour le groupe d'hydrologie sanitaire, surtout au niveau des collaborateurs. Mais, grâce aux bases solides que le groupe s'est acquises jusqu'à présent, ses activités ne manqueront pas de se développer grâce à de nouvelles inspirations.

Peter Krebs

D'habitude, on s'imagine que les bactéries sont des micro-organismes qui vivent en milieu liquide et qui développent une forte activité à des fins définies. En réalité, cette image n'est vraie que pour une petite partie des bactéries. Ces micro-organismes se sentent particulièrement attirés aussi par la grande variété d'interfaces entre les phases solide, liquide et gazeuse, qui se trouvent aussi bien dans les sols, les sédiments que dans les lacs et cours d'eau dont la charge en particules est souvent très élevée. Les bactéries interagissent avec ces interfaces phasiques: tel est l'objet d'étude du groupe «Surfaces», créé cet été au sein de la Division de Microbiologie.

L'adhésion bactérienne sur les surfaces biologiques ou minérales est à l'origine de la formation des pellicules biologiques (biofilms). Il s'agit de communautés bactérien-

nes immobilisées et complexes, composées de diverses espèces microbiologiques qui vivent dans une matrice de polymères évacués. Ce mode de vie offre visiblement des avantages aux bactéries. Dans la nature, la majeure partie de la microflore provient de ces biofilms. Ces pellicules biologiques entraînent toutefois certains désavantages pour l'individu. La plupart des gens se lavent les dents le matin sans savoir qu'ils éliminent ainsi un biofilm qui s'est créé durant la nuit. La colonisation microbienne des implants médicaux est aussi problématique que la prolifération des bactéries sur les parois intérieures des conduites d'eau potable. Mais l'adhésion bactérienne est également susceptible d'être utilisée avec profit dans la technologie environnementale. On peut ainsi immobiliser des bactéries dégradant de manière spécifique des substances



Anke Schäfer, Hauke Harms et Barbara Jucker (de g. à d.) en train d'effectuer une expérience sur le transport de bactéries à travers un médium poreux.

Hauke Harms a étudié la biologie à l'Université de Hambourg et s'est spécialisé en microbiologie, en biochimie et en botanique. Sous la direction des Professeurs P. Fortmagel et W. Francke, il a écrit une thèse de doctorat consacrée à la dégradation bactérienne de composés similaires à la dioxine. Il s'est ensuite consacré pendant une année à la dégradation «à froid» des substances explosives. Puis, en qualité de «Fellow», il a passé 2 ans au service de l'EERO (European Environmental Research Organization). Durant cette période, il a analysé l'activité des micro-organismes dégradant les substances nocives grâce à des modèles systémiques minéraux à l'Université d'agriculture de Wageningen (Pays-Bas).

Nouveaux groupes de recherches

nocives sur les terrains ou les conduits d'eau souterraine contaminés. De manière générale, l'application des résultats obtenus avec des cultures bactériennes en milieu liquide sur les systèmes naturels doit tenir compte du phénomène d'adhésion bactérienne.

Les effets de rétroaction qui se produisent au niveau moléculaire entre les bactéries et les surfaces sont étudiées par Barbara Jucker dans le cadre de son travail de doctorat. Son objectif est d'identifier les forces contrôlant l'adhésion bactérienne. De plus, elle étudie actuellement la composition chimique des surfaces bactériennes. La spectroscopie à infrarouges et d'autres méthodes de mesure sensibles serviront à identifier les liaisons résultant du processus d'adhésion entre des polymères bactériens à la surface et les surfaces solides.

Egalement doctorante, Anke Schäfer a pour objectif d'analyser l'influence des bactéries sur le transport des substances nocives en terrain non saturé comportant les trois phases solide, liquide et gazeuse. Actuellement, elle s'occupe du phénomène de l'accumulation des bactéries à l'interface Eau/Air.

Le groupe est dirigé par Hauke Harms, qui s'occupe des influences superficielles sur l'activité bactérienne, par exemple sur la dégradation des substances nocives. Il recourt à des bactéries qui utilisent des composés similaires à la dioxine comme substrats de croissance. Il en étudie la capacité de dégradation dans des modèles systémiques minéraux tels qu'éprouvettes remplies de verre, de téflon ou de sable.

Hauke Harms

Écotoxicologie moléculaire

Les organismes disposent d'une faculté d'adaptation qui leur permet de se reproduire dans des conditions sans cesse changeantes – comme par exemple les variations de la température, du pH, des concentrations en sel, de l'intensité lumineuse ou du substrat nutritif. Un métabolisme optimal nécessite que des conditions constantes soient maintenues à l'intérieur de la cellule malgré les fluctuations du milieu (homéostasie). Les organismes sont capables de maintenir cette homéostasie grâce à des mécanismes de régulation complexes qui enregistrent les variations environnementales ou reconnaissent des substances nutritives et traduisent ces signaux extérieurs en signaux moléculaires utilisables par les cellules. Ces signaux déclenchent des réactions métaboliques spécifiquement adaptées de sorte que l'organisme peut subsister dans son environnement.

Les organismes ne doivent pas seulement relever le défi posé par la variation des facteurs naturels. Ils doivent également pouvoir résister aux divers composés toxiques. Dans une certaine mesure, l'homéostasie cellulaire peut être maintenue à cet égard par des mécanismes encore mal connus. Si la capacité d'adaptation d'un organisme est épuisée pour une raison ou pour une autre, ou si la concentration de substances nocives est trop élevée, les cellules peuvent subir des lésions irréversibles qui se traduisent par des dysfonctionnements au niveau métabolique, voire la mort des cellules. Les effets toxiques irréversibles dans les cellules portent préjudice aux organismes ainsi qu'à la population tout entière, et par conséquent à l'écosystème.

Le groupe «Écotoxicologie moléculaire» qui a été fondé en janvier 1994, s'est fixé comme but de déterminer les interactions qui se jouent au niveau moléculaire entre les composés toxiques et les organismes. Les recherches traitent



Rik I. L. Eggen a obtenu le titre de docteur en génie rural en 1989 à la Division de biologie moléculaire de l'Université d'agriculture de Wageningen (Pays-Bas). Sous la direction des Professeurs A. van Kammen et R.W. Goldbach, il a consacré sa thèse à l'étude de la réplication des virus phytopathogènes.

De 1989 à 1994, il a collaboré en qualité de postdoctorant, puis d'enseignant au sein du groupe «Génétique bactérienne» du Professeur W. M. de Vos, groupe subordonné à la Division de microbiologie placée sous la responsabilité du Professeur A. J. B. Zehnder. Durant cette période, il a étudié les enzymes des bactéries méthanogènes ainsi que leur régulation. Il s'est en outre intéressé aux mécanismes homéostatiques qui permettent à certains micro-organismes de vivre à 100° C.

avant tout de l'influence de composés toxiques sur la capacité d'adaptation des organismes. En outre, elles visent à élucider la mécanismes de défense des organismes exposés aux composés toxiques.

Actuellement, nous utilisons des algues vertes comme objet d'étude pour déterminer l'influence de l'augmentation de la concentration de radicaux dans la cellule et dans son environnement. De tels radicaux sont produits par les réactions chimiques qui se produisent dans l'environnement. Ils peuvent être générés par les algues lorsque celles-ci entrent en contact avec des composés toxiques tels que métaux lourds, nitroaromates ou herbicides, ou bien lorsqu'elles sont exposées aux rayons U.V.

Rik I. L. Eggen

Chimie moléculaire des surfaces

La chimie moléculaire des interfaces a pour objectif la compréhension des structures et des réactions de surface, et ce, tant au niveau moléculaire qu'atomique. Il est nécessaire de bien connaître ces mécanismes pour pouvoir décrire les rapports entre ces structures et leur réactivité, et proposer des modèles qui rendent compte de la complexité de notre environnement. Les réactions à la surface sont omniprésentes dans l'hydrosphère: on les trouve dans les sédiments, les eaux de surface et dans l'eau atmosphérique. Voici quelques exemples: adsorption/désorption et transport des métaux lourds et des substances organiques nocives, mobilisation et rétention de substances nocives lors de la minéralisation et de la déminéralisation, transformations chimiques et photochimiques, formation d'oxygène réactif, adhésion de bactéries sur les surfaces, et modification de ces surfaces par les bactéries (exemple: bactéries réduisant le sulfate ou le fer), nombreuses autres réactions sur les surfaces biologiques.

Recherches réalisées jusqu'à présent à l'EAWAG

À l'EAWAG, la chimie moléculaire des surfaces peut se réclamer d'une longue tradition. Ces dernières années, de nombreuses méthodes modernes, notamment dans le domaine de la spectroscopie, ont permis d'observer directement les structures à la surface. L'intérêt porte avant tout sur les méthodes qui fonctionnent en présence d'eau ou d'air, c'est-à-dire en condition environnementale. Avec l'aide du groupe de recherche du Professeur A. Schweiger (EPFZ), des méthodes de résonance magnétique ont été appliquées à l'observation de la structure superficielle des métaux lourds (Cu, Cr) [1]. En collaboration avec le groupe de recherche de A. Manceau, Université de Paris, la EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy)

a été utilisée pour déterminer la structure de complexes tels que les oxydes et hydroxydes de manganèse [2]. Depuis près de 4 ans, l'EAWAG dispose d'un microscope à effet tunnel et d'un microscope à force atomique (RTM/AFM, cf. article de C. Eggleston en page 6 du présent numéro) et un spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) [3].

Développements en cours

À l'heure actuelle, le soussigné s'intéresse avant tout aux applications possibles et aux développements des méthodes IRTF et RTM/AFM. Ces méthodes sont en quelque sorte complémentaires. L'IRTF convient à l'analyse des adsorbats polyatomiques de surface, tandis que les méthodes RTM/AFM conviennent à l'étude de la topographie des structures à la surface atomiques. Voici une description de ces deux types de méthode et des projets en cours.

L'IRTF mesure l'agitation des molécules, laquelle permet de faire des déductions sur le genre et la structure des adsorbats superficiels. Au cours de l'année dernière, j'ai développé une méthode grâce à laquelle les spectres superficiels peuvent être mesurés en fonction des variables de solution pour des éléments ATR recouverts. Ainsi, l'IRTF permet de mesurer des isothermes d'adsorption en combinaison avec des informations spectrales sur les structures en jeu. Grâce à des analyses mathématiques à multi-composantes, nous avons pu montrer que l'oxalate forme différents complexes sur TiO_2 , en fonction du pH et de la concentration de la solution [4]. En outre, l'IRTF permet d'observer directement depuis la phase aqueuse les transformations de la phase solide. Ce genre de recherche sera appliqué dans le cadre du projet prioritaire. Les recherches envisagées portent sur l'adsorption et l'insertion de composés organiques et de métaux sur



Stephan Hug a obtenu son PH. D. en chimie physique à l'Université de Californie à Santa Cruz. Il a consacré son étude à la spectroscopie à rayon laser à haute définition dans le temps (de l'ordre de la nanoseconde), méthode grâce à laquelle il a analysé les pigments naturels et artificiels ainsi que les états excités des polyènes et des cations polyènes. Il a porté un intérêt particulier à l'appréciation cinétique des données spectrales à haute définition temporelle. De 1990 à 1992, il a travaillé en qualité de postdoctorant pour le Fonds national de la recherche à l'Université de Stanford. A cette occasion, il a étudié le transfert des électrons dans les porphyrines et les complexes métalliques permettant le transfert des électrons en recourant à la spectroscopie à modulation de champ électrique. Depuis le printemps 1992, il collabore à la Division de chimie à l'EAWAG.

des argilominéraux. Elles serviront également à caractériser les sédiments. En collaboration avec les groupes de recherche de la division de Microbiologie, nous étudions l'adhésion des bactéries sur des surfaces solides au moyen de l'ATR-IR.

RTM/AFM: ces deux méthodes ont été introduites par C. Eggleston à l'EAWAG. Elles continueront d'être appliquées dans mon domaine [5]. La RTM/AFM permet de suivre les modifications de surface durant les réactions chimiques et photochimiques, comme par exemple la transformation des surfaces d'oxyde de fer durant l'oxydation catalytique de substances organiques, ou bien la formation de

Notre rivière voisine

phases Cr(III) en corrélation avec la réduction de Cr(IV) sur les surfaces. Ces réactions sont importantes pour la transformation des minéraux, conjuguée avec l'adsorption ou la mobilisation des métaux lourds et des substances organiques nocives. Par ailleurs, notre but est d'obtenir des représentations des surfaces modifiées par les micro-organismes et des surfaces biologiques.

Projets en cours de réalisation

- Mesures IRTF *in situ* des réactions photochimiques de surface. Dégradation photochimique de matières organiques sur des oxydes de titane et de fer.
- Combinaison des modèles de quantification des complexes de surface recourant aux spectres IRTF, compte tenu de la charge superficielle.
- Transformation des phases solides lors de l'oxydation photocatalytique de substances organiques sur des surfaces d'oxydes de fer grâce aux méthodes RSM/AFM et IRTF (en collaboration avec C. Eggleston).
- Dissolution réductrice des oxydes de manganèse en présence d'oxalate, de fer(II) et de lumière (en collaboration avec B. Sulzberger, H.U. Laubscher et E. Shtamm).
- Adhésion des bactéries sur les surfaces solides, mesurées par IRTF: hypothèses sur les interactions structurales (en collaboration avec B. Jukker, H. Harms et A. Zehnder).
- Interprétation des spectres IR grâce aux calculs de mécanique quantique (en collaboration avec le Professeur B. Calzaferri, Université de Berne).

Plans et objectifs à long terme

Il faudra combiner les diverses méthodes et les appliquer consciencieusement si on veut parvenir à une meilleure compréhension de ce qui se passe au niveau moléculaire

Le terrain à travers lequel le Chriesbach s'écoule était autrefois un marécage. Aujourd'hui, cette rivière entraîne beaucoup d'eau provenant des STEP, ce qui explique les concentrations très élevées en substances nutritives qu'elle contient.

Le cliché du 6 juin 1994, montre que la force hydraulique de la crue du 19 mai 1994 ne parvient pas à renouveler le lit et à éliminer l'enherbement. Les analyses effectuées par la Division de limnologie ont montré que cet enherbement ne provient pas de l'apport trop élevé en substances nutritives, contrairement à ce que l'on croit d'habitude: bien plus, il est dû à l'expo-



sition exagérée à la lumière par manque d'ombrage ainsi qu'au manque de charge alluvionnaire.

Diana Hornung

lure lors des réactions de surface qui se produisent dans l'environnement et qui sont utilisées en technologie environnementale. En collaboration avec d'autres groupes internes et externes à l'EAWAG, nous continuerons d'évaluer les nouvelles méthodes chimiques et physiques et de les appliquer aux problèmes qui se posent en technologie de l'environnement. Afin de pouvoir analyser les phases réactives de brève durée, nous envisageons d'installer à l'EAWAG un spectroscope avec pouvoir de résolution dans le temps.

Notre objectif à long terme consiste à mieux comprendre les interactions des substances naturelles et anthropogènes avec des surfaces minérales et biologiques. Ainsi, nous serons en mesure de mieux décrire les cycles de matières et le cheminement des substances aussi bien dans l'atmosphère, dans l'hydrosphère que dans la pédosphère et en particulier dans les sédiments. Il faut pouvoir estimer de manière fiable les risques émanant par exemple des pollutions résiduelles. Une bonne compréhension des réactions de surface au niveau moléculaire permet également de développer et d'optimiser des procédés conçus tout exprès pour la

production d'eau potable, le traitement des eaux usées polluées et l'assainissement des sols contaminés. L'appréciation des risques de contamination et des mesures d'assainissement requiert une connaissance globale et précise des cycles naturels et anthropogènes dans lesquels les réactions de surface jouent sans conteste un rôle décisif.

Stephan Hug

- [1] Mutschli, H., Aspects of the Molecular Structure in Surface Complexes: Spectroscopic Investigations in *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm, ed., Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [2] Wehrli, B., G. Friedl and A. Manceau, Interface Reaction Products of Manganese Oxidation at the Sediment-Water, in *Aquatic Chemistry in C.P. Huang et al., eds, ACS Advances in Chemistry*, 1993.
- [3] Biber, M. V. and W. Stumm, An in-situ ATR-FTIR study: the surface coordination of salicylic acid on aluminium and iron(III) oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 763-768 (1994).
- [4] Hug, S. J. and B. Sulzberger, In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO₂ in the aqueous phase, *Langmuir*, 10, 3587-3597 (1994).
- [5] Eggleston, C. M. and S.J. Hug, Raster-Tunnel und Raster-Kraft Mikroskopie in *Physikalisch-Chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Springer-Verlag, in press.

Nouvelles techniques en spectrométrie de masse

L'analyse environnementale recourt toujours plus à la spectrométrie de masse (MS) pour identifier et quantifier les substances étudiées. Combinée avec la chromatographie en phase gazeuse (GC), elle permet de discerner des composés volatils. A la différence des méthodes de détection habituelles, telle que l'ionisation par flamme, la spectrométrie de masse livre, selon le genre d'ionisation, des renseignements sur le poids moléculaire et sur la structure des composés. L'avènement de techniques d'ionisation douces, telle que l'ionisation par électrospray (ESI), a permis d'élargir la palette des composés organiques détectables avec la MS. En effet, l'ESI permet de discerner également les substances polarisées et des substances de grande masse, comme par exemple: les tensio-actifs anioniques et cationiques, les acides de sulfure benzéniques, les complexes métalo-organiques et les protéines.

Etant donné ces développements, l'EAWAG a installé un spectromètre qui, en addition aux appareils déjà existants, permet de travailler en MS tandem et en MS à haute résolution. Il permet même le couplage à la chromatographie en phase liquide (LC-MS). La MS tandem permet de définir un composé directement à partir d'un mélange. Grâce à la MS à haute résolution, il est possible d'associer des formules élémentaires aux molécules et aux fragments. Ces propriétés nous permettent par exemple de distinguer les sulfonates de benzène d'alkyle présent dans les sédiments, et ce, en fonction de leur forme linéaire ou ramifiée. Quant à l'ESI, elle intervient dans l'analyse des composés ioniques et des composés polarisés qui sont directement introduits dans le spectromètre de masse ou sont préalablement séparés grâce à la HPLC. L'ESI permet par exemple d'étudier directement le complexe intact Fe(III)-EDTA, intervenant dans la

phototransformation de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA). Cette méthode permet de mieux comprendre les mécanismes de dégradation. De plus, l'ESI permet de détecter des molécules avec une masse allant jusqu'à 100'000 Dalton. Cette capacité est avant tout utile pour l'observation des modifications des enzymes.

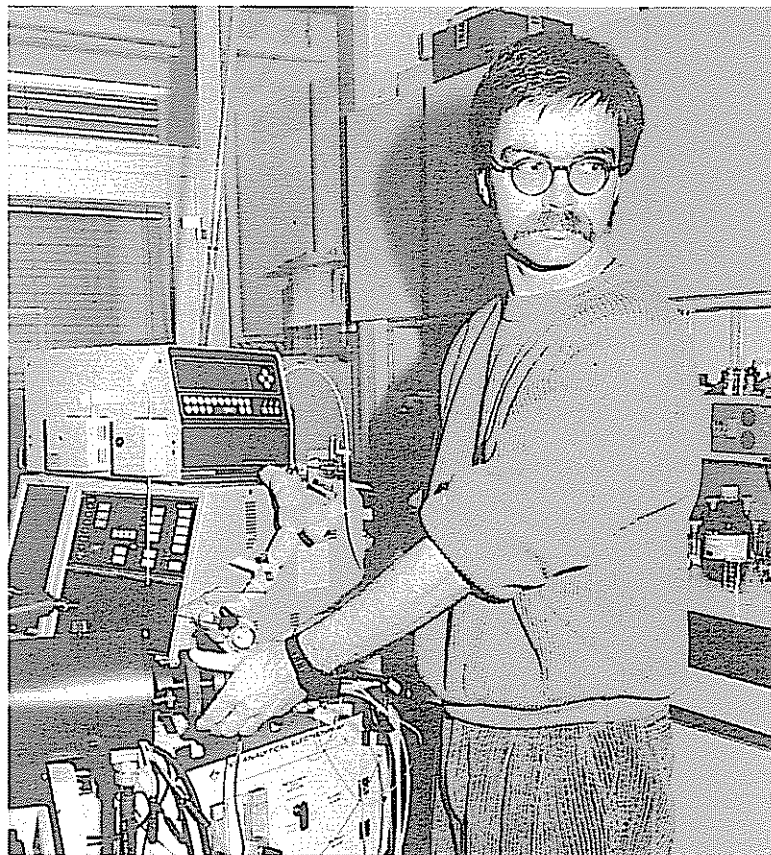
Projet en cours de réalisation

- Différenciation GC/MS/MS des sulfonates de benzène d'alkyle dans les carottes sédimentaires (Suter, Reiser, Giger).
- Analyses ESI de la phototransformation du complexe Fe(III)-EDTA (Suter, Karametaxas, Sulzberger, Giger).

- Analyses de la biodégradation des polyéthoxylates d'alkyle avec LC-MS (Suter, Zanette, Marcomini, Giger).
- Analyses ESI de l'inactivation de dioxygénases métacyclolytiques (Suter, Kohler).

Marc J.-F. Suter

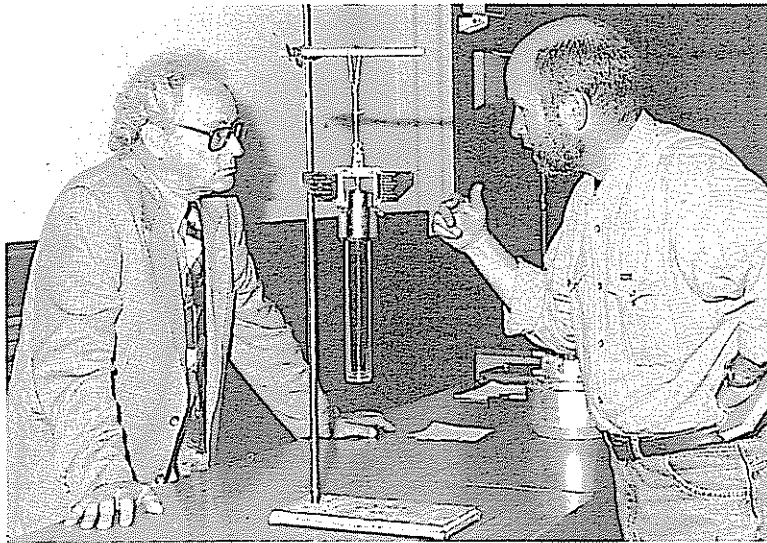
- [1] M.J.-F. Suter et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 86 (1988) 201-208.
- [2] M.J.-F. Suter et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 3 (1989) 62-66.
- [3] M.J.-F. Suter, R.M. Caprioli, J. *Am. Soc. Mass Spectrom.*, 3 (1992) 198-206.
M.J.-F. Suter et al., *Techniques in Protein Chemistry III*, Ed. R.H. Angeletti, Academic Press Inc., 1992, 447-55.



Marc Suter, en train d'introduire le tube ESI dans le spectromètre de masse tout en contrôlant le tableau de commande.

Curriculum: études de chimie à l'Université de Berne, 1982, obtention de la licence après un travail de diplôme sur l'emploi de la spectrographie de masse dans l'analyse des réactions de transposition en phase gazeuse [1]. Thèse de doctorat sous la direction du Professeur Schlunegger (Université de Berne), intitulée «Entwicklung eines hybriden BE-Quistor-Quadrupol-MS» [2]. Doctorat post-grade auprès du Professeur Caprioli, University of Texas, Houston, consacré aux applications MS en biochimie et en médecine avec, notamment, un aperçu des nouvelles techniques telles que LC-MS, CZE-MS et MALDI [3]. Depuis 1991, membre du groupe conduit par le Professeur W. Giger à l'EAWAG.

Le Professeur H. Ambühl part à la retraite



Le 25 mai 1994, le Professeur H. Ambühl a tenu sa leçon d'adieux, consacrée à l'état actuel des recherches sédimentologiques de l'EAWAG et de l'EPFZ. Ils étaient légion, les collaboratrices et collaborateurs de l'EAWAG ainsi que les anciennes et anciens collègues à être accourus pour applaudir longuement son énorme engagement à la fois en qualité de chef de la Division limnologique de l'EAWAG et de professeur à l'EPFZ. Il a donné un élan décisif à la recherche limnologique suisse et a fortement marqué de sa personnalité cette branche enseignée à l'EPFZ. C'est à juste titre qu'il a été honoré en conséquence.

Heinz Ambühl a suivi sa scolarité obligatoire à Aarau. Il a alors connu le Professeur Paul Steinmann, pédagogue qui savait enthousiasmer ses élèves pour la nature. Les travaux de Steinmann sur les feras et la faune des torrents de montagne ont insufflé l'esprit de la biologie à Heinz Ambühl qui s'est mis à étudier la biologie à l'EPFZ et à faire des recherches dans ce domaine. Heinz Ambühl n'est pas le seul à avoir ainsi découvert sa vocation: l'école de Steinmann a produit toute une volée de spécialistes renommés dans le domaine de l'hydrologie environnementale. Après des études à l'EPFZ, Heinz Ambühl a commencé, sous la direction du Professeur Otto Jaag, sa thèse de doctorat intitulée «Die Bedeutung der Strömung als ökologischer Faktor». Profitant du peu de temps libre que lui laissait sa charge d'hy-

drobiologiste du canton d'Argovie, il a mené à bien sa thèse qui a été honorée en 1959 de la médaille d'argent de l'EPFZ. A une époque où l'hydrologie en était à ses premiers balbutiements, sa charge d'hydrologiste cantonal l'avait rendu conscient du rôle important que la pratique devait jouer dans la recherche. Il a toujours mis l'accent sur la rigueur des prélèvements scientifiques et des méthodes d'analyse dans les cas de pollution et de mort des poissons. L'analyse des eaux lacustres, dont la teneur en substances nutritives était parfois presque inexistante, exigeait une précision qui n'avait pas cours au début des années soixante. Au lieu de s'en plaindre, il s'est mis à l'oeuvre et a développé, mis au point et perfectionné ses propres méthodes et instruments. Ses facultés manuelles et sa profonde

culture générale lui ont été d'un grand secours. L'optimisation des techniques de mesure et de prélèvement est restée son cheval de bataille jusqu'à aujourd'hui. Les vacances semestrielles ont toujours été pour lui l'occasion de transformer ses idées en plans réalisables en atelier – c'était sa manière de «planifier» ses vacances. Ces dernières années, il s'est surtout consacré aux prélèvements non perturbateurs de jeunes sédiments et à leur préparation immédiate.

En 1960, il a été nommé chef de la Division d'hydrologie et de limnologie à l'EAWAG/EPFZ. Sa charge ne l'a pas empêché d'avoir toujours une oreille pour les problèmes de la pratique. Il a dirigé de nombreux travaux de diplôme et de doctorat qui étaient consacrés aux problèmes concrets de l'hydrologie environnementale. Heinz Ambühl a également joué un rôle important de coordinateur dans le cadre de la construction et de l'agrandissement de l'EAWAG et du centre de recherche de Kastanienbaum. Sous la houlette du Professeur O. Jaag, il a assumé toujours plus de charges en qualité d'enseignant à l'EPFZ. En octobre 1972, il a été nommé Professeur extraordinaire à la Chaire d'hydrologie. Il s'est beaucoup engagé pour son enseignement à l'EPFZ. Il accordait une priorité absolue au renouvellement constant de ses cours en fonction des exemples fournis par la recherche limnologique. L'impact de ses cours lui ont procuré une audience garantie. Les étudiantes et étudiants furent toujours plus nombreux à s'annoncer chez le Professeur H. Ambühl pour leur travail de diplôme. Si, dans les années 60, on comptait 1 à 2 travaux de diplôme par année en hydrologie, ce nombre oscille maintenant entre 8 et 10. De même, le nombre de doctorats «parrainés» par le Professeur H. Ambühl est très élevé: il n'y en a pas moins de 35. La double charge qu'il a assumée en qualité de chef de

Photo (en haut): Le Professeur Ambühl (à gauche) en conversation avec M. Sturm

division à l'EAWAG et de professeur à l'EPFZ a aussi exigé des sacrifices et a fini par ébranler sa santé.

Ses nombreux talents et sa profonde connaissance du domaine limnologique ont profité à beaucoup de collaboratrices et collaborateurs. Il a consacré les rares jours de vacances qu'il s'est offerts et les nombreuses fins de semaine à dépouiller la littérature scientifique. Il en a dressé une bibliographie impressionnante, comportant près de 20'000 publications classées d'après les auteurs et les mots-clés. Cette bibliographie et la riche expérience que H. Ambühl a accumulée en qualité de rédacteur de la «Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie» (aujourd'hui intitulée «Aquatic Sciences») ont imprimé leur sceau sur de nombreux doctorats, tant au niveau de la présentation que du contenu. Les manuscrits relus par H. Ambühl étaient généralement annotés de nombreuses remarques marginales et d'utiles corrections.

En revanche, son jugement était impitoyable pour les conclusions à l'emporte-pièce et les travaux mal étayés, de même que pour les propos alarmistes tenus dans la presse. Ses réactions tranchées contrastaient beaucoup avec son attitude



Cérémonie d'adieu de la Division de limnologie (de g. à d.):

premier rang: Christine Heller, Barbara Känel, Elisabeth Meyer (chef de Division a.i. 1994) Alexander Imhof, Heinrich Eisenmann, Bruno Ribbi, Urs Uehlinger, Daniel Steiner.

deuxième rang: Andreas Frutiger, Markus Naegeli, Ursina Hartmann, Doris Hohmann, Christa Jolidon, Heinz Ambühl, Hans Ruedi Bürgi, Ursula Tobler.

derrière: Rainer Zah, Fred Stössel, Heinz Bachmann, Peter Bossard (chef de Division a.i. 1995).

par ailleurs extrêmement conciliante. Lorsqu'il parlait en public, il traitait ses sujets de manière objective et savait faire passer le message sans porter préjudice à la qualité scientifique de l'information.

Dans le domaine des écosystèmes, 1 ou 2 années d'étude ne suffisent pas pour aboutir à des résultats scientifiques pertinents. En effet, les phénomènes naturels sont des processus lents pour la plupart. Il n'y a pas de conclusion scientifiquement assurée sans une collection de données consciencieusement enregistrées pendant de longues années. A la tête de sa division, H. Ambühl a institué un barème d'eutrophie grâce auquel il est possible de comparer la limnologie des lacs oligotrophes, mésotrophes, eutrophes et ultratrophes.

Ces séries de données limnologique à long terme sont uniques, à quelques rares exceptions près, et offrent aujourd'hui des possibilités insoupçonnées quant à la simulation et à la vérification d'hypothèses scientifiques. De nombreux modèles sur ordinateur (portant l'indication quasiment anonyme «Données EAWAG») ont été alimentés avec ces données, puis vérifiés. Ces modèles ont ensuite servi de base aux modèles de lacs grâce auxquels il a été possible de simuler l'effet des mesures d'assainissement interne dans différents lacs du Plateau suisse.

Nous souhaitons à Heinz Ambühl une bonne continuation et espérons l'accueillir encore souvent à l'EAWAG, car ses suggestions sont toujours enrichissantes.

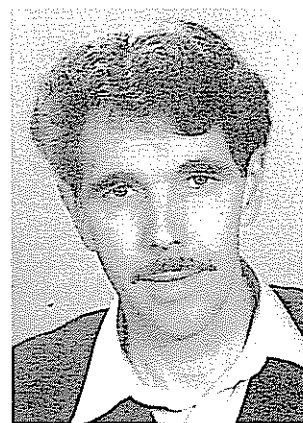
Derniers adieux à Paul Schlup

Notre photographe nous a quittés le 12 juillet 1994, surpris par un infarctus dans sa 53^e année, en pleine force de l'âge.

Paul Schlup est entré au service de l'EAWAG en 1966. A cette époque, l'EAWAG n'était encore qu'une institution de petite taille, dispersée entre plusieurs bâtiments. Bien qu'il eût été photographe diplômé, il commença plutôt par faire des travaux de dessinateur. Pour la photographie, il disposait d'une petite chambre noire mansardée sous le toit de l'ancienne

maison qu'occupait l'EAWAG à la Physikstrasse à Zurich. Mais la simplicité de l'équipement ne nuisait en rien à la qualité de son travail. Lorsque notre institut a déménagé pour s'installer à Dubendorf, le service de photographie reçut 2 chambres noires, ainsi qu'un petit atelier et une installation de reproduction moderne.

Tous ceux qui firent appel aux services de Paul Schlup ont toujours été impressionnés par la précision dont il faisait preuve dans son travail. En Paul, nous avons perdu



un ami et un collègue dont le douloureux souvenir restera gravé dans nos mémoires. Merci et Adieu.

Heinz Bachmann

Les tirés à part peuvent être demandés à la bibliothèque de l'EAWAG

Parutions de l'EAWAG

- 1823 **Bendinger, B., Rijnaarts, H.H.M., Altendorf, K., Zehnder, A.J.B.:** Physicochemical Cell Surface and Adhesive Properties of *Corynebacterium* Bacteria Related to the Presence and Chain Length of Micolic Acids. *Appl. Environ. Microbiol.* **59**, 3973–3977. (1993)
- 1824 **Bouwer, E. J., Zehnder, A. J. B.:** Bioremediation of Organic Compounds – Putting Microbial Metabolism to Work. *TIB-TECH* **11**, 360–367 (1993)
- 1825 **Bundi, U., Leu, D.:** Stickstoffhaushalt in der Schweiz: Konsequenzen für Gewässerschutz und Umweltentwicklung. Bericht der Eidg. Gewässerschutzkommission. Schriftenreihe Umwelt, Nr. 209, Bern, 1993. 74 S.
- 1826 **Eggleston, C.M., Stumm, W.:** Scanning Tunneling Microscopy of Cr(III) Chemisorbed on α -Fe₂O₃ (001) Surfaces from Aqueous Solution: Direct Observation of Surface Mobility and Clustering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4843–4850 (1993).
- 1827 **Jannasch, W.H., Egli, T.:** Microbial Growth Kinetics : A Historical Perspective. *Antonie van Leeuwenhoek* **63**, 213–224 (1993).
- 1828 **Egli, T., Lendenmann, U., Snozzi, M.:** Kinetics of Microbial Growth With Mixtures of Carbon Sources. *Antonie van Leeuwenhoek* **63**, 289–298 (1993).
- 1829 **Bondietti, G., Sinniger, J., Stumm, W.:** The Reactivity of Fe(III)(hydr)oxides: Effects of Ligands in Inhibiting the Dissolution. *Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Engng. Aspects* **79**, 157–167 (1993).
- 1830 **Kappeler, J., Gujer, W.:** Verification and Applications of a Mathematical Model for «Aerobic Bulking». *Water Res.* **28**, 311–322 (1994).
- 1831 **Eggleston, C.M.:** Direct Scanning Tunneling Microscope (STM) Observation of Cr(III) Complexes on Hematite (001) Surfaces. *Aquatic Sci.* **55**, 240–249 (1993).
- 1832 **Jaeger, C.C.:** The Cultural Evolution of Rational Choice. *Int. Sociology* **8**, 497–503 (1993).
- 1833 **Kappeler, J., Gujer, W.:** Development of a Mathematical Model for «Aerobic Bulking». *Water Res.* **28**, 303–310 (1994).
- 1834 **Barry, R.C., Schnoor, J.L., Sulzberger, B., Sigg, L., Stumm, W.:** Iron Oxidation Kinetics in an Acidic Alpine Lake. *Water Res.* **28**, 323–333 (1994).
- 1835 **Frutiger, A., Schib, J.-L.:** Limitations of FST Hemispheres in Lotic Benthos Research. *Freshwater Biology* **30**, 463–474 (1993).
- 1836 **Frutiger, A.:** Reply to Stutzner. *Freshwater Biology* **30**, 485–486 (1993).
- 1837 **Münnich, M.:** On the Influence of Bottom Topography on the Vertical Structure of Internal Seiches. *Diss. ETHZ Nr. 10434*, Zürich 1993.
- 1838 **Hoigné, J., Zuo, Y., Nowell, L.:** Photochemical Reactions in Atmospheric Waters: Role of Dissolved Iron Species. In: «Aquatic and Surface Photochemistry», G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.), *Lewis Publ.* Boca Raton, 1994. pp. 75–84.
- 1839 **Bürgi, H.R.:** Das Plankton – bizarre, schwebende Wasserlebewesen. In: «Sempachersee». *Mitt. Naturforsch. Ges. Luzern* **33**, 105–121 (1993).
- 1840 **Stumm, W.:** From Surface Acidity to Surface Reactivity; Inhibition of Oxide Dissolution. *Aquatic Sci.* **55/4**, 273–280 (1993).
- 1841 **Akeret, B.:** Ein neuer Fundort von *Aldrovanda vesiculosa* L. in der Nordschweiz und einige Bemerkungen zu *Stratiotes aloides*, L. *Bot. Helv.* **103**, 193–199 (1993).
- 1842 **Xue, H., Sigg, L.:** Free Cupric Ion Concentration and Cu(II) Speciation in a Eutrophic Lake. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1200–1213 (1993).
- 1843 **Xue, H., Sigg, L.:** Zinc Speciation in Lake Waters and its Determination by Ligand Exchange With EDTA and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **284**, 505–515 (1994).
- 1844 **Breedveld, M.W., Ludovicus C.D., Zevenhuizen, P.T.M., Zehnder, A.J.B.:** Response of Intracellular Carbohydrates to a NaCl Shock in *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii*TA-1 and *Rhizobium meliloti*SU-47. *J. Gen. Microbiol.* **139**, 3157–3163 (1993).
- 1845 **Kotronarou, A., Sigg, L.:** SO₂ Oxidation in Atmospheric Water: Role of Fe(II) and Effect of Ligands. *Environ. Sci. & Technol.* **27** (13) 2725–2735 (1993).
- 1846 **Imboden, D.M.:** The Energy Needs of Today Are the Prejudices of Tomorrow. *GAI A* **2**, 330–337 (1993).
- 1847 **Häner, A., Mason, C.A., Hamer, G.:** Aerobic Thermophilic Waste Sludge Biotreatment: Carboxylic Acid Production and Utilization During Biodegradation of Bacterial Cells Under Oxygen Limitation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **40**, 904–909 (1994).
- 1848 **Häner, A., Mason, C.A., Hamer, G.:** Death and Lysis During Aerobic Thermophilic Sludge Treatment: Characterization of Recalcitrant Products. *Water Res.* **28**, 863–869 (1994).
- 1849 **Biesterveld, S., Oude Elferink, S.J.W.H., Zehnder, A.J.B., Stams, A.J.M.:** Xylose and Glucose Utilization by *Bacteroides xylanolyticus* X5-1 Cells Grown in Batch and Continuous Culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 576–580 (1994).
- 1850 **Heijman, C.G., Holliger, C., Glaus, M.A., Schwarzenbach, R.P., Zeyer, J.:** Abiotic Reduction of 4-Chloronitrobenzene to 4-Chloroaniline in a Dissimilatory Iron-Reducing Enrichment Culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **59**, 4350–4353 (1993).
- 1851 **Ochs, M., Cosović, B., Stumm, W.:** Coordinative and Hydrophobic Interaction of Humic Substances with Hydrophilic Al₂O₃ and Hydrophobic Mercury Surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 639–650 (1994).
- 1852 **Field, J.A., Field, T.M., Poiger, T., Giger, W.:** Determination of Secondary Alkane Sulfonates in Sewage Wastewaters by Solid-Phase Extraction and Injection-Port Derivatization Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Environ. Sci. & Technol.* **28**, 497–503 (1994).
- 1853 **Charlet, L., Dise, N., Stumm, W.:** Sulfate Adsorption on a Variable Charge Soil and on Reference Minerals. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **47**, 87–102 (1993).
- 1854 **Uehlinger, U.:** Sauerstoff in der Glatt: Photosynthese, Respiration und Sauerstoffhaushalt in einem anthropogen stark beeinflussten Mittellandfluss (Glatt, Kt. Zürich). *Gas, Wasser, Abwasser* **74**, 123–128 (1994).

- 1855 **Hajdas, I., Ivy, S.D., Beer, J., Bonani, G., Imboden, D., Lotter, A.F., Sturm, M., Suter, M.**: AMS Radiocarbon Dating and Varve Chronology of Lake Soppensee: 6000 to 12000 ¹⁴C Years BP. *Climate Dynamics*, **9**, 107–116 (1993).
- 1856 **Huggenberger, P., Meier, E., Pugin, A.**: Ground-probing Radar as a Tool for Heterogeneity Estimation in Gravel Deposits: Advances in Data-Processing and Facies Analysis. *J. Appl. Geophys.* **31**, 171–184 (1994).
- 1857 **Fent, K., Bucheli, T.D.**: Inhibition of Hepatic Microsomal Monooxygenase System by Organotins in Vitro in Freshwater Fish. *Aquat. Toxicol.* **28**, 107–126 (1994).
- 1858 **Peeters, F.**: Horizontale Mischung in Seen. Diss. Nr. 10476. Zürich 1994.
- 1859 **Urban, N.R.**: Retention of Sulfur in Lake Sediments. In: «Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs», L.A. Baker (Ed.). ACS Advances in Chemistry Series No. 237, Amer. Chem. Soc. 1994, pp. 323–369.
- 1860 **Kuhn, A., Johnson, A.C., Sigg, L.**: Cycles of Trace Elements in a Lake with a Seasonally Anoxic Hypolimnion. In: «Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs», L.A. Baker (Ed.). ACS Advances in Chemistry Series No. 237, Amer. Chem. Soc. 1994, pp. 473–497.
- 1861 **Poiger, T., Field, J.A., Field, T.M., Giger, W.**: Determination of Detergent-derived Fluorescent Whitening Agents in Sewage Sludges by Liquid Chromatography. *Anal. Methods and Instrumentation* **1**, No. 2, 104–113 (1993).
- 1862 **Ahel, M., Hrsak, D., Giger, W.**: Aero-bic Transformation of Short-Chain Alkylphenol Polyethoxylates by Mixed Bacterial Cultures. *Arch. Environ. Toxicol.* **26**, 540–5488 (1994).
- 1863 **Hoigné, J.**: Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal Set of Analytical Data. *Ozone Sci. & Engng.* **16**, 113–120 (1994).
- 1864 **Hoigné, J., Bader, H.**: Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part II: Lifetime of Added Ozone. *Ozone Sci. & Engng.* **16**, 121–134 (1994).
- 1865 **Leveau, J.H.J., de Vos, W.M., van der Meer, J.R.**: Analysis of the Binding Site of the LysR-Type Transcriptional Activator TcbR on the *tcbR* and *tcbC* Divergent Promoter Sequences. *J. of Bacteriology* **176**, 1850–1856 (1994).
- 1866 **Zuo, Y., Hoigné, J.**: Photochemical Decomposition of Oxalic, Glyoxalic and Pyruvic Acid Catalysed by Iron in Atmospheric Waters. *Atmospheric Environ.* **28**, 1231–1239 (1994).
- 1867 **Ahel, M., Giger, W., Koch, M.**: Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. *Water Res.* **28**, 1131–1142 (1994).
- 1868 **Ahel, M., Giger, W., Schaffner, C.**: Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – II. Occurrence and Transformation in Rivers. *Water Res.* **28**, 1143–1152 (1994).
- 1869 **Vojtyla, P., Beer, J., Stavina, P.**: Experimental and Simulated Cosmic Muon Induced Background of a Ge Spectrometer Equipped with a Top Side Anticoincidence Proportional Chamber. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Res. B* **86**, 380–386 (1994).
- 1870 **Boller, M., Schwager, A., Eugster, J., Mottier, V.**: Dynamic Behavior of Intermittent Buried Filters. *Water Sci. Tech.* **28**, No. 10, 99–107 (1993).
- 1871 **Zeh, M., Dönni, W.**: Restoration of Spawning Grounds of Trout and Grayling in the River High-Rhine. *Aquatic Sci.* **56/1**, 59–69 (1994).
- 1872 **Jaeger, C.C., Rust, A.J.**: Ethics as a Rule Systems: The Case of Genetically Engineered Organisms. *Inquiry* **3**, 65–84 (1993).
- 1873 **Lendenmann, U.**: Growth Kinetics of *Escherichia coli* with Mixtures of Sugars. Diss. ETHZ No. 10658, Zürich 1994.
- 1874 **Biesterveld, S., Zehnder, A.J.B., Stams, A.J.M.**: Regulation of Product Formation in *Bacteroides xylanolyticus* X5-1 by Interspecies Electron Transfer. *Appl. & Environ. Microbiol.* **60**, 1347–1352 (1994).
- 1875 **Fent, K.**: Einfluss von Umweltschadstoffen auf Fische. *Wasser, Energie, Luft* **66**, 26–30 (1994).
- 1876 **Bundi, U.**: Neue Ansätze für den Gewässerschutz. Von rein technischen zu integrierenden Schutzmassnahmen. *Technische Rundschau* **25.3**. 1994.
- 1877 **Bundi, U.**: Umfassende Umweltpolitik – Stickstoff-Problematik als Wegweiserin. VGL Information Nr. 1 (1994).
- 1878 **Bosma, T.N.P., Cottaar, F.H.M., Posthumus, M.A., Teunis, C.J., van Veldhuizen, A., Schraa, G., Zehnder, A.J.B.**: Comparison of Reductive Dechlorination of Hexachloro-1,3-butadiene in Rhine Sediment and Model Systems with Hydroxocobalamin. *Environ. Sci. & Technol.* **28**, 1124–1128 (1994).
- 1879 **Egli, T., Zehnder, A.J.B.**: Phosphate and Nitrate Renovation. *Curr. Opinion in Biotechnol.* **5**, 275–284 (1994).
- 1880 **Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P.**: Sensing Reactive Mineral Surfaces in Natural Sediments by Nitroaromatic Model Compounds. In: «Transport and Reactive Processes in Aquifers», T. Dracos, F. Stauffer (Eds.). Balkema, Rotterdam 1994, pp. 67–72.
- 1881 **Ahel, M., Scully, F.E., Hoigné, J., Giger, W.**: Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere* **28**, 1361–1368 (1994).
- 1882 **Rothen, S.M.**: Carbon Dioxide Reduction in an Optimization Model – A Case Study for Switzerland. *Swiss J. Economics & Statistics* **130/2**, 145–170 (1994).
- 1883 **Höhener, P., Gächter, R.**: Nitrogen Cycling Across the Sediment–Water Interface in an Eutrophic, Artificially Oxygenated Lake. *Aquatic Sci.* **56/2**, 115–132 (1994).
- 1884 **Bloesch, J.**: A Review of Methods Used to Measure Sediment Resuspension. *Hydrobiologia* **284**, 13–18 (1994).
- 1885 **Gloor, M., Wüest, A., Münnich, M.**: Benthic Boundary Mixing and Resuspension Induced by Internal Seiches. *Hydrobiologia* **284**, 59–68 (1994).
- 1886 **Boller, M.**: Trends in Water Filtration Technology. *J. Water SRT – Aqua* **43**, 65–75 (1994).
- 1887 **Biber, M.V., dos Santos Afonso, M., Stumm, W.**: The Coordination Chemistry of Weathering: IV. Inhibition of the Dissolution of Oxide Minerals. *Geochim Cosmochim Acta* **58**, 1999–2010 (1994).
- 1888 **Wüest, A.**: Interaktionen in Seen: Die Biologie als Quelle dominanter physikalischer Kräfte. *Limnologia* **24/2**, 93–104 (1994).



1889 **Behra, R.**: Interaction of Cadmium, Lead and Zinc With Calmodulin From Rainbow Trout, Sea Mussels And a Green Alga. *The Sci. of the Total Environment, Suppl.* 1993, pp. 647-653.

1890 **Güttinger, H.**: Combined Interpretation of Biological and Chemical Field Data to Evaluate Ecotoxicity of Chemical Substances. *The Sci. of the Total Environment, Suppl.* 1993, pp. 1539-1545.

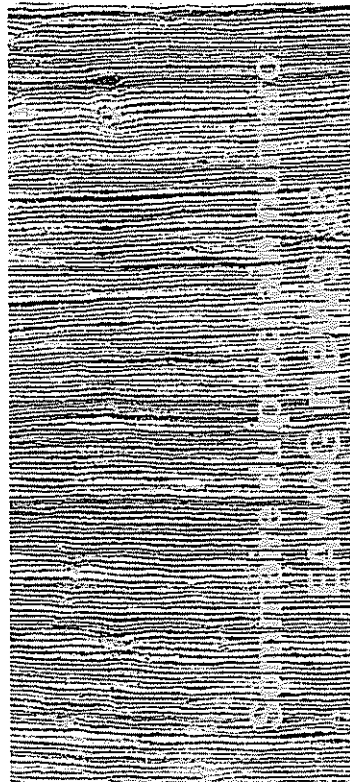
1891 **Bundi, U.**: Stickstoffmanagement – Vehikel für integrierten Gewässerschutz. *Gas, Wasser, Abwasser* 74, 482-487 (1994).

1892 **Biber, M.V., Stumm, W.**: An *In-Situ* ATR-FTIR Study: The Surface Coordination of Salicylic Acid on Aluminum and Iron(III) Oxides. *Environ. Sci. & Technol.*, 28, 763-768 (1994).

1893 **Huggenberger, P., Rauber, M., Stauffer, F.**: Integration of Geophysical and Sedimentological Information in the Stochastic Description of Inhomogeneities in Fluvial Gravel Deposits. In: «Transport and Reactive Processes in Aquifers». T. Dracos, F. Stauffer (Eds.). A.A. Balkema Rotterdam & Brookfield 1994, pp. 177-181.

1894 **Xue, H., Schnoor, J.L.**: Acid Deposition and Lake Chemistry in Southwest China. *Water, Air & Soil Pollution* 75, 61-78 (1994).

1895 **Stumm W.**: Acquisition of Solutes and Regulation of the Composition of Natural Waters. In: «Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives», G. Bidoglio,



Les archives de l'environnement: entre ordre et chaos

L'étude des sédiments tant naturels qu'anthropiques nous montre comment améliorer l'utilisation de nos ressources tout en ménageant l'environnement.

Aujourd'hui, nous consommons d'énormes quantités de matières, ce qui se traduit par la multiplication des décharges. Celles-ci se distinguent par leur structure chaotique, alors que les sédiments naturels résultent de processus ordonnés. Les calottes glacières, les sédiments lacustres, les sols issus de l'altération des roches et les décharges créées par l'être humain sont les archives de l'environnement, sujet auquel était consacré la journée d'information 1994 de l'EAWAG. Il est possible d'évaluer les atteintes à l'environnement que nous provoquons actuellement sur la base de l'étude de changements climatiques qui se sont produits voici plusieurs millénaires déjà. La connaissance du passé permet de faire des pronostics sur l'avenir et de définir comment nous devons nous comporter pour ménager l'environnement.

W. Stumm(Eds). ECSC, EEC, EAEC, Brussels & Luxembourg 1994, pp. 1-31.

1896 **Sigg, L., Xue, H.**: Metal Speciation: Concepts, Analysis and Effects. In: «Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives», G. Bidoglio, W. Stumm (Eds). ECSC, EEC, EAEC, Brussels & Luxembourg 1994, pp. 153-181.

1897 **Kari, F.G.**: Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. Diss. ETHZ Nr. 10698, Zürich 1994.

1898 **Aeschbach-Hertig, W.**: Helium und Tritium als Tracer für physikalische Prozesse in Seen. Diss. ETHZ Nr. 10714, Zürich 1994.



BULLETIN DE COMMANDE

Envoyez-moi s'il vous plaît les

EAWAG NEWS régulièrement en français allemand anglais

Publications suivantes (n°)

Remarque

mon adresse a changé (voici l'ancienne)

Date

M./Mme _____

Nom/Prénom _____

Entreprise/Organisation _____

Rue _____

Pays, code postale et ville _____

Téléphone _____

Téléfax _____



EAWAG
Bibliothèque
CH-8600 Dübendorf
Suisse