

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

INRS-Eau

MÉMOIRE

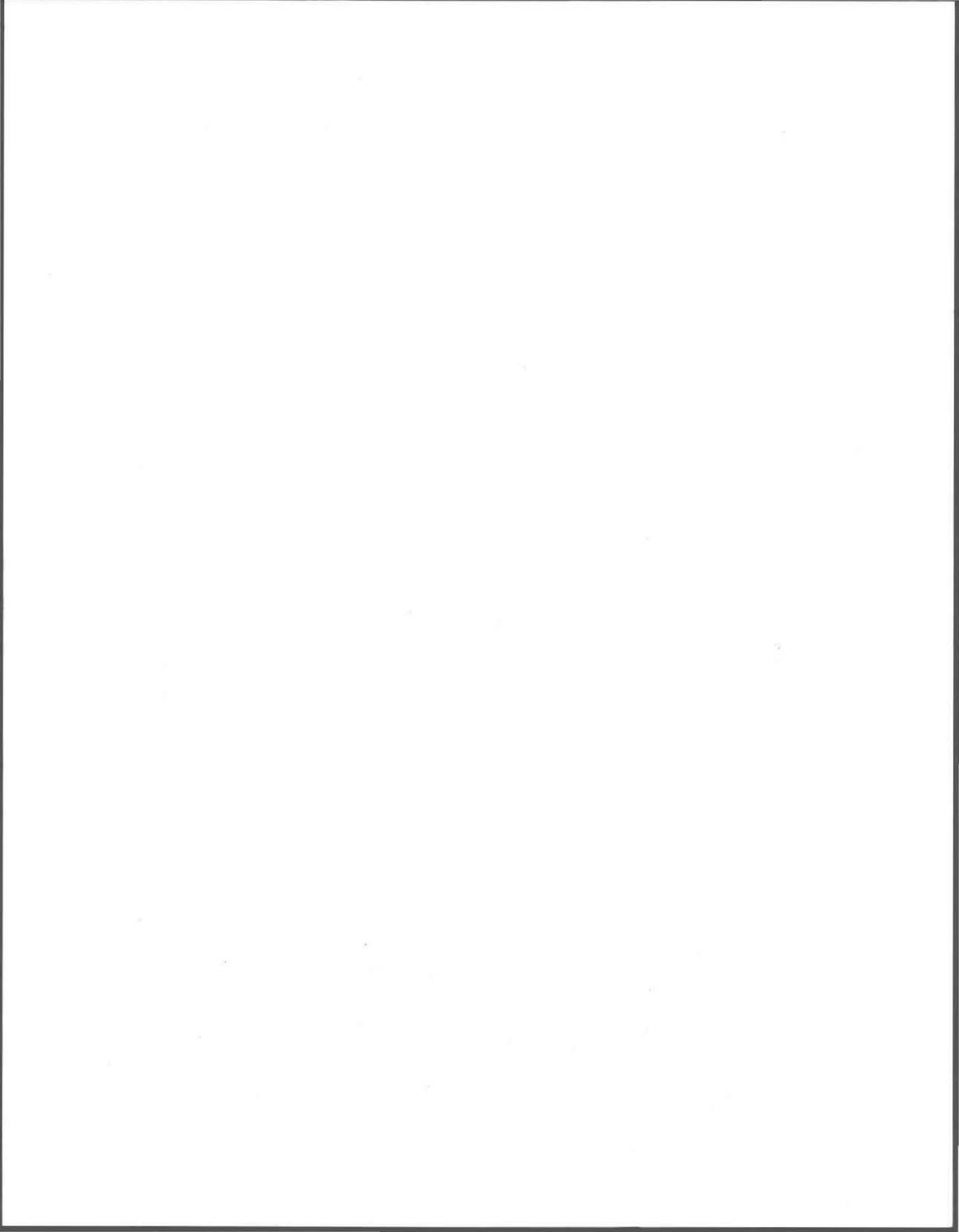
MAÎTRISE ÈS SCIENCES DE L'EAU

par

François Aubé

**PHOTORÉDUCTION DU FER DANS LA COLONNE D'EAU
EN MILIEU LACUSTRE**

AOUT 1994

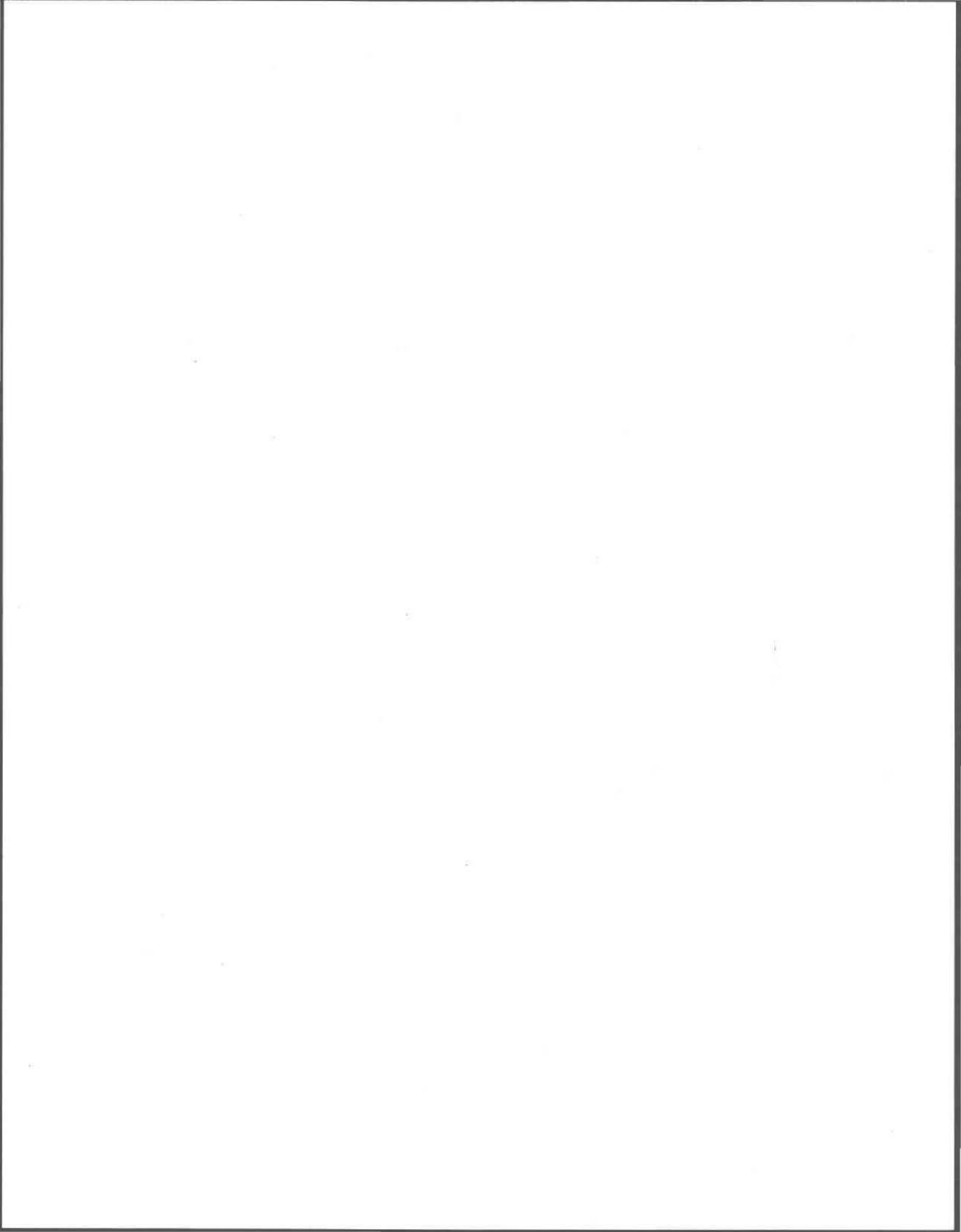


RÉSUMÉ

L'importance du fer en milieu aquatique est connue depuis longtemps. Les oxyhydroxydes de fer(III) jouent, entre autres, un rôle important dans la biogéochimie des éléments traces, particulièrement de métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) et d'anions traces (As, Se). Plus précisément, ces éléments traces s'associent aux oxyhydroxydes de fer(III); une dissolution de ces oxyhydroxydes s'accompagne d'une mise en solution des éléments traces associés. Il est donc nécessaire de comprendre le cycle du fer dans la colonne d'eau pour comprendre le cycle de ces éléments.

On observe, pour certaines conditions, un cycle diurne du fer dans la colonne d'eau de certains lacs. Quelques études qualitatives ont suggéré que le cycle observé est causé par la photoréduction du fer(III) en fer(II). Plusieurs études ont démontré en laboratoire que la dissolution et la réduction du fer(III) peut se faire selon six processus majeurs. Par contre, aucune étude systématique n'a encore montré que les principes trouvés en laboratoire pour la réduction s'appliquent au milieu naturel. Le présent projet consiste donc à étudier *in situ*, dans un milieu lacustre, le cycle du fer afin de déterminer les processus les plus importants en mettant l'emphase sur les processus de photoréduction, moins connus.

L'étude *in situ* de la réduction et de la dissolution du fer(III) s'est faite en isolant une portion d'eau du lac dans un contenant en quartz et en minimisant la réoxydation du fer(II) produit (en barbotant de l'azote durant une nuit). Par la suite, le pH de l'eau était ajusté dans les bouteilles et celles-ci étaient fermées à l'aide d'un septum. Enfin, les bouteilles étaient placées dans l'eau du lac et on a suivi dans le temps les diverses concentrations de fer (fer(II), fer total dissous et fer total). L'intensité lumineuse

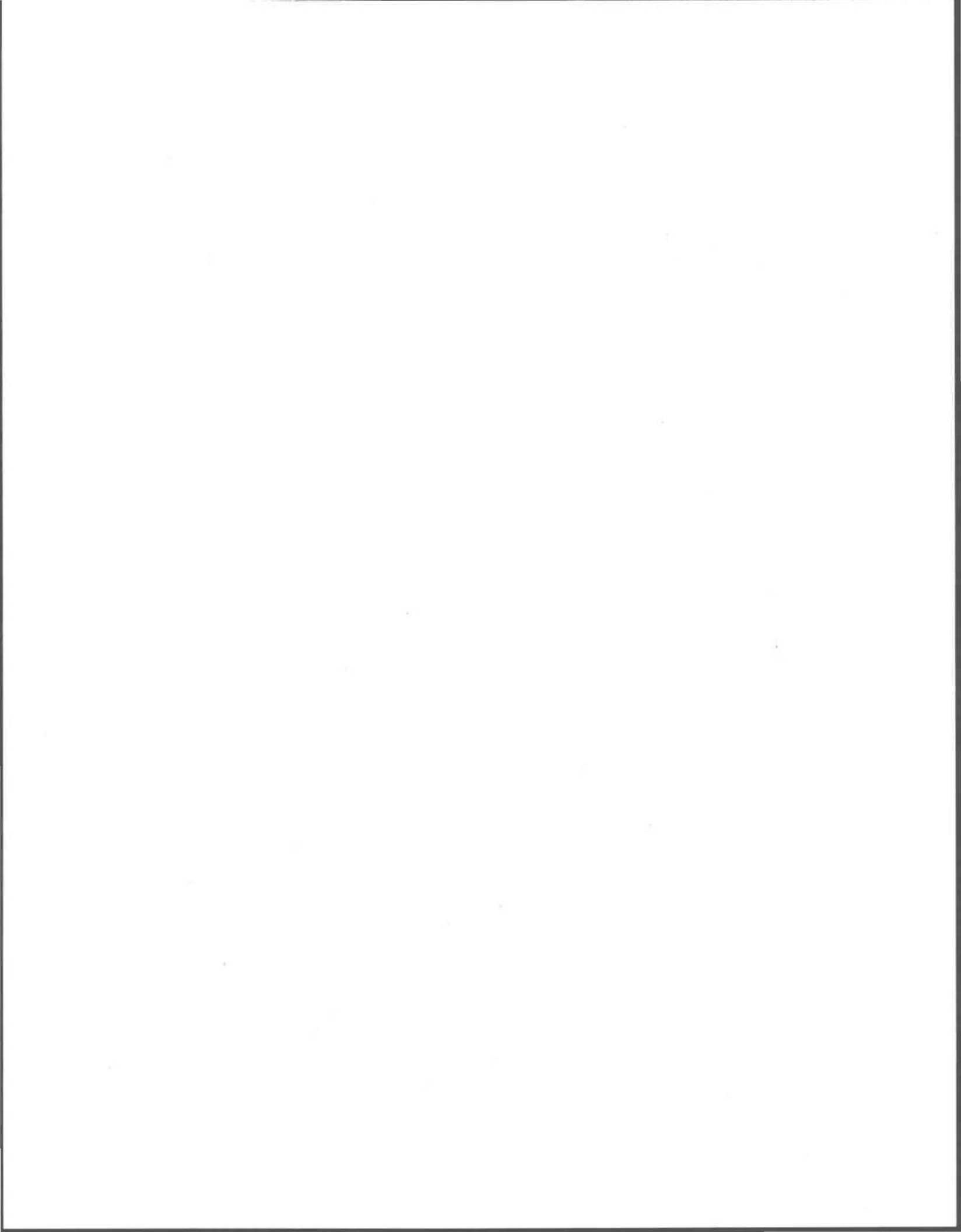


(mesurée à l'aide d'un spectroradiomètre submersible) était variée en plaçant les bouteilles à diverses profondeurs dans la colonne d'eau.

Les résultats ont montré que la principale réaction de production du fer(II) était la photoréduction du fer(III). Une relation linéaire a été obtenue entre l'intensité lumineuse et la quantité de fer(II) produit. Les longueurs d'ondes les plus efficaces pour la photoréduction semblaient se situer dans l'intervalle de 300 à 400 nm. Les espèces de Fe(III) impliquées dans la photoréduction étaient particulières (lac St-Joseph) ou dissoutes (lac Charlopin).

Un état stationnaire de la concentration de fer(II) était observé quelques heures après le début de l'expérience. La courbe de l'augmentation de fer(II) en fonction du temps pouvait être décrite par un mécanisme comportant deux réactions principales: la photoréduction du fer(III) (dissous ou sous forme d'oxyhydroxydes) et la réoxydation du Fe(II) (par l'oxygène résiduel et/ou par des espèces transitoires résultant de la photoréduction).

Le pH avait également une très grande influence sur la photoréduction. Dans nos conditions expérimentales, aucune photoréduction n'était observée au lac St-Joseph à un pH supérieur à 6,0. L'augmentation de la vitesse de réoxydation du fer(II) et la relation entre le pH et la formation de complexe entre le fer et la matière organique naturelle sont des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.



Remerciements

La réalisation d'une maîtrise nécessite l'aide de plusieurs personnes. Je profite ici de l'occasion pour remercier toutes les personnes, de près ou de loin, qui m'ont permis d'atteindre le but ultime: le dépôt du mémoire !

Tout spécialement André Tessier, mon directeur de recherche, qui a toujours su me conseiller judicieusement afin de me garder dans la bonne voie autant durant mes expérimentations que lors de la rédaction du mémoire. Un merci spécial à Miguel pour m'avoir initié à la recherche à mon arrivé à l'INRS-Eau.

Il faut aussi que je remercie tout spécialement les étudiants à la maîtrise de mon groupe pour leur aide lors des mes "aventures" sur mes lacs expérimentaux. Sans Lise, Pierre, Suzie, Sylvain, Ginette et André, mes journées ensoleillées n'auraient pas été de tout repos...

Merci à Julie de m'avoir supporté tout au long de cette maîtrise ... surtout lors de la rédaction (et des corrections !).

La fin de cette maîtrise arrive juste à temps pour le début d'un nouveau défi...

À toi Vincent ...

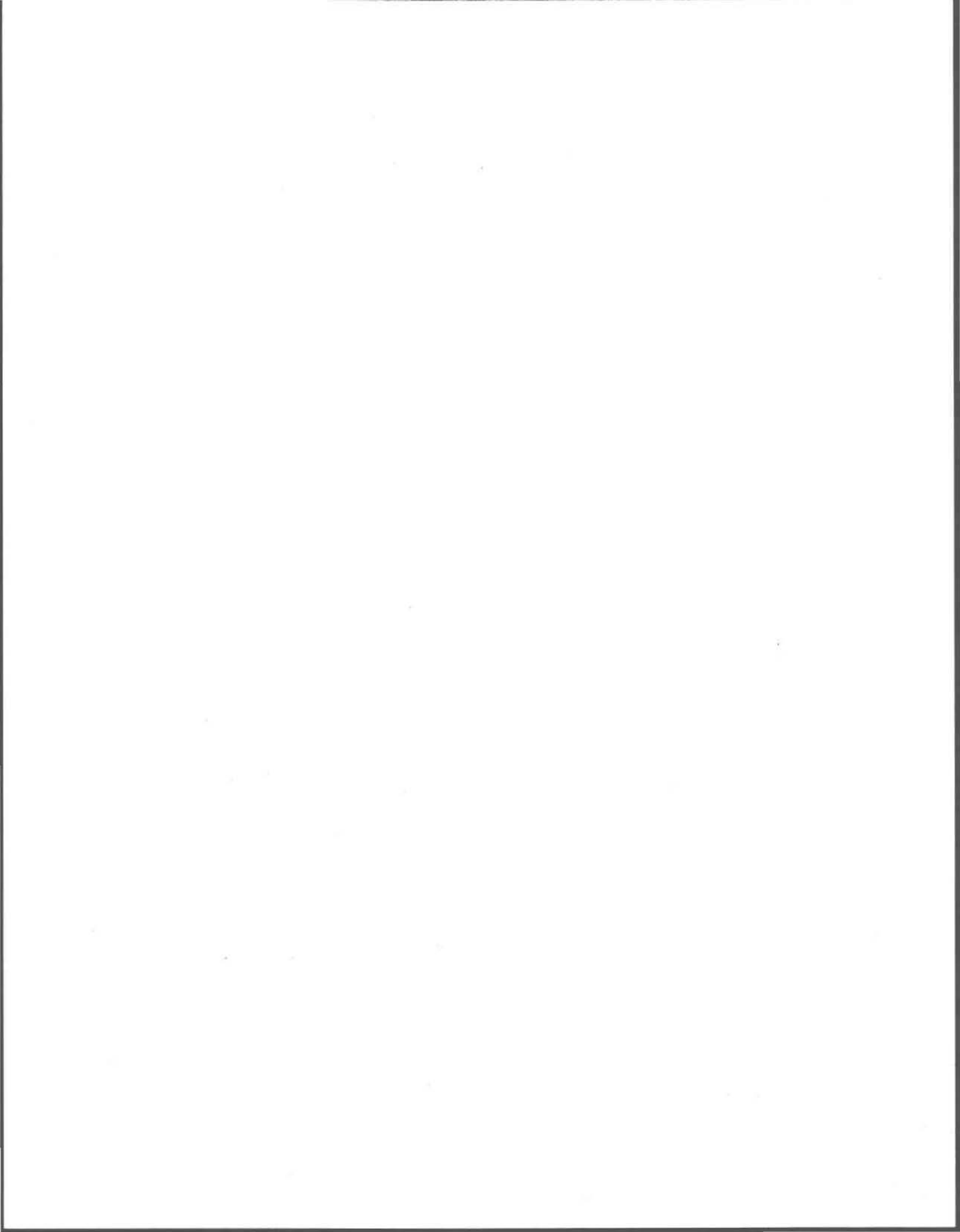
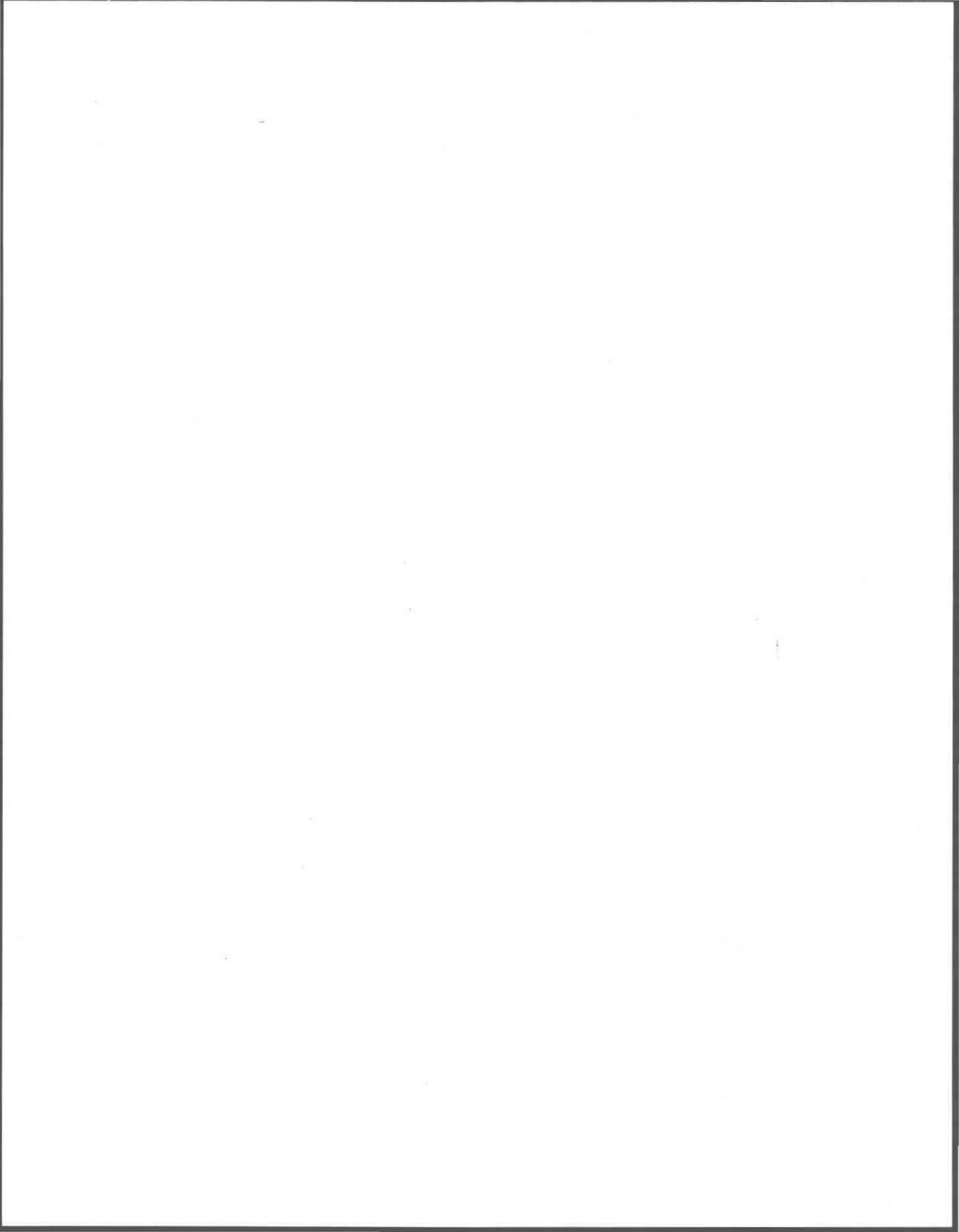


TABLE DES MATIÈRES

résumé	i
remerciements	iii
table des matières	iv
liste des figures	vii
liste des tableaux	x
<u>1 INTRODUCTION</u>	1
1.1. Importance du fer en milieu naturel.	1
1.2. Réactions du fer en milieu naturel.	3
1.2.1 Études en laboratoire des réactions de dissolution et de réduction de Fe(III) en milieu oxique.	5
1.2.2 Observations dans le milieu naturel.	14
1.3. Objectifs.	17
<u>2 MÉTHODOLOGIE</u>	19
2.1. Lacs utilisés pour les expériences <i>in situ</i> .	19
2.2. Vérification de la fiabilité des mesures des concentrations de Fe(II)	20
2.3. Expériences <i>in situ</i> pour vérifier l'importance des réactions de réduction et/ou de dissolution de Fe(III)..	23
2.4. Vérification de l'efficacité de l'enlèvement de l'oxygène dissous.	32
2.5. Méthodes analytiques.	33
2.5.1 Mesure de [Fe(II)].	33
2.5.2 Mesure de [Fe] _D .	35
2.5.3 Mesure de [Fe] _T .	36
2.5.4 Mesure du carbone organique dissous.	36
2.5.5 Mesure du pH	37

<u>3 RÉSULTATS</u>	39
3.1 Stabilité de la concentration de Fe(II) lors de son dosage.	39
3.2. Efficacité du protocole pour empêcher une oxydation rapide de Fe(II) par l'oxygène.	44
3.3. Expériences <i>in situ</i> pour évaluer l'importance des réactions de réduction et/ou de dissolution de Fe(III).	49
3.3.1 Comparaison de l'eau du lac St-Joseph exposée au soleil ou non.	49
3.1.1.1 Eau du lac St-Joseph à différentes valeurs de pH.	49
3.1.1.2 Influence de la nature du contenant sur la production de Fe(II).	53
3.3.2 Influence de l'intensité lumineuse sur la photoréduction.	56
3.3.2.1 Eau du lac St-Joseph.	57
3.3.2.2 Eau du lac Charlopin.	60
3.3.2.3 Détermination des longueurs d'ondes importantes pour la photoréduction.	64
3.3.3 Influence du pH sur la photoréduction.	69
3.3.3.1 Eau du lac St-Joseph.	69
3.3.3.2 Eau du lac Charlopin.	72
<u>4. DISCUSSION</u>	74
4.1. Ajustement des courbes de [Fe(II)] en fonction du temps obtenues <i>in situ</i> pour la photoréduction.	74
4.2. Influence de l'intensité lumineuse sur la photoréduction.	84
4.3. Influence du pH sur la photoréduction.	92
<u>5. CONCLUSION</u>	96
<u>6. RÉFÉRENCES</u>	98

<u>7. ANNEXE</u>		104
ANNEXE A	Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac St-Joseph.	104
ANNEXE B	Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac Charlopin.	115

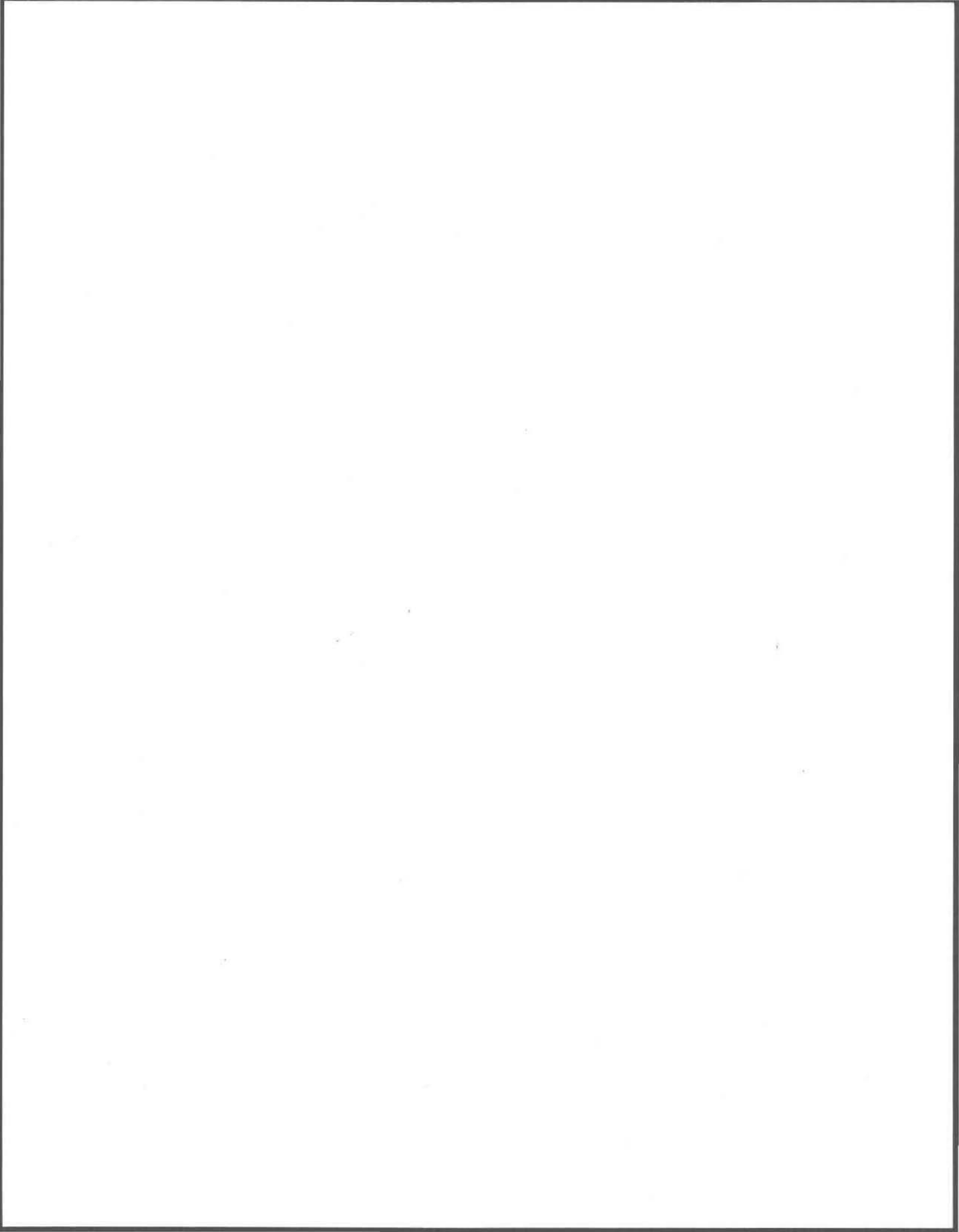


LISTE DES FIGURES

Fig. 1.1	Schéma du cycle du fer en milieu lacustre.	4
Fig. 1.2	Mécanismes de dissolution des oxyhydroxydes de fer par H^+ (a) et un ligand comme l'oxalate (b).	6
Fig. 1.3	Mécanismes de dissolution réductive des oxyhydroxydes de fer (a) et de catalyse par Fe(II) (b).	8
Fig. 1.4	Mécanisme de photoréduction des oxyhydroxydes de fer.	13
Fig. 1.5	Concentration de Fe(II) et intensité lumineuse en fonction de l'heure du jour dans l'eau à la surface du lac Vesdre (pH = 4,2).	18
Fig. 1.6	Concentration de Fe(II) et intensité lumineuse dans le lac Cristallina (pH = 5,4) en fonction de l'heure du jour.	18
Fig. 2.1	Schéma de la technique utilisée pour le prélèvement d'eau dans les bouteilles servant aux expériences.	26
Fig. 2.2.	Organigramme du protocole d'échantillonnage des bouteilles pour le dosage des différentes formes de fer.	26
Fig. 2.3	Photo du montage lors d'une expérience sur le lac St-Joseph.	29
Fig. 2.4	Croquis du montage utilisé lors des expériences <i>in situ</i> .	30
Fig. 2.5	Détails du montage. Vue d'une plaque accueillant une bouteille.	30
Fig. 2.6	Spectroradiomètre submersible <i>Licor Li-1800W</i> .	31
Fig. 3.1	Stabilité du complexe coloré en fonction du temps.	42
Fig. 3.2	Effet de la lumière sur [Fe(II)] dans une solution de Fe(III) en présence ou non de <i>Ferrozine</i> .	42
Fig. 3.3	Effet du pH de la solution tampon utilisée sur [Fe(II)] en présence de <i>Ferrozine</i> en fonction du temps.	43
Fig. 3.4	Effet de la température sur [Fe(II)] dans l'eau du lac St-Joseph en présence de <i>Ferrozine</i> à différents pH.	43
Fig. 3.5	Concentration de fer(II) en fonction du temps à différents pH dans l'eau du lac St-Joseph saturée d'oxygène (a) ou barbotée avec de l'azote (b).	46
Fig. 3.6	Variation de la concentration de fer(II) ($\Delta[Fe(II)]$) en fonction du temps dans l'eau du lac St-Joseph ajustée à différentes valeurs de pH et exposée à la lumière solaire ou non. Expérience du 20 août 1992.	52

Fig. 3.7	Variation de la concentration de fer(II) ($\Delta[\text{Fe(II)}]$) en fonction du temps dans l'eau du lac St-Joseph ajustée à différentes valeurs de pH et exposée à la lumière solaire ou non. Expérience du 6 août 1992.	52
Fig. 3.8	Spectres de l'intensité de la lumière solaire en fonction de la longueur d'onde à l'air libre, après passage à travers le quartz ou le verre.	54
Fig. 3.9	Effet de la nature du contenant sur la production de Fe(II) par photoréduction dans l'eau du lac St-Joseph à pH 4,0.	55
Fig. 3.10	Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde dans l'eau du lac St-Joseph (entre 300 et 600 nm) à des profondeurs variant de 2 à 150 cm (a) et dans l'eau du lac Charlopin (entre 300 et 750 nm) à des profondeurs entre 2 et 100 cm (b).	58
Fig. 3.11	Photoreduction <i>in situ</i> au lac St-Joseph le 15 septembre 1992 à pH 4,0 à différentes profondeurs.	61
Fig. 3.12	Photoreduction du fer <i>in situ</i> au lac Charlopin le 1 septembre 1992 à pH 4,0 (a) et 4,5 (b) pour différentes profondeurs.	63
Fig. 3.13	Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde dans l'eau du lac Charlopin à 20 et 40 cm de profondeur et entre 300 et 450 nm lors de l'expérience du 1 septembre 1992.	66
Fig. 3.14	Intensité lumineuse intégrée ($\int I$) entre 300 et 400 nm en fonction de l'heure de la journée dans l'eau du lac St-Joseph pour différentes profondeurs et journées.	68
Fig. 3.15	Effet du pH sur la photoreduction du fer <i>in situ</i> au lac St-Joseph. Augmentation de Fe(II) ($\Delta[\text{Fe(II)}]$) en fonction du temps lors de l'expérience du 21 septembre 1992 (profondeur de 20 cm).	71
Fig. 3.16	Augmentation de Fe(II) ($\Delta[\text{Fe(II)}]$) en fonction du temps au lac St-Joseph lors de l'expérience du 31 septembre 1992. Effet du pH sur la photoreduction <i>in situ</i> .	71
Fig. 3.17	Photoreduction du fer <i>in situ</i> au lac Charlopin le 1 septembre 1992 à 5 cm de profondeur (a) et 20 cm (b) à pH 4,0 et 4,5.	73
Fig. 4.1	Relation, pour le lac St-Joseph, entre la constante de vitesse de photoreduction apparente (k^*_{rp}) et la quantité de photons reçus durant la première heure (Q_p) pour diverses journées et divers pH.	90

- Fig. 4.2** Relation entre la constante de vitesse de photoréduction du fer dissous (k_{rd}) et la quantité de photons reçus durant la première heure (Q_p) pour les lacs Charlopin (pH 4,0 ; ● et 4,5 ; †) et St-Joseph (pH 4,0 ; ■). 91
- Fig. 4.3** Relation entre le *log* de la vitesse de photoréduction lorsque le fer particulaire est impliqué (v_{rp}) et le pH pour les expériences du 21 et du 31 septembre 1992 au lac St-Joseph. 93



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.I.	Paramètres utilisés pour le dosage du fer (A.A. sans flamme).	38
Tableau 2.II.	Paramètres utilisés pour le dosage du fer (A.A. avec flamme).	38
Tableau 3.I.	Comparaison des constantes de vitesse de pseudo premier ordre (et temps de demi-vie) calculées (avec l'équation 3.6) et mesurées pour l'oxydation du fer(II).	48
Tableau 4.I	Paramètres de la régression itérative non linéaire. Valeurs obtenues pour $([Fe(II)]^{ss} - [Fe(II)]^0)$ et $(k_{rd} + k_{ox})$ ainsi que les valeurs calculées pour $[Fe(II)]^{ss}$.	83
Tableau 4.II	Valeurs de la vitesse initiale de photoréduction (v_{rp}^0), de la concentration de fer particulaire ($\{Fe-ox\}$), de la concentration de matière organique ($[L]$), de la constante de vitesse de photoréduction impliquant le fer particulaire (k_{rp}^*) ainsi que de la quantité de photons reçus la première heure (Q_p) lors des expériences au lac St-Joseph	88
Tableau 4.III	Valeurs de la vitesse initiale de photoréduction (v_{rd}^0), de la concentration du complexe fer-matière organique ($[Fe(III)L]$), de la constante de vitesse de photoréduction impliquant le fer(III) dissous (k_{rd}) ainsi que la quantité de photons reçues pendant la première heure (Q_p) lors des expériences <i>in situ</i> au lac Charlopin le 1er septembre 1992 et celle du 20 août 1992 au lac St-Joseph à pH 4,0 identique.	89
Tableau 4.IV	Valeurs de v_{rp} et du log de v_{rp} pour l'expérience du 31 septembre 1992 au lac St-Joseph.	93
Tableau A.I	Valeurs mesurées pour $[Fe(II)]$, $[Fe]_D$, $[Fe]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 20 août 1992.	105
Tableau A.II	Valeurs mesurées pour $[Fe(II)]$, $[Fe]_D$, $[Fe]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 6 août 1992.	107
Tableau A.III	Valeurs mesurées pour $[Fe(II)]$, $[Fe]_D$, $[Fe]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 22 juillet 1992.	109
Tableau A.IV	Valeurs mesurées pour $[Fe(II)]$, $[Fe]_D$, $[Fe]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 15 septembre 1992.	110

Tableau A.V	Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe] _D , [Fe] _T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 20 septembre 1992.	112
Tableau A.VI	Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe] _D , [Fe] _T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 30 septembre 1992.	114
Tableau B.I	Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe] _D , [Fe] _T au lac Charlopin lors de l'expérience du 20 août 1992.	116

1 INTRODUCTION

1.1 IMPORTANCE DU FER EN MILIEU NATUREL

Le fer est un élément très important dans notre société, son emploi est connu depuis la préhistoire et aucun autre élément n'a joué un rôle plus important dans les progrès techniques de l'être humain (par exemple son utilisation dans l'acier). Il joue aussi un rôle biologique important; nous n'avons qu'à penser à son rôle dans le transport de l'oxygène dans le sang. Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. On peut donc s'attendre à le retrouver en abondance dans le milieu aquatique.

Étant un élément essentiel pour la plupart des organismes aquatiques, l'étude de son comportement en milieu aqueux (marin ou lacustre) a souvent porté sur sa biodisponibilité pour le phytoplancton. Ce type d'études a été effectué particulièrement dans les océans vu la faible concentration de fer dissous en milieu marin oxygène et le faible apport en fer du milieu externe. Ce problème est moins important dans les lacs car l'apport en fer du bassin versant est plus important. L'intérêt pour l'étude de la biogéochimie du fer a augmenté ces dernières années, dû à la diffusion d'une hypothèse voulant que l'enrichissement en fer des océans, dans les régions où les éléments nutritifs sont en excès, permettrait une stimulation de la croissance des populations de phytoplancton, le fer y étant le facteur limitant. Cette hypothèse est encore très controversée (*Lloyd, 1991; Chisholm et Morel, 1991*), mais la controverse nous montre l'importance de bien connaître le cycle du fer en milieu naturel. En contrepartie, quelques études (*Wells et al., 1991; Wells et Mayer, 1991; Finden et al., 1984; Kuma et al., 1992*) ont montré qu'une photoréduction des oxyhydroxydes de fer peut se

produire dans les océans, ce qui impliquerait une plus grande biodisponibilité que prévu de cet élément pour les organismes marins. L'augmentation de concentration en fer(II) est difficile à observer en milieu marin dû au pH élevé dans ce milieu (pH ~ 8) qui favorise une réoxydation rapide du Fe(II). Une augmentation a été observée dans l'eau de la baie de Funaka (Japon), entre autres, lors de la forte croissance du phytoplancton au printemps qui relâcherait une quantité importante de composés organiques permettant ainsi la photoréduction durant cette période (*Kuma et al., 1992*). *Wells et Mayer (1991)* ont montré que le fer(II) produit est souvent trop rapidement réoxydé pour en mesurer la concentration, mais que sa réoxydation produirait un oxyhydroxyde de fer peu cristallin, et relativement soluble, ce qui le rend biodisponible pour le phytoplancton. Lors de leurs expériences, l'exposition à la lumière (artificielle ou naturelle) d'eau de la mer des Sargasses entraînait l'apparition dans le milieu réactionnel d'un oxyhydroxyde de fer plus labile que ceux ajoutés initialement (ferrihydrite ou goethite).

Dans le milieu lacustre, le fer joue un rôle très important dans le cycle biogéochimique de plusieurs éléments. En milieu oxygène, il se retrouve normalement sous sa forme stable, soit Fe(III). Le fer(III) est très peu soluble, au pH naturel (entre 4 et 9), et il forme des oxyhydroxydes qui peuvent avoir un rapport surface-volume très élevé. Plusieurs éléments dont, entre autres, les métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) et les anions traces (As, Se) peuvent réagir avec les groupements hydroxyl de surface et ainsi s'adsorber sur les oxyhydroxydes de fer(III).

En absence d'oxygène, ou dans des conditions particulières en milieu oxygène, le fer(III) peut être réduit sous la forme Fe(II) qui est beaucoup plus soluble. Ainsi, une dissolution des oxyhydroxydes s'accompagne d'une mise en solution des éléments traces associés alors que l'oxydation du Fe(II) en milieu oxygène entraîne la formation

d'oxyhydroxydes qui adsorbent alors les éléments traces. Par ces mécanismes, le cycle du fer est relié aux cycles du phosphore, du soufre, des métaux traces, de l'oxygène, du carbone, du milieu vivant et de la lumière (*Stumm et Sulzberger, 1992*). Le processus de conversion du fer est fonction du pH et peut être influencé ou contrôlé par les micro-organismes. Le fer est souvent associé avec des bactéries et d'autres particules minérales (*Davison et DeVitre, 1992*). La matière organique (acides humiques et fulviques en milieu naturel) s'adsorbe également sur les oxyhydroxydes de fer ce qui change les propriétés de surface de ces oxyhydroxydes.

Vu l'importance du fer, il est donc nécessaire de comprendre son cycle en milieu naturel. La partie de ce cycle la moins bien connue concerne les mécanismes de dissolution des oxyhydroxydes de fer(III) dans la colonne d'eau. Cette partie du cycle du fer souvent négligée peut être importante comme on peut le constater dans les études sur sa biodisponibilité en milieu marin présentées au premier paragraphe de cette section.

Les mécanismes de dissolutions des oxyhydroxydes possibles sont relativement bien connus en laboratoire. Dans la prochaine section nous les présenterons afin d'identifier quels sont ceux probables ou possibles en milieu lacustre.

1.2 RÉACTIONS DU FER EN MILIEU LACUSTRE

Le cycle du fer en milieu lacustre est schématiquement présenté à la figure 1.1. Une partie du fer dans la colonne d'eau provient du bassin versant et d'apports atmosphériques alors qu'une autre partie est recyclée. On le retrouve dans l'eau, en milieu oxygène, sous la forme d'oxyhydroxydes de fer peu solubles, qui peuvent

sédimenter plus ou moins rapidement (entraînant des éléments traces et/ou de la matière organique adsorbée). Les sédiments montrent généralement une gradation de potentiel rédox. Si le potentiel d'oxydo-réduction devient suffisamment bas, les oxyhydroxydes sont réduits en Fe(II) et remis en solution. Par migration, une partie du fer(II) dissous remonte vers la zone oxygène. Une fois revenu en milieu oxygène, le cycle se complète par l'oxydation du fer en Fe(III) qui s'hydrolyse pour former des oxyhydroxydes. On notera que ce qui est décrit ici pour les sédiments peut se produire dans la colonne d'eau (par exemple pour des lacs eutrophes lorsqu'une partie de la colonne d'eau devient anoxygène). La dissolution des oxyhydroxydes de fer(III) ou la transformation de Fe(III) en Fe(II) peut se produire également dans la zone oxygène de la colonne d'eau par des processus réducteurs ou non. On s'attache, dans ce travail, à ces processus qui peuvent se produire dans l'épilimnion des lacs.

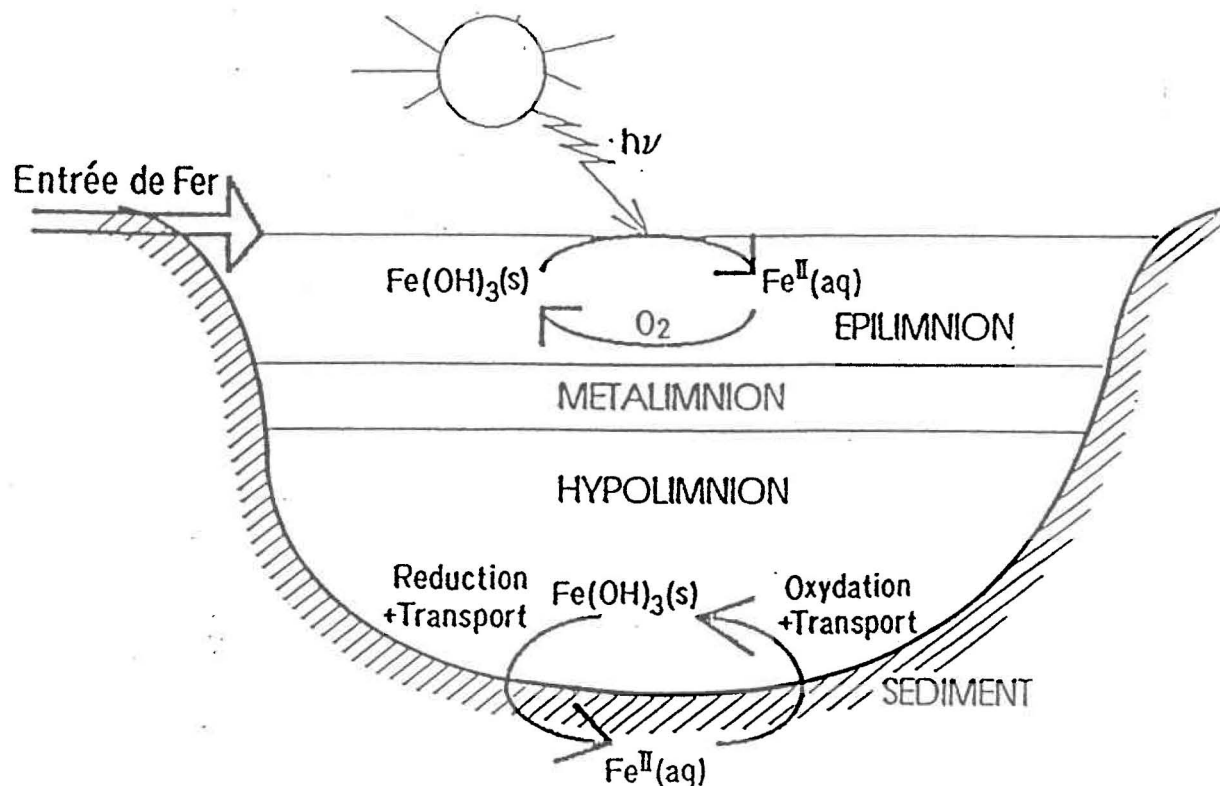


Fig. 1.1. Schéma du cycle du fer en milieu lacustre. Tiré de Siffert (1989).

1.2.1 Études en laboratoire des réactions de dissolution et de réduction de fer(III)

Plusieurs études ont été menées en laboratoire afin de déterminer les différents processus pouvant mener à une dissolution (réductive ou non) des oxyhydroxydes de fer ou à une transformation de Fe(III) dissous en Fe(II) dans la colonne d'eau. Ces études ont fait ressortir six réactions majeures qui sont décrites ci-dessous.

1.2.1.1 Dissolution des oxyhydroxydes de fer(III) par H⁺

Zinder et al. (1986) ont étudié en détail la dissolution de la goethite par H⁺ à des pH inférieurs à 4,0. Leurs résultats sont conformes au mécanisme présenté à la figure 1.2a. Comme on peut le voir, le détachement d'un atome de Fe(III) est favorisé par la polarisation du lien métal-oxygène (ce qui affaiblit le lien). Ils ont montré que l'étape lente du processus est le détachement de l'atome de fer de la surface de l'oxyhydroxyde de fer. La vitesse de dissolution, v_H (mole m⁻² s⁻¹), s'exprime:

$$v_H = k_H [H^+]_s^n \quad (1.1)$$

où k_H est une constante de vitesse (s⁻¹), $[H^+]_s$ est la concentration de H⁺ à la surface de l'oxyhydroxyde et n est le nombre de protons requis pour affaiblir le lien Fe-O. Dans ce texte, [] réfère à des concentrations d'espèces dissoutes.

1.2.1.2 Dissolution par complexation de surface

Ce type de réaction a été étudié pour les systèmes goethite-oxalate et hématite-oxalate (*Zinder et al., 1986*). L'ajout d'oxalate augmente la dissolution de l'oxyhydroxyde d'une façon marquée par rapport à celle obtenue à l'aide du mécanisme

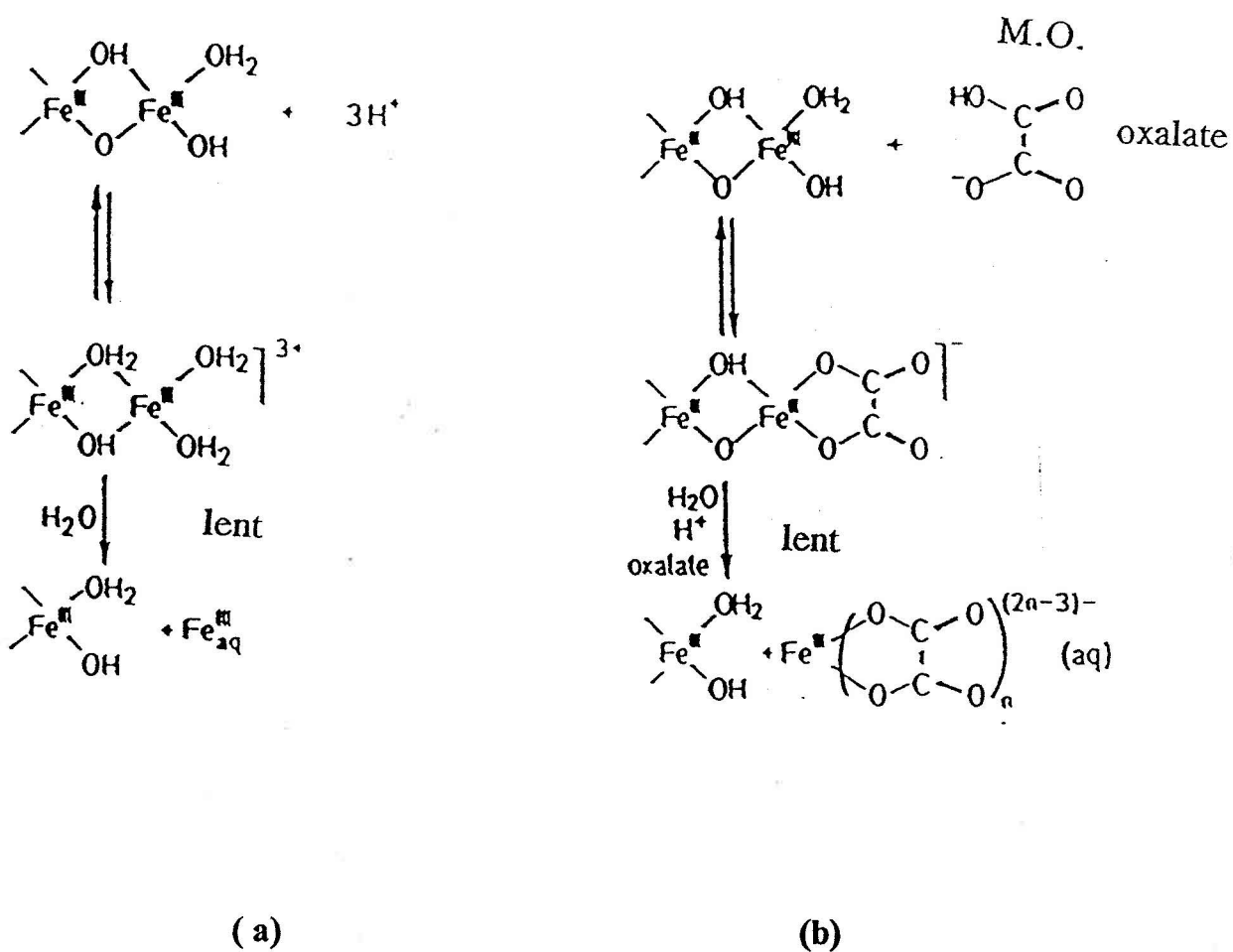


Fig.1.2. Mécanismes de dissolution des oxyhydroxydes de fer par H^+ (a) et un ligand comme l'oxalate (b). (tiré de *Sulzberger et al., 1990*).

décrit à la section 1.2.1.1. On peut voir que le mécanisme impliqué (fig. 1.2b) est similaire au précédent, sauf qu'un complexant, tel l'oxalate, est présent à la première étape. Les expériences menées par *Zinder et al. (1986)*, entre pH 3,0 et 6,0 ont permis d'exprimer la vitesse (v ; mole $m^{-2} s^{-1}$) selon l'équation suivante:

$$v = k \{ \equiv FeA^- \} \quad (1.2)$$

où k est la constante de vitesse (s^{-1}) qui dépend des types de ligands ("A") et d'oxyhydroxydes (k est cinq fois plus élevée pour l'hématite que pour la goéthite dans l'étude de *Zinder et al., 1986*). $\{ \equiv FeA^- \}$ correspond à la concentration de A (ligand) qui est adsorbé à la surface de l'oxyhydroxyde. Suite à une revue de la littérature (et des évidences expérimentales présentées), les complexants qui forment des chélates semblent être les plus efficaces. On notera que $\{ \equiv FeA^- \}$ est fonction du pH. La vitesse de dissolution du fer peut donc dépendre du pH, de la nature et de la concentration du ligand ainsi que celle de l'oxyhydroxyde. Dans ce texte, $\{ \}$ réfère à des concentrations d'espèces à la surface de solides.

1.2.1.3 Dissolution chimique réductrice des oxyhydroxydes de Fe(III)

Le réducteur est ici un complexant qui peut facilement échanger un électron avec l'oxyhydroxyde de fer après avoir formé un complexe de surface avec celui-ci. *Banwart et al. (1989)* ont étudié ce mécanisme de dissolution du fer pour le système hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)- acide ascorbique. Le mécanisme qu'ils ont trouvé est présenté à la figure 1.3a. Les expériences ont été faites à pH 3,0 à la noirceur. La vitesse de réaction obtenue expérimentalement est du premier ordre en fonction de la concentration d'ascorbate adsorbé sur l'oxyhydroxyde:

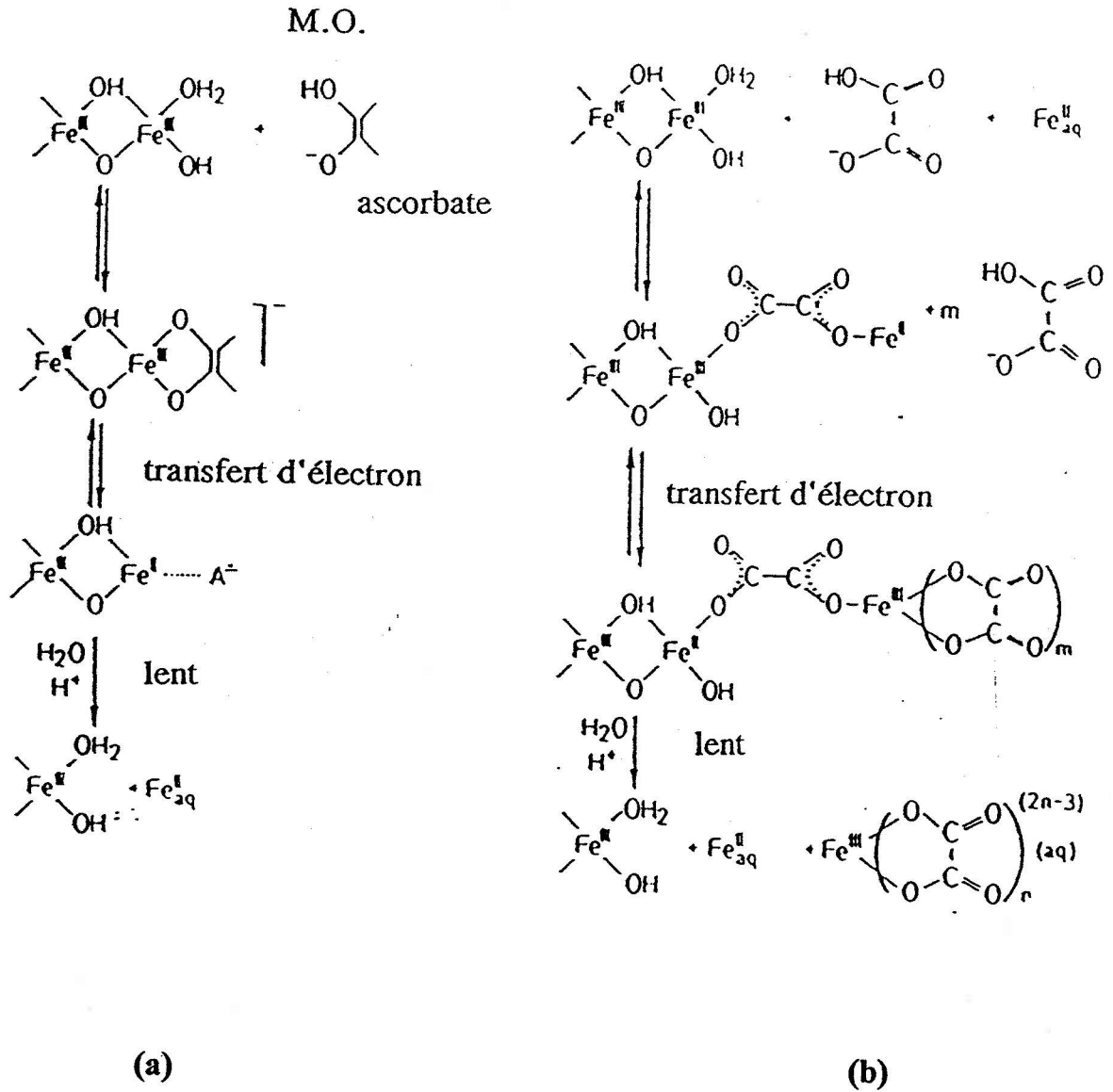


Fig.1.3. Mécanismes de dissolution réductive des oxyhydroxydes de fer (a) et de catalyse par Fe(II) (b) (tiré de *Sulzberger et al., 1990*).

$$v = k \{ \equiv \text{FeA}^- \} \quad (1.3)$$

où $\{ \equiv \text{FeA}^- \}$ peut être décrite par un isotherme de Langmuir. Le degré d'efficacité dépend du type de complexe formé, la forme "sphère interne" (*inner sphere*) est particulièrement efficace (*Stumm et Sulzberger, 1992*). L'addition d'un ligand fort non réducteur (tel l'oxalate) augmente la vitesse, tel que prédit par le mécanisme décrit à la section 1.2.1.2, ce qui supposerait, selon *Banwart et al. (1989)*, que l'étape limitante est le détachement de la surface de Fe(II) formé et non le transfert d'électron qui, lui, est rapide. *LaKind et Stone (1989)* ont également démontré ce mécanisme de dissolution chimique réductive avec les systèmes goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou hématite - composés phénoliques (tel l'hydroquinone). Ces composés sont des réducteurs susceptibles d'être retrouvés en milieu naturel, d'où leur intérêt. Ils ont observé une réduction des oxyhydroxydes qui était fonction du pH. En effet, la réduction était négligeable aux pH supérieurs à 5,0 et la vitesse de réduction présentait un maximum vers un pH de 4,0, pour les composés étudiés. La dépendance de la réaction par rapport au pH semble due aux changements de la spéciation à la surface de l'oxyhydroxyde car celle des composés phénoliques (changement acide/base) ne varie pas d'une façon importante aux pH étudiés.

1.2.1.4 Dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III) catalysée par Fe(II)

Un ligand "A" peut s'adsorber sur l'oxyhydroxyde de fer et s'adjoindre Fe(II); il y a alors formation d'un complexe ternaire. Le ligand sert de "pont" pour transférer un électron du Fe(II) et réduire le Fe(III) à la surface de l'oxyhydroxyde (fig. 1.3b). Il est à noter que dans cette réaction, bien que l'oxyhydroxyde soit dissous de manière réductive, la concentration de Fe(II) ne varie pas, d'où le nom catalytique. Seule la

concentration de fer(III) dissous augmente. Ce type de réaction a été étudié pour les systèmes hématite-oxalate-Fe(II) (*Suter et al., 1991; Siffert, 1989*) et goethite-oxalate (*Cornell et Schindler, 1987*). La vitesse s'exprime:

$$v = k \{ \equiv \text{FeA} \cdot \text{Fe(II)} \} \quad (1.4)$$

où les différents symboles ont la même signification que précédemment. *Siffert (1989)* a trouvé que l'addition de modestes quantités de Fe(II) à un système hématite-oxalate à des pH inférieurs à 5,0 augmentait de beaucoup la concentration de Fe(III) dissous; par contre l'addition de Zn(II) ne donnait aucun effet. Cela indique donc que le Fe(II) est oxydé dans le procédé car Zn(II) ne peut passer à un état d'oxydation supérieur. La vitesse de réaction est fonction des mêmes paramètres (entre autres le pH) que celle décrite à la section 1.2.1.2.

1.2.1.5 Photoréduction des oxyhydroxydes de Fe(III)

L'irradiation par la lumière de suspensions de fer(III) produit du Fe(II) en solution. La réaction nécessite la présence de matière organique (MO; acides humiques et fulviques en milieu naturel ou oxalate, citrate, etc. en laboratoire) qui s'adsorbe sur les oxyhydroxydes de fer. En absorbant la lumière le complexe de surface atteint un état excité. Le chromophore peut être l'oxyhydroxyde de fer lui-même ou le complexe de surface (Fe-ox + MO). Cet état excité permet le transfert d'électron. Le mécanisme est décrit à la figure 1.4. Cette réaction a été étudiée pour la lépidocrocite et l'oxyhydroxyde de fer amorphe, en présence de citrate ou d'acides fulviques, par *Waite et Morel, (1984a et b)*. Les auteurs ne donnent pas une expression de la vitesse de la réaction mais ils soulignent qu'elle dépend du pH et de l'intensité lumineuse. À un pH de 4,0 ils ont obtenu une vitesse de dissolution réductive constante en fonction du

temps (relation linéaire) alors qu'à pH 6,5 et 8,2 la vitesse diminuait en fonction du temps. D'après eux, un des facteurs limitant la photoréduction à pH élevé serait un changement à la surface du solide. En faisant les expériences en minimisant l'oxygène (en faisant barboter de l'azote), aucun changement de vitesse en fonction du temps n'a été observé à pH 4,0 (toujours la même relation linéaire) tandis qu'aux autres pH la vitesse de photoréduction est devenue constante en fonction du temps. De cette observation, *Waite et Morel* en déduisent que l'oxygène était impliqué dans les changements observés précédemment. *Siffert (1989)* a étudié, pour sa part, le système hématite-oxalate à pH 3, 5 et 7 dans un système où de l'azote avait été barboté afin de minimiser la présence d'oxygène. Il a remarqué que le rendement quantique n'était pas constant en fonction de la longueur d'onde (λ). Celui-ci augmentait au-dessous de 400 nm (région UV) alors qu'il était négligeable à des longueurs d'ondes plus grandes que 400 nm (dans la région du visible). Il a trouvé que l'effet du pH était important. L'allure des courbes de la photoréduction était similaire à pH 3 et 5, même si la photoréduction était plus importante à pH 3, tandis qu'à pH 7 aucune dissolution n'était observée. *Siffert (1989)* explique cela par le fait que le détachement de Fe(II) de la surface de l'oxyhydroxyde est moins favorisé à pH 7,0 qu'aux pH inférieurs (l'oxydation rapide du Fe(II) produit n'a pas été invoquée par l'auteur parce qu'il travaillait dans des systèmes où la concentration d'oxygène devait être minime).

1.2.1.6 Photoreduction du Fe(III) dissous

Le fer(III) dissous présent sous forme de complexe peut être photoréduit selon le même mécanisme que celui décrit à la section 1.2.1.5 pour les oxyhydroxydes de fer, à la différence que c'est le complexe en solution qui est le chromophore. Cette réaction est connue et utilisée dans l'emploi d'actinomètre (Fe(III)-oxalate) (*Parker, 1968; Waite*

et Morel, 1984a). Le mécanisme est similaire à celui présenté à la figure 1.4 (à la différence que le complexe formé est en solution plutôt qu'en surface).

On notera que toutes les réactions de dissolution des oxyhydroxydes de Fe(III) sont contrôlées par des réactions de surface plutôt que par des processus de transport. Les mécanismes de ces réactions comportent deux étapes importantes: premièrement, un attachement (adsorption) du *réactif* sur un site de surface (rapide) et, deuxièmement, un détachement de l'ion métallique (Fe(II) ou Fe(III)) après réaction, qui est l'étape lente. Comme cette deuxième étape est l'étape qui contrôle la vitesse de la réaction, celle-ci sera fonction de la concentration du complexe de surface (*Stumm et Sulzberger, 1992*) :

$$\text{vitesse} \propto \{\text{complexe de surface}\} \quad (1.5)$$

De plus, tous ces processus ont été démontrés en milieu acide. Enfin, tous ces mécanismes ont été décrits individuellement. Cependant, il est probable que plusieurs de ces réactions se produisent souvent en même temps (selon les conditions retrouvées). Par exemple, les expériences en laboratoire de *Siffert (1989)* montrent une superposition des processus décrits aux sections 1.2.1.2, 1.2.1.4 et 1.2.1.5.

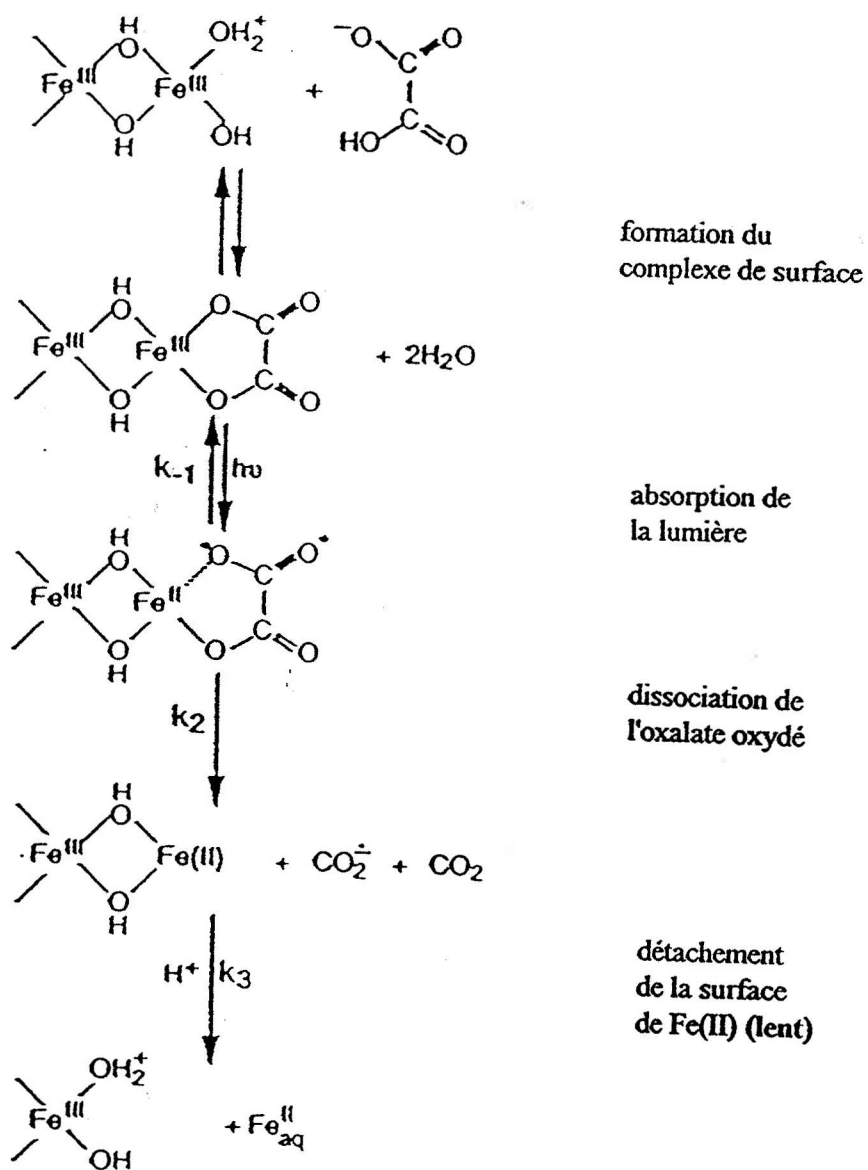


Fig.1.4. Mécanisme de photoréduction des oxyhydroxydes de fer. (tiré de *Siffert et Sulzberger, 1991*).

1.2.2 Observations dans le milieu naturel

Quelques études *in situ* permettent d'obtenir des renseignements fragmentaires sur l'importance en milieu lacustre des réactions décrites aux sections 1.2.1.1 à 1.2.1.6 en milieu naturel.

Une des premières études réalisées en milieu lacustre est celle de *McMahon* (1969) (lac Upper Bass, Ontario; pH =7). Les mesures des profils des concentrations de fer(III) et (II) dans la colonne d'eau en fonction de la profondeur lui ont permis d'observer une variation diurne de la concentration de fer(II) ([Fe(II)]). Le cycle a été observé à plusieurs profondeurs (0, 2, 4 et 6 m), sous un temps ensoleillé et même sous un couvert de neige et de glace. Une expérience qu'il a menée en laboratoire avec une solution de FeCl₃ a montré que la lumière UV ($\lambda < 300$ nm), menait à une augmentation de Fe(II). La constance du cycle en milieu naturel, malgré des conditions de lumière très différentes (absence ou présence des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, etc.) combinée avec ses résultats de laboratoire ne lui permettait pas d'expliquer sans ambiguïté la cause de la variation de Fe(II) dans le lac. La photoréduction semble une excellente hypothèse bien que l'activité microbienne puisse en être une autre.

McKnight et Bencala (1988a, 1988b, 1989) ont également observé un tel cycle dans des ruisseaux du Colorado ayant des concentrations en matière organique faibles (< 1 mgC/L). Le pH des ruisseaux variait entre 3 et 4,5. Le suivi de [Fe(II)] sur une période de 24 heures a permis de mesurer des valeurs de [Fe(II)] plus élevées, et plus variables, le jour que la nuit. Ils ont également observé que l'augmentation en fer(II) était suivie d'une augmentation en Fe(III) dissous. Cela laisse supposer une dissolution des oxyhydroxydes de fer présents. Leur principale conclusion est qu'il existe deux

types de processus contrôlant les concentrations des divers éléments présents dans l'eau des ruisseaux. Les processus contrôlant les concentrations de tous les éléments, à l'exception du fer, dépendent de la géochimie du bassin versant. Pour le fer, le ou les processus contrôlant sa concentration dans l'eau des ruisseaux ne dépendent pas uniquement de la géochimie du milieu. La possibilité d'une photoréduction est donc avancée.

La principale étude sur la photoréduction du fer en milieu lacustre (lacs Vesdre et Gileppe (Belgique); pH = 4,2 et 4,8) a été effectuée par *Collienne (1983)*. Celle-ci a montré un cycle diurne du fer(II) dans la colonne d'eau à certaines occasions (voir fig.1.5). Autant les observations *in situ* que les expériences qu'il a effectuées en laboratoire montrent une photoréduction du Fe(III). Il a montré que l'ajout d'un agent stérilisant dans de l'eau de lac irradiée n'affecte aucunement la réaction observée. Ces différentes observations en milieu naturel et ses expériences en laboratoire ont montré que la photoréduction est un mécanisme de premier ordre dont le pH est le principal facteur. Il n'a cependant pas réussi à bien préciser le rôle de la matière organique.. Bien que sa présence semble augmenter la photoréduction, elle pourrait aussi causer une réoxydation plus rapide du fer(II) produit. En effet, en plaçant l'eau du lac dans des contenants et en les exposant à la lumière solaire pour des durées différentes (entre 0,5 et 6 h) *Collienne* a remarqué une vitesse de réoxydation beaucoup plus grande pour la bouteille exposée pendant 0,5 h que pour celle exposée pendant six heures. Pour expliquer ces résultats il émet l'hypothèse que la lumière du soleil décomposerait des substances organiques qui favorisaient l'oxydation de Fe(II). Par contre il se peut également que l'exposition à la lumière d'eau provenant des profondeurs du lac (> 10 m) inhibe (ou détruit) les bactéries présentes capables de catalyser l'oxydation du fer(II).

Sulzberger et al. (1990) ont également observé une variation diurne de la concentration de fer(II). Leur étude a porté sur le cycle du fer dans un lac acide des Alpes suisses (lac Cristallina, pH 5,4). Ils ont montré qu'une partie des oxyhydroxydes de Fe(III) amorphes retrouvés dans les sédiments du lac proviennent d'une oxydation de Fe(II). Ce type d'oxyhydroxyde de fer se retrouve sous forme de lamelles dans les sédiments où ils recouvrent des particules minérales. Cette oxydation était très probablement catalysée par des bactéries car la vitesse d'oxydation observée était relativement élevée par rapport à celle généralement obtenue en laboratoire par voie chimique; de plus des images au microscope électronique montraient la présence de bactéries parmi les oxyhydroxydes étudiés. Ils ne pouvaient dire si les bactéries observées utilisaient le fer comme source d'énergie ou si elles servaient de support physique à l'oxydation du Fe(II). Ils ont montré que sous l'influence de la lumière, ces oxyhydroxydes étaient réduits (et dissous). La photoréduction étant fonction de l'intensité lumineuse, ils ont observé alors un cycle diurne (voir fig 1.6). Enfin, l'ajout d'oxalate à des échantillons d'eau du lac dans des expériences en laboratoire augmentait la vitesse de la photoréduction. Cela tend à montrer le rôle des composés organiques qui favoriseraient la photoréduction des oxyhydroxydes de fer.

Par ce bref survol des différentes observations dans le milieu naturel, nous devons remarquer qu'il reste encore de nombreux points obscurs. Entre autres, le pH des lacs et des ruisseaux étudiés est toujours acide (pH < 5,5). On ne sait donc pas si la photoréduction peut avoir lieu en milieu naturel à des pH plus basiques. Des études en laboratoire montrent que le pH est un facteur très important et qu'à pH supérieur à 6,5 la photoréduction pourrait être négligeable (*Waite et Morel, 1984a et b; Sulzberger et al., 1989*). Par contre les études en milieu marin présentées au début de l'introduction semblent montrer que la photoréduction est possible à un pH de 8,0 (pH

des océans). Le fait de ne pas voir d'augmentation de Fe(II) à ce pH viendrait de l'oxydation très rapide de celui-ci. Par contre cette réduction des oxyhydroxydes de Fe(III) en fer(II) et la réoxydation très rapide du Fe(II) pourrait produire des oxyhydroxydes de fer amorphes biodisponibles et chimiquement réactifs. Le rôle de la matière organique est ambigu; elle semble d'un coté avantager la photoréduction (mécanisme 1.2.1.5) et de l'autre augmenter la vitesse de réoxydation du Fe(II) produit (Collienne, 1983). Enfin, les études *in situ* ne se sont pas attardées à définir la zone du spectre solaire responsable de cette photoréduction. Les études en laboratoires (par exemple Siffert, 1989) démontrent que les longueurs efficaces sont inférieures à 400 nm. Toutes ces interrogations encore présentes nous laissent songeurs quant à l'importance réelle de la photoréduction du fer dans des conditions naturelles. Un approfondissement des différents points énumérés devrait permettre de dire si cette réaction n'est qu'une réalité de laboratoire ou si elle est importante en milieu naturel. Si c'est le cas elle pourrait alors jouer un rôle capital dans le cycle biogéochimique d'une majorité d'éléments (métaux traces, nutriments, ...) et ainsi devenir un élément majeur à considérer pour la compréhension des cycles biogéochimiques des écosystèmes.

1.3. OBJECTIFS

L'objectif de cette recherche est d'identifier *in situ* quelles sont les réactions de dissolution et de réduction de Fe(III) qui sont importantes en milieu lacustre et dans quelles conditions elles le sont. On porte une attention spéciale aux réactions de photoréduction qui semblent jouer un rôle important selon les évidences présentées à la section 1.2.2. Le suivi de la photoréduction comprendra également l'étude des

principaux paramètres dont semble être fonction cette réaction, soit l'effet de la longueur d'onde de la lumière et de son intensité ainsi que l'effet du pH.

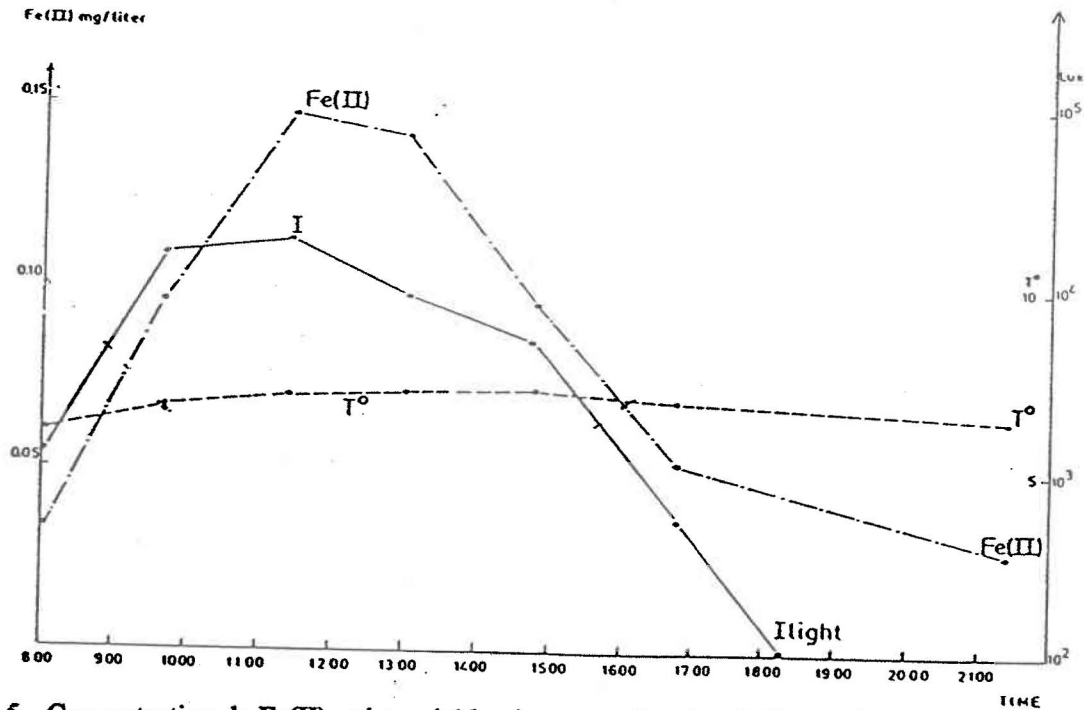


Fig.1.5. Concentration de Fe(II) et intensité lumineuse en fonction de l'heure du jour dans l'eau à la surface du lac Vesdre (pH=4,2). (tiré de Collienne, 1983).

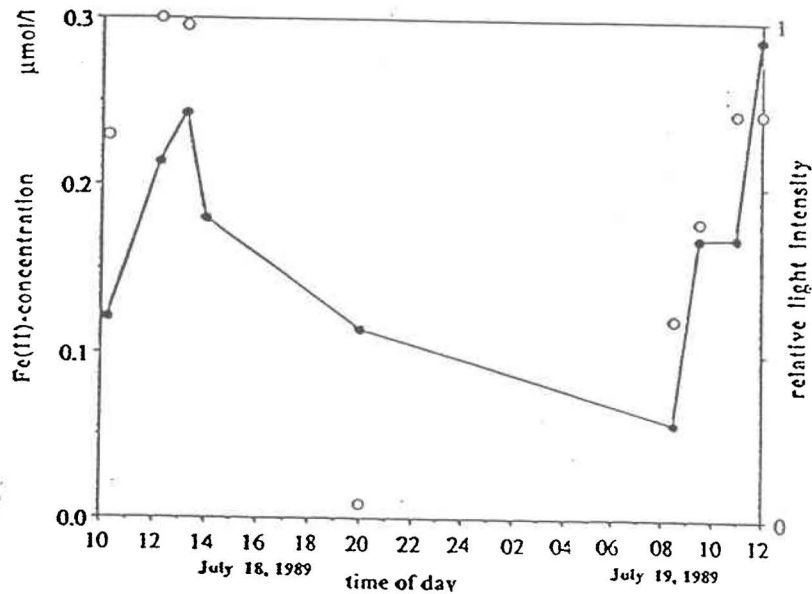


Fig.1.6. Concentration de Fe(II) (•) et intensité lumineuse (o) dans le lac Cristallina (pH=5,4) en fonction de l'heure du jour. (Tiré de Sulzberger et al., 1990).

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 LACS UTILISÉS POUR LES EXPÉRIENCES *IN SITU*.

Les expériences *in situ* ont été effectuées dans deux lacs, soit St-Joseph et Charlopin. Le lac St-Joseph est situé à 30 km au nord-est de la ville de Québec (long.: 71°40' ; lat.: 46°55'). Ce lac est un lieu de villégiature fréquenté depuis plus de 50 ans. On y retrouve plusieurs chalets ainsi que des plages publiques le long de ses rives. C'est un lac relativement grand et profond: 7,6 km de longueur, 1,6 km de largeur moyenne et une profondeur moyenne de 18 m.

Dans le cas du lac Charlopin, nous sommes en présence d'un lac beaucoup moins touché par l'activité humaine. Il est situé dans la réserve faunique de Portneuf (100 km au nord-est de Québec, long.:72°30' ; lat.:47°10'); le lac est inhabité. À l'occasion il peut y avoir de la pêche sur le lac. Ce plan d'eau est peu profond (maximum de cinq mètres) et il est anoxique à partir d'un mètre de profondeur. En grande partie, le lac -soit $\frac{3}{4}$ de sa surface- est très peu profond (ressemble à un marais) et supporte beaucoup de plantes aquatiques émergentes.

Le choix de ces deux lacs était basé sur leur pH et leur concentration en carbone organique dissous ([COD]) différents: Charlopin, pH = $4,5 \pm 0,1$, [COD] = $13,5 \pm 0,2$ mgC/L; St-Joseph, pH = $6,8 \pm 0,1$, [COD] = $3,7 \pm 0,2$ mgC/L. Il s'agit aussi de lacs faciles d'accès où l'on peut faire les expériences durant la journée et revenir au laboratoire le soir même pour effectuer les mesures nécessaires.

2.2 VÉRIFICATION DE LA FIABILITÉ DES MESURES DES CONCENTRATIONS DE Fe(II).

Plusieurs méthodes colorimétriques existent pour le dosage de la concentration de fer(II) ([Fe(II)]) (Suzuki *et al.*, 1992). La plus ancienne et la plus utilisée est celle impliquant la *o*-phénanthroline comme réactif. Le principal désavantage de cette méthode est sa faible limite de détection. De ce fait, cette méthode est surtout utilisée dans les cas où [Fe(II)] est très élevée, par exemple lors du traitement biologique de boues d'eaux usées ou lors du suivi d'eaux de mine acides. Une méthode proposée initialement par Stookey (1970) et modifiée ultérieurement par Gibbs (1979) utilise la *Ferrozine*[®] comme réactif. Cette méthode a l'avantage d'avoir une meilleure limite de détection (20 nM avec une cellule de 100 mm) et elle est très utilisée lors de la mesure de [Fe(II)] en milieu naturel. Depuis quelques années des méthodes utilisant d'autres réactifs, tel le BPTS (*bathophenanthroline disulfonic acid*) et le PSAP (*nitriino-S(N-propyl-N-sulfopropylamine)phenol*) ont été développées. Ces dernières ont une limite de détection similaire ou meilleure que la méthode impliquant la *Ferrozine*. Après une étude des différentes méthodes disponibles, celle utilisant la *Ferrozine* a été retenue pour son excellente limite de détection et son utilisation dans de nombreuses études depuis dix ans dans des conditions similaires aux nôtres (Kuma *et al.*, 1992; Landing *et Westerlund*, 1988; Suzuki *et al.*, 1992).

C'est une méthode modifiée de celle proposée par Gibbs (1979) qui a été utilisée dans cette recherche. La méthode proposée par Gibbs consistait à mélanger l'échantillon avec la *Ferrozine* en présence d'une solution tampon de pH 4,5 et de mesurer l'absorbance du complexe coloré ainsi formé à 562 nm. Avant d'adopter cette méthode pour analyser les échantillons issus des expériences *in situ*, nous avons voulu effectuer des expériences pour déterminer les moyens d'empêcher des variations de

concentration de Fe(II) entre le moment de l'échantillonnage sur le terrain et la mesure de [Fe(II)] qui pouvait s'effectuer dix heures plus tard. Il fallait s'assurer qu'il n'y ait pas, durant cette période de temps, de réduction supplémentaire de Fe(III) ni de réoxydation du Fe(II). Nous avons donc mené des expériences qui avaient pour but d'examiner l'effet de la lumière, du pH et de la température sur la stabilité de la mesure de [Fe(II)] en fonction du temps dans l'eau du lac St-Joseph.

i) stabilité du complexe coloré en fonction du temps:

Il a été vérifié que le complexe coloré était stable en fonction du temps. Le test s'est fait en mesurant l'absorbance d'une solution de fer(II) de 0,50 mg/L (~ 9 μ M) mélangée avec la *Ferrozine*. La quantité de réactif ajoutée (*Ferrozine* + solution tampon pH 4,5) l'était dans le même rapport que celui indiqué dans le protocole de la section 2.5.1 pour le dosage de Fe(II). Pour cette expérience, les quantités précises étaient les suivantes: 770 mL d'eau + 230 mL du réactif combiné (65 mL de *Ferrozine* 0,0015 M + 165 mL de la solution tampon). Nous avons utilisé les mêmes concentrations dans les trois prochaines expériences (points (ii) à (iv) ci-dessous). La solution a été placée dans six bouteilles : trois furent recouvertes de papier d'aluminium (afin de les conserver à la noirceur) et trois autres furent exposées à la lumière (fluorescent blanc). Des échantillons ont été prélevés pendant 22 jours à intervalles irréguliers et l'absorbance de la solution à 562 nm était mesurée. La solution tampon d'acétate utilisée avait un pH de 4,5 (*Gibbs, 1979*).

ii) effet de la lumière

La matière organique, en présence de lumière, peut réduire le fer(III) par photoréduction (voir section 1.2.1). La photoréduction peut en principe se

produire dans des échantillons mis en présence de *Ferrozine* (65 mL/L de *Ferrozine* 0,0015 M, voir section 2.5.1) qui est un composé organique. Pour vérifier s'il pouvait y avoir photoréduction, nous avons suivi [Fe(II)] dans une solution synthétique de fer(III) ($[Fe(III)]_i = 685 \text{ nM}$) à laquelle de la *Ferrozine* avait été ajoutée -ou non-, et exposée à la lumière du soleil ou à la noirceur. Le pH de la solution tampon acétate ajoutée avec la *Ferrozine* était de 4,5.

iii) effet du pH

L'expérience consistait à suivre [Fe(II)] en fonction du temps (à toutes les heures sur une période de six heures) dans deux échantillons d'eau du lac St-Joseph comprenant de la *Ferrozine* (65 mL/L de *Ferrozine* 0,0015 M, voir section 2.5.1). Le pH d'un des échantillons était maintenu à 4,5 (tampon acétate) alors que l'autre était maintenu à 6,5 (tampon phosphate); les deux échantillons étaient maintenus à la noirceur. L'analyse d'un témoin -ajout de la *Ferrozine* dans l'échantillon cinq minutes avant l'analyse- a également été effectuée lors de chaque prélèvement.

iv) effet de la température

Il est également important de déterminer l'influence de la température sur la stabilité de la mesure de [Fe(II)]. Dans une expérience similaire à celle décrite au point (iii) ci-dessus (les solutions et les concentrations utilisées étaient identiques), les différentes bouteilles ont été placées à 4 ou 22 °C en présence de la *Ferrozine* (65 mL/L de *Ferrozine* 0,0015M, voir section 2.5.1) dans une solution tampon de pH 4,5 ou 6,5. L'expérience a duré quatre heures et l'échantillonnage se faisait à toutes les heures.

Les résultats de ces quatre expériences sont présentés à la section 3.1. Le protocole détaillé adopté suite à ces expériences pour le dosage de [Fe(II)] est présenté à la section 2.5.1.

2.3 EXPÉRIENCES *IN SITU* POUR VÉRIFIER L'IMPORTANCE DES RÉACTIONS DE RÉDUCTION ET/OU DE DISSOLUTION DE Fe(III).

Les expériences *in situ* pour vérifier l'importance des réactions de réduction et/ou de dissolution de Fe(III) consistaient à isoler des portions d'eau du lac dans des contenants transparents (bouteilles de réaction). Après un barbotage intensif à l'azote pour diminuer la concentration d'oxygène dissous, le pH de l'eau était ajusté à la valeur désirée et le contenant était fermé à l'aide d'un septum pour minimiser l'introduction d'oxygène (O₂). Par la suite, les bouteilles de réaction étaient placées dans le lac à des profondeurs variables et des échantillons étaient prélevés à différents temps. Le protocole adopté est décrit en détails ci-dessous. Pour plus de clarté, on l'a divisé en six étapes: i) prélèvement de l'eau, ii) traitement de l'eau, iii) ajustement de pH, iv) échantillonnage initial, v) mise en place des bouteilles et vi) échantillonnages à intervalles réguliers.

i) prélèvement de l'eau:

On recueillait l'eau du lac une journée avant de faire l'expérience afin de pouvoir la traiter. Au lac St-Joseph, on a utilisé un échantillonneur de type *van Dorn* pour prélever environ quinze litres d'eau à une profondeur approximative de trois mètres, dans l'épilimnion du lac. Pour le lac Charlopin, l'eau était recueillie

directement en surface car ce lac est anoxyque à des profondeurs supérieures à un mètre. L'eau récoltée était placée dans un bidon de 20 L en polyéthylène (PE) opaque. Lors de ce prélèvement, on mesurait le pH et la température de l'eau. De plus, des échantillons d'eau étaient pris pour mesurer les concentrations de fer(II) ($[Fe(II)]$), fer dissous ($[Fe]_D$) et fer total ($[Fe]_T$) ainsi que la concentration de carbone organique dissous ($[COD]$). Par la suite, on ramenait le bidon au laboratoire en le gardant à la température ambiante (entre 15 et 25 °C), soit une température près de celle de l'eau du lac.

ii) traitement de l'eau recueillie:

Arrivée au laboratoire, l'eau était placée dans des bouteilles en quartz ou en verre de 1 L, dépendant des expériences. Ces bouteilles *de réaction* avaient été préalablement recouvertes de papier d'aluminium afin de conserver l'eau à la noirceur. Selon l'expérience, sept ou huit bouteilles étaient remplies. Deux bouteilles en verre étaient toujours utilisées. Celles-ci servaient comme témoin lors des expériences sur le terrain car l'eau s'y retrouvant était conservée à la noirceur tout au long de l'expérience. L'emploi de plusieurs bouteilles en quartz permettait de faire varier certains paramètres (tels le pH ou la profondeur d'immersion) ou d'avoir des répliqués. Par la suite, un barbotage à l'azote était effectué pendant seize heures (durant la nuit), pour enlever une grande partie de l'oxygène dissous, responsable de l'oxydation du fer(II) dans l'eau. Le but de cette opération était de minimiser la réoxydation de Fe(II) qui pouvait être produit lors des expériences *in situ* par des réactions de réduction. L'efficacité de cette opération a été vérifiée (voir section 3.2). Les bouteilles étaient gardées à la température du laboratoire durant toute la nuit (22 °C).

iii) ajustement du pH:

Le lendemain, le barbotage était arrêté et les bouteilles *de réaction* étaient fermées à l'aide d'un septum. Par la suite, toutes les bouteilles étaient transportées au site d'expérimentation qui était toujours le lac d'où provenait l'eau présente dans les bouteilles. Chaque bouteille était ajustée au pH désiré (entre 4,0 et 6,8 pour le lac St-Joseph et entre 4,0 et 4,5 pour le lac Charlopin). L'ajustement s'effectuait à l'aide de HNO_3 et de NaOH . Lors de cet ajustement, on minimisait le contact de l'eau avec l'air en barbotant de l'azote continuellement car le septum devait être enlevé temporairement pour effectuer l'ajustement de pH.

iv) échantillonnage initial:

Afin de connaître les conditions initiales (temps zéro de l'expérience), on échantillonnait chaque bouteille *de réaction* avant de l'installer sur le montage. Le prélèvement se faisait à travers le septum à l'aide d'un tube de transfert en Téflon[®] muni d'aiguilles en acier inoxydable à chaque extrémité, *CHEM-FLEX* (Aldrich) afin de minimiser les contacts avec l'air (voir fig. 2.1). La bouteille à échantillonner était reliée par le tube de transfert à un contenant en polyéthylène (PE) opaque de 60 mL muni aussi d'un septum. En appliquant une pression d'azote à la bouteille *de réaction*, on transférait environ 60 mL au récipient de PE qui avait été préalablement dégazé avec de l'azote et qui contenait déjà 50 μL de HNO_3 ULTREX 0,003 M afin de minimiser les transformations du fer. Cet échantillon était par la suite sous-échantillonné pour déterminer les différentes formes de fer que l'on voulait doser (voir figure 2.2).

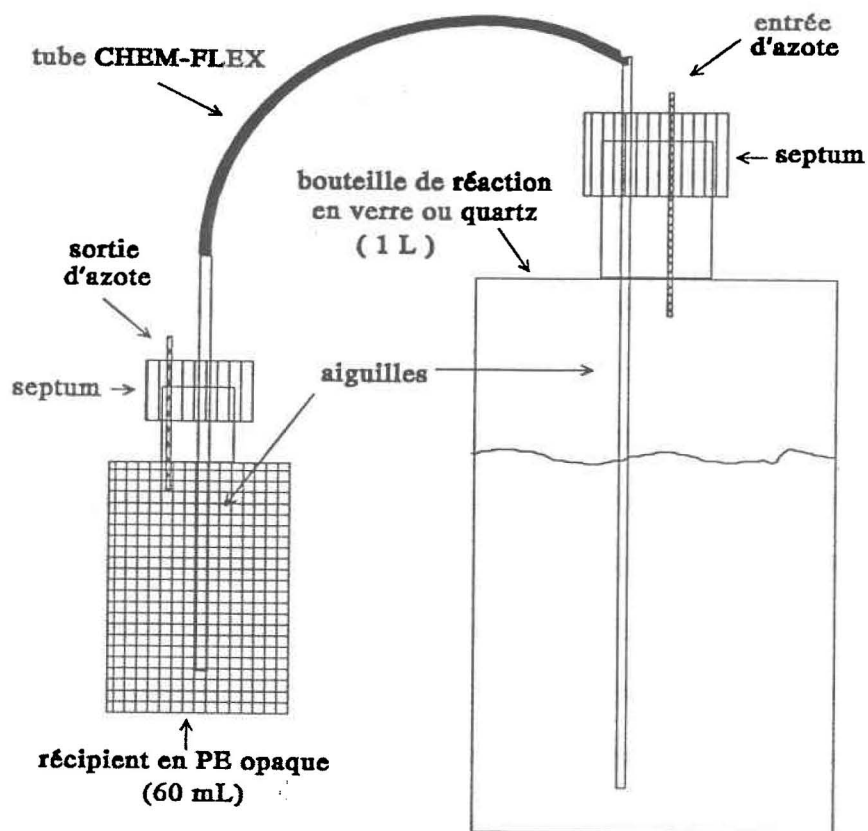


Fig.2.1. Schéma de la technique utilisée pour le prélèvement d'eau dans les bouteilles servant aux expériences.

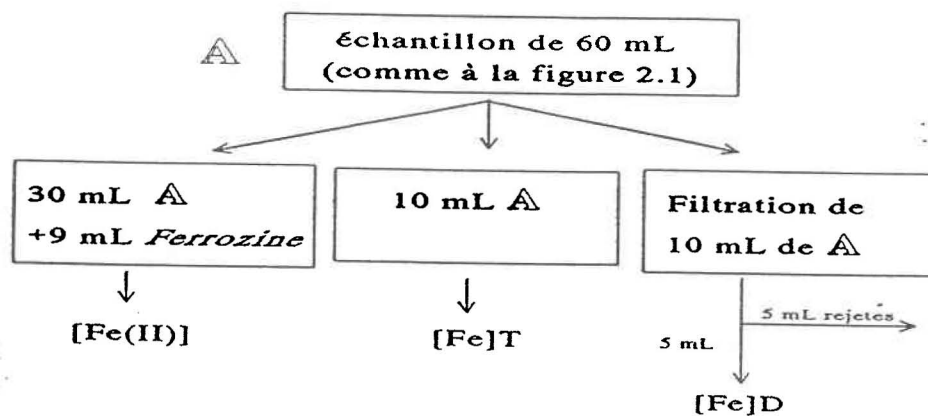


Fig.2.2. Organigramme du protocole d'échantillonnage des bouteilles pour le dosage des différentes formes de fer.

Après avoir enlevé le septum du récipient de 60 mL en PE, on prélevait avec une pipette une première aliquote de 30 mL qu'on transférait dans une autre bouteille en PE opaque contenant déjà 9 mL de réactif (*Ferrozine* dans une solution tampon) pour le dosage subséquent de $[\text{Fe(II)}]$. Le temps entre l'échantillonnage des bouteilles de 1 L et l'addition de cette aliquote à la *Ferrozine* était toujours inférieur à vingt minutes. Ensuite, une deuxième aliquote de 10 mL de l'échantillon était prélevée et transférée dans un contenant en polypropylène (PP) afin de doser $[\text{Fe}]_T$. Lors des expériences effectuées au lac St-Joseph, on plaçait préalablement 15 mL d'une solution de HNO_3 ULTREX 5% (v/v) afin de préserver le sous-échantillon et de le diluer. Pour celles effectuées au lac Charlopin, le contenant était pré-acidifié avec 50 μL de HNO_3 ULTREX 8 M. Une troisième aliquote de 10 mL, prélevée avec une seringue, était ensuite filtrée sur une membrane filtrante (filtre de nitrate de cellulose *Sartorius*; diamètre de 25 mm; dimension nominale des pores de 0,1 μm ; support à filtre *Nuclepore*[®] de 25 mm). Le filtre et le support étaient préalablement lavés en filtrant 3 mL d'une solution 0,25% (v/v) HNO_3 ULTREX. Les cinq premiers mL étaient rejetés, alors que les cinq suivants étaient recueillis dans une bouteille en PP contenant 50 μL de HNO_3 ULTREX 8 M pour la détermination de la concentration de fer dissous, $[\text{Fe}]_D$. La concentration de fer(III) dissous ($[\text{Fe(III)}]_D$) était obtenue par la différence entre $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe(II)}]$. Tous les échantillons étaient conservés dans le noir à 4°C jusqu'à leur analyse.

v) mise en place des bouteilles:

Le papier d'aluminium couvrant chacune des bouteilles de quartz était enlevé et celles-ci étaient placées sur le montage (fig. 2.3 et 2.4). Ce montage permettait de placer jusqu'à six bouteilles à une certaine profondeur dans l'eau avec un minimum d'interception de la lumière par le montage lui-même. Les bouteilles étaient fixées sur des plaques d'aluminium (fig.2.5) à l'aide de bandes élastiques en caoutchouc et ces plaques étaient suspendues à l'aide de quatre cordes (de longueurs variables) à deux tiges parallèles retenues à la surface de l'eau par quatre flotteurs placés aux extrémités de ces tiges. La masse des plaques (~500 g) était suffisamment grande pour maintenir une poussée vers le bas, même lorsque que 50% du volume de la bouteille avait été prélevé. Les bouteilles témoins gardaient leur papier d'aluminium et elles étaient placées dans l'eau du lac à proximité du montage. Un spectroradiomètre submersible (*Licor Li-1880W*; Fig.2.6) était placé à la même profondeur que les bouteilles de quartz afin de mesurer l'intensité lumineuse qui leur parvenait. Cet appareil, doté d'un détecteur au silicium et d'un réseau, peut mesurer l'intensité lumineuse entre 300 et 850 nm avec une résolution entre 1 et 10 nm. Ainsi, nous pouvions obtenir un spectre détaillé de la lumière reçue par les échantillons à une profondeur donnée. Les spectres étaient enregistrés entre des longueurs d'ondes de 300 à 450 nm ou de 300 à 600 nm dépendant de l'intervalle de temps choisi entre chaque spectre (5 ou 10 min). Les courts intervalles de temps choisis permettaient de bien suivre l'évolution de l'intensité de la lumière tout au long de la journée et selon les conditions atmosphériques.

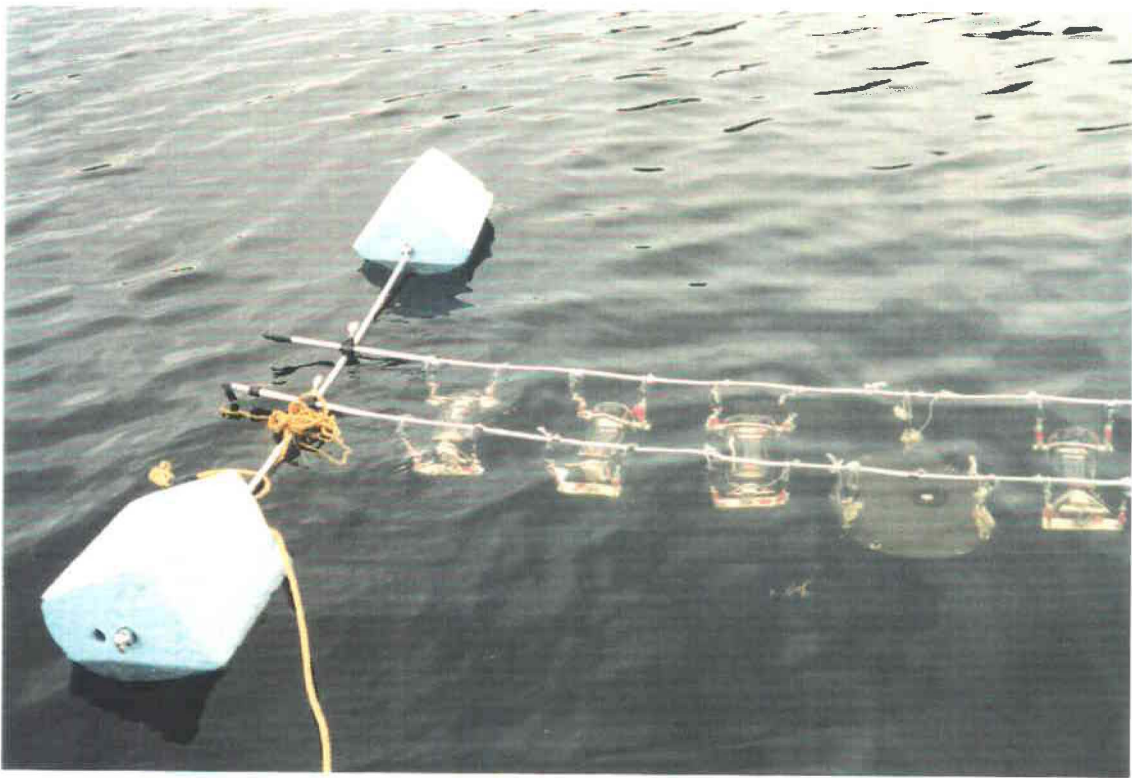


Fig.2.3 Photo du montage lors d'une expérience au lac St-Joseph.

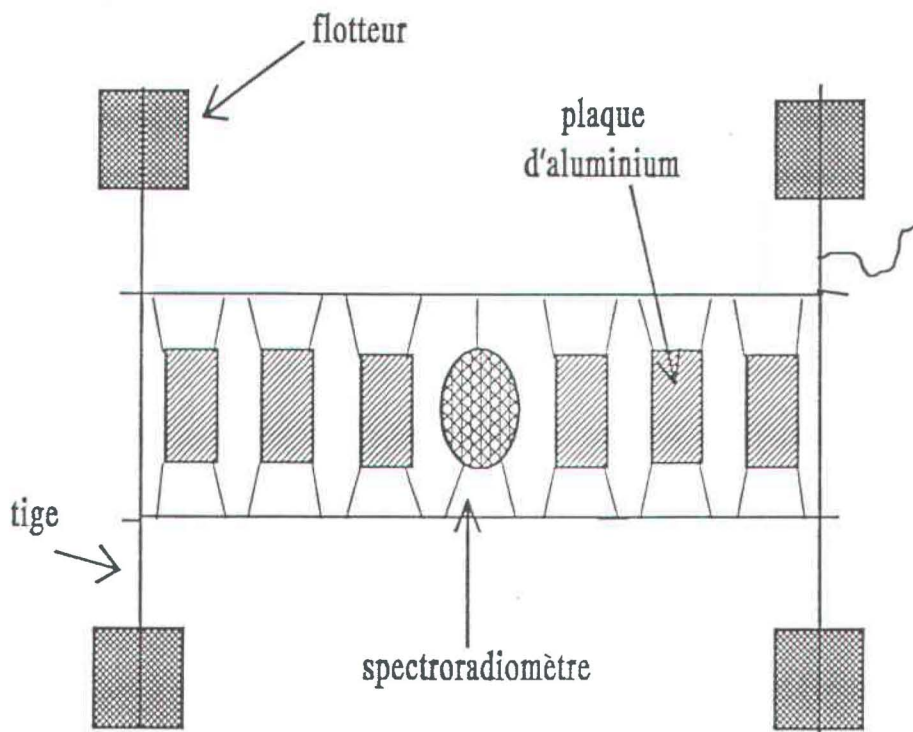


Fig.2.4. Croquis du montage utilisé lors des expériences *in situ*.

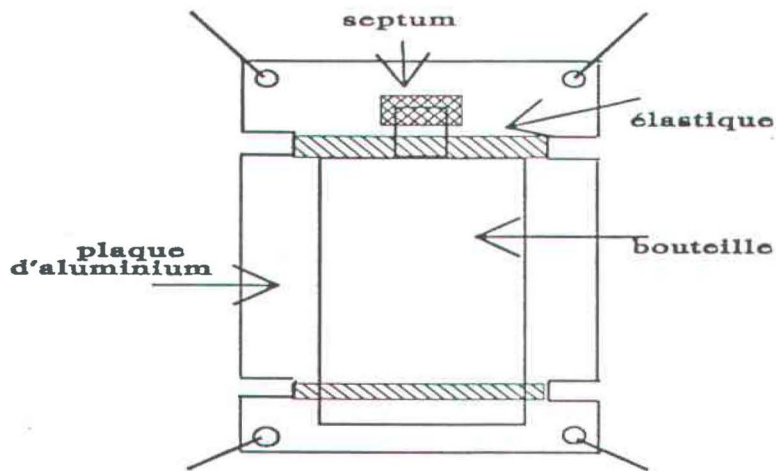


Fig.2.5 Détails du montage. Vue d'une plaque accueillant une bouteille.

Lors de certaines expériences où l'on a varié la profondeur des bouteilles, il était impossible de prendre des spectres à toutes les profondeurs à une aussi grande fréquence. Dans ce cas, quatre spectres étaient enregistrés à chaque profondeur durant la journée afin de bien représenter les différentes conditions d'ensoleillement (soleil, nuages, pluie, ...).

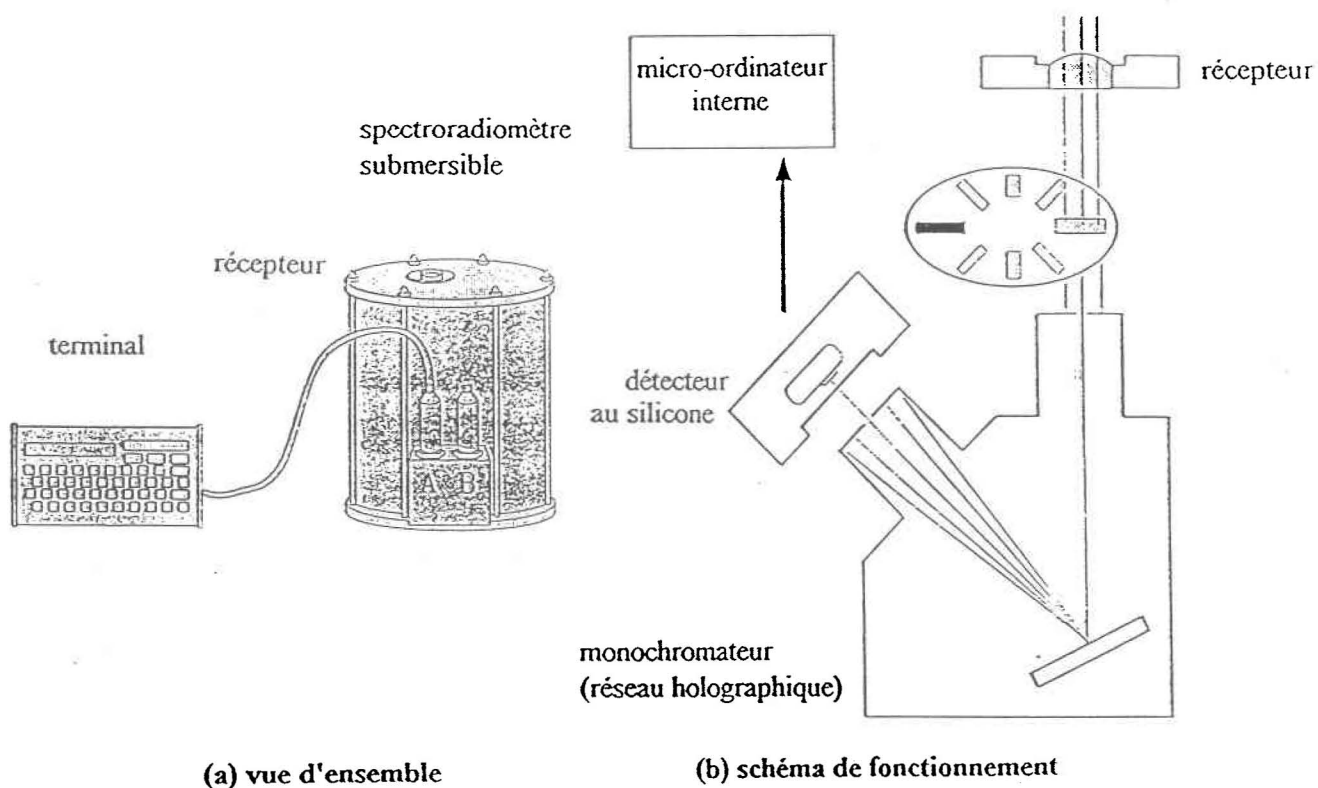


Fig.2.6 Spectroradiomètre submersible *Licor Li-1800W*. (tiré du manuel d'utilisation de l'appareil).

vi) échantillonnages à intervalle régulier:

À chaque heure, pour chaque bouteille, on recueillait un échantillon de 60 mL à l'aide de l'ensemble *CHEM-FLEX*, tel que décrit à l'étape (iv). Chaque échantillon était par la suite sous-échantillonné pour mesurer $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe}]_T$ comme décrit précédemment à l'étape (iv). Ces manipulations se faisaient dans les trente minutes suivant l'échantillonnage de la bouteille *de réaction*.

2.4 VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DE L'ENLÈVEMENT DE L'OXYGÈNE DISSOUS.

Tel que mentionné précédemment, si on veut mettre en lumière des réactions de réduction, il faut empêcher la réoxydation rapide du fer(II) produit en fer(III). Pour minimiser cette réoxydation lors de nos expériences sur le terrain, nous avons choisi de barboter préalablement avec de l'azote (N_2) pendant 16 heures les milieux réactionnels afin d'y enlever l'oxygène dissous (voir la section 2.3, étape (ii)). Avant d'adopter cette procédure, nous avons vérifié son efficacité et nous avons procédé en laboratoire à l'expérience décrite ci-dessous.

Des bouteilles de verre enveloppées dans du papier d'aluminium ont été remplies d'eau du lac St-Joseph. Une série de ces bouteilles (six) ont été soumises pendant 16 h à un barbotage avec N_2 et on leur a ajouté $50 \mu\text{g Fe(II)/L}$ ($\sim 900 \text{ nM}$); leur pH a été ajusté à des valeurs variant de 3,9 à 6,6 (pH = 3,9 / 4,4 / 4,6 / 5,6 / 6,0 / 6,6) et on leur a installé chacune un septum comme dans le protocole décrit à la section 2.3. Cinq autres bouteilles n'ont subi aucun barbotage avec N_2 ; leur pH a été ajusté à des valeurs variant entre 3,9 et 6,6 (pH = 3,9 / 4,6 / 5,5 / 6,0 / 6,6) et on leur a ajouté $50 \mu\text{g Fe(II)/L}$ ($\sim 900 \text{ nM}$). Ces bouteilles n'ont pas été munies de septa. Le pH des

bouteilles était ajusté après l'ajout de fer(II) car celui-ci avait tendance à faire baisser le pH des solutions lorsqu'il était près de la neutralité ($6 < \text{pH} < 7$). À la fin de l'expérience, le pH était vérifié afin de s'assurer de sa stabilité tout au long de l'expérience. Des échantillons d'eau (60 mL) ont été prélevés à divers intervalles de temps pour y mesurer $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe}]_T$. Dans le cas de la première série de bouteilles, l'échantillonnage se faisait tel que décrit à la section 2.3, alors que dans le cas de la deuxième série, aucune précaution n'était prise pour minimiser le contact avec O_2 .

2.5 MÉTHODES ANALYTIQUES.

Il est à noter que pour toutes les expériences, la vaisselle utilisée était préalablement lavée dans l'acide chlorhydrique (HCl) à 15% (v/v) 24 h et ensuite trempée dans l'eau ultrapure pendant 24 heures également. Si nécessaire, elle était séchée dans une hotte à flux laminaire. Lorsqu'il est indiqué que de l'eau ultrapure a été utilisée, il s'agit d'eau de résistivité $> 15 \text{ G}\Omega/\text{cm}$. La qualité des réactifs était égale ou supérieure à la norme A.C.S..

2.5.1 Mesure de $[\text{Fe(II)}]$

Suite aux observations découlant des expériences décrites à la section 2.2, nous avons utilisé la méthode colorimétrique à la *Ferrozine*[®] (3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-*p,p'*-disulphonic acid monosodium salt monohydrate) pour doser le fer(II). C'est une méthode modifiée de celles proposées par *Stookey (1970)* et *Gibbs(1979)* qui

a été utilisée dans cette recherche. Une aliquote de 30,0 mL de l'eau à analyser pour le Fe(II) était transférée dans une bouteille de PE opaque contenant 9,0 mL du réactif (*Ferrozine* + solution tampon de phosphate de pH= 6,5; dans un rapport 1:2,5). La solution de *Ferrozine* servant à la préparation du réactif avait une concentration de 0,0015 M. Dans le cas où l'échantillon à analyser était préparé dans de l'eau ultrapure (p.e. pour les courbes d'étalonnage), on préparait un témoin (témoin1; 30 mL d'eau ultrapure + 9 mL de réactif) dont la valeur d'absorbance (A_1) était soustraite de celle de l'échantillon (A_c) pour éliminer l'absorbance due aux réactifs. Les courbes d'étalonnage étaient forcées de passer par l'origine; ces courbes étaient donc de la forme:

$$[\text{Fe(II)}] = F \times A_c \quad (2.1)$$

où A_c est l'absorbance corrigée avec le témoin1. La constante de proportionnalité (F) est la pente de la droite de régression obtenue avec les solutions étalons. Dans le cas des échantillons d'eau lacustre, un deuxième témoin (30 mL d'eau du lac + 9 mL d'eau ultrapure) était aussi préparé pour corriger l'absorbance (A_2) due à la turbidité et à la couleur; cette dernière n'est pas négligeable dans le cas des échantillons d'eaux naturelles. Dans le cas de ces derniers échantillons, l'absorbance corrigée était obtenue en soustrayant les absorbances des deux témoins (A_1 et A_2). Après ajout du réactif, les échantillons ont toujours été conservés à 4 °C à la noirceur, à moins d'indication contraire. Une expérience préliminaire nous a démontré qu'il n'était pas nécessaire de filtrer l'échantillon afin de doser [Fe(II)]. L'appareil utilisé était un spectrophotomètre UV-VIS *Varian DMS200*. Les conditions d'utilisation étaient: $\lambda = 562,0$ nm ; fente= 1,0 nm ; précision de la lecture $\pm 0,001$ unité d'absorbance. Selon la concentration de fer(II) prévue, une cellule (en verre) de 10 ou de 100 mm de longueur pouvait être utilisée.

i) cellule de 100 mm:

Cette cellule était utilisée pour doser le fer(II) dans l'eau du lac St-Joseph. Quatre étalons étaient utilisés pour l'obtention de la courbe d'étalonnage: 5,0 ; 10,0 ; 25,0 et 50,0 $\mu\text{g Fe(II)/L}$ (soit entre 90 et 900 nM). La limite de détection était de 1 $\mu\text{g/L}$ (20 nM) (soit 2,5 fois l'écart-type des absorbances mesurées pour l'étalon de 5,0 $\mu\text{g/L}$). Le coefficient de corrélation (r) moyen entre Fe(II) et A_c était de 0,9996. Bien qu'une nouvelle courbe d'étalonnage soit préparée à chaque analyse, la valeur de la pente de la régression était très stable, l'écart-type de la moyenne des pentes était de 1,7 %.

ii) cellule de 10 mm:

Cette cellule était employée pour l'eau du lac Charlopin. Trois standards étaient utilisés: 0,25 ; 0,50 et 1,00 mg Fe(II)/L de Fe(II) (entre 4,5 et 17,9 μM). La limite de détection était de 0,04 mg/L (0,7 μM).

2.5.2 Mesure de [Fe]_D.

L'échantillonnage de l'eau afin de doser le fer total dissous est décrit à la section 2.3. Les analyses étaient effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme pour le lac Charlopin ou sans flamme pour le lac St-Joseph, au maximum deux semaines après avoir recueilli les échantillons. Afin de vérifier l'exactitude des valeurs obtenues de la courbe d'étalonnage, un étalon de Fe(II) de concentration connue était dosé avant chaque analyse. La mesure d'un échantillon certifié d'eau (*Standard Reference Material #1643c, 106,9 \pm 3,0 $\mu\text{gFe/L}$*) a été faite lors de l'optimisation de la méthode. Une valeur de 103,9 \pm 8,0 $\mu\text{g Fe/L}$ a été obtenue dans ces conditions. Les

étalons étaient fraîchement préparés pour chaque série d'analyses dans une concentration d'acide nitrique équivalente à celle retrouvée dans les échantillons (~ 0,08 M). Un témoin ayant une concentration d'acide similaire aux échantillons était également analysé. Une seule mesure était effectuée par échantillon, mais des tests préliminaires ont démontré que le coefficient de variation d'une mesure à l'autre était inférieur à 5 %. Les conditions d'utilisation des spectrophotomètres d'absorption atomique sont données aux tableaux 2.I et 2.II.

2.5.3 Mesure de $[\text{Fe}]_{\text{T}}$.

Le dosage de la concentration du fer total ($[\text{Fe}]_{\text{T}}$), qui représente la somme du fer total dissous et du fer particulaire, est identique à celui du fer total dissous au point de vue analytique. La seule différence vient de la préparation des étalons. En effet, pour l'analyse de l'eau du lac St-Joseph, ceux-ci étaient préparés de façon à avoir une concentration d'acide nitrique de 3 % (v/v), soit la concentration utilisée dans les échantillons. Pour les échantillons du lac Charlopin, comme aucune dilution n'était effectuée, les quantités d'acide ajoutées aux standards étaient identiques à celles utilisées pour le dosage du fer total dissous (~ 0,08 M).

2.5.4 Mesure du carbone organique dissous (COD)

La concentration du carbone organique dissous était mesurée lors de chaque expérience *in situ*. Des mesures préliminaires dans les deux lacs ayant montré que la mesure de carbone organique dans des échantillons filtrés, centrifugés ou non traités donnaient des valeurs similaires, les échantillons d'eau ont ensuite été analysés sans

traitement. Cette analyse se faisait dans les sept jours suivant leur prélèvement (échantillons conservés à 4 °C). La méthode (*MENVIQ, 1986*) utilisée consistait à éliminer le carbone inorganique à l'aide d'acide sulfurique et par la suite l'échantillon était oxydé à l'aide de persulfate de potassium, puis irradié à l'aide de rayons UV. L'acide carbonique ainsi formé (à partir du carbone organique) était dosé en mesurant la conductivité électrique de la solution obtenue. La mesure se faisait à l'aide d'un appareil automatisé de type *Technicon (méthode #451-76W)*.

2.5.5 Mesure du pH

Le pH était mesuré à l'aide d'un pH-mètre de terrain (*Fisher Accumet 640-A*) doté d'une électrode combinée en verre (avec un électrolyte en gel) muni d'une sonde pour corriger pour la température de l'échantillon mesuré. Au laboratoire, un pH-mètre *Fisher Accumet 805-MP* était utilisé avec une électrode combinée en verre. L'étalonnage se faisait à l'aide de solutions tampon commerciales de pH 4,00 et 7,00.

Tableau2.I Paramètres utilisés pour le dosage du fer (A.A. sans flamme).

appareil	Varian SpectrAA-30 (fournaise GTA-96)
lampe	cathode Varian , Fe
longueur d'onde (λ)	248,3 nm
fente	0,2 nm
volume injecté	10 μ L
étalons	20, 40, 60 et 80 μ g/L
gaz	azote (N_2)
correcteur du bruit de fond	lampe au deutérium (D_2)
mesure	aire sous la courbe
conditions de la fournaise	injection: 60 °C séchage: 100 °C décomposition: 650 °C atomisation: 2 400 °C

Tableau2.II Paramètres utilisés pour le dosage du fer (A.A. avec flamme).

appareil	Varian SpectrAA-20
lampe	cathode Varian Fe
longueur d'onde (λ)	248,3 nm
fente	0,2 nm
étalons	0,25 ; 0,50 et 1,00 mg/L
flamme	air / acétylène
mesure	hauteur du pic (pendant 4 s)

3 RÉSULTATS

3.1 STABILITÉ DE LA CONCENTRATION DE Fe(II) LORS DE SON DOSAGE

Les résultats des quatre expériences introduites à la section 2.2 sont présentés ci-dessous.

i) stabilité du complexe coloré en fonction du temps

La figure 3.1 présente les valeurs des absorbances des divers échantillons (gardés à la lumière ou à la noirceur). On peut voir que le complexe coloré est stable autant à la noirceur qu'à la lumière, et ce pour au moins 22 jours. Cette étude confirme celle de *Gibbs (1979)* qui parlait d'une stabilité du complexe coloré de plusieurs mois.

ii) effet de la lumière

La réduction du fer(III) en solution par la *Ferrozine* en présence de lumière du soleil est évidente (voir fig.3.2). Environ 60 % du fer(III) initialement présent est réduit en six heures. Par contre, pour l'échantillon de Fe(III) gardé à la noirceur, il n'y a pas de réduction par la *Ferrozine* (i.e. pas d'augmentation de [Fe(II)]). De plus, les solutions sans *Ferrozine* (gardées à la noirceur ou exposées à la lumière) ne subissent aucune variation significative. Ce résultat est très important car il indique qu'un échantillon contenant du fer(III) dissous auquel on a ajouté la *Ferrozine* pourra être analysé pour [Fe(II)], à l'intérieur de six heures après son prélèvement, à condition, bien sûr, qu'on conserve l'échantillon à la noirceur.

iii) effet du pH

L'effet du pH de la solution tampon utilisée avec la *Ferrozine* est montré à la figure 3.3. On peut constater qu'en fonction du temps, le mélange "eau du lac + *Ferrozine* + tampon acétate (pH=4,5)" entraîne une augmentation de la concentration de Fe(II). Celle-ci est importante même après seulement trente minutes. Par contre, avec une solution tampon à pH 6,5 (tampon phosphate) il n'y a aucune augmentation de [Fe(II)] en fonction du temps. De plus, les valeurs de [Fe(II)] correspondent à celles du témoin - ajout de la *Ferrozine* cinq minutes avant l'analyse. Il est à noter que les échantillons étaient conservés à la noirceur durant l'expérience suite aux résultats de l'expérience précédente - voir point (ii). Le fait que la *Ferrozine* réduisait le fer(III) naturellement présent dans l'eau du lac St-Joseph à pH 4,5 nous a donc obligé à utiliser une solution tampon d'un pH plus élevé que celui suggéré par *Gibbs (1979)*. Cette expérience nous a confirmé que la tampon phosphate d'un pH de 6,5 était adéquat. Le protocole de *Gibbs (1979)* ne pouvait donc s'appliquer qu'à des échantillons ne contenant que du fer(II) et/ou si le laps de temps entre le mélange de la *Ferrozine* avec l'échantillon et la lecture de la concentration était très court (< 10 minutes).

iv) effet de la température

La figure 3.4 présente les résultats de l'effet de la température. À pH 4,0 l'augmentation de fer(II) était un peu plus faible à 4 °C qu'à 22 °C (+ 15 nM/h versus + 25 nM/h). À pH 6,5 il n'y avait aucune réduction quelle que soit la température. On peut donc en déduire que la réduction du fer par la *Ferrozine* était fonction du pH et de la température. Cette expérience suggère que la

réduction observée pouvait être chimique car la température est un paramètre dont la vitesse est fonction.

Une autre information ressort de la figure 3.4. Au temps initial (temps 0), il existe une différence entre les concentrations de fer(II) à pH 4,0 et 6,5. Cette différence provient d'une réduction du fer(III), plus efficace à pH 4,0 qu'à pH 6,5. Dans cette expérience, le pH a été ajusté vingt-quatre heures avant l'ajout de *Ferrozine*. Durant cet intervalle, le taux d'augmentation de la concentration de fer(II) était d'environ 5 nM/h. Cette observation est importante car durant les expériences *in situ*, le pH du lac était ajusté à différentes valeurs (voir section 2.3). C'est pour tenir compte de cet effet que dans les expériences de photoréduction *in situ* nous avons utilisé un témoin (bouteille gardée à la noirceur).

Toutes ces observations, portant sur l'instabilité de la concentration de Fe(II) en fonction du temps en présence de la lumière ou en milieu acide, confirment les résultats de quelques études (*Box, 1984; Kuma et al., 1992; Landing et Westerlund, 1988; Murray et Gill, 1978*). Ces difficultés analytiques étant connues, les auteurs ont choisi un protocole semblable au nôtre pour les empêcher, c'est-à-dire d'utiliser une solution tampon d'un pH neutre ($\sim 7,0$). *Box (1984)* a observé que la concentration de Fe(II) augmentait en fonction du temps lorsque l'échantillon d'eau contenant initialement du Fe(III) était mis en contact avec la Ferrozine dans une solution tampon acétate (pH $\sim 4,6$). À partir de ce moment, les chercheurs employant la Ferrozine pour mesurer la concentration de Fe(II) ont utilisé une solution tampon moins acide (pH 5,5 ; *Landing et Westerlund, 1988*) ou carrément sans solution tampon; dans ce dernier cas, ils neutralisaient (pH 7,0) les réactifs utilisés (*Kuma et al., 1992*). Ces variations de pH n'affectent pas l'intensité de la couleur qui se développe dans la réaction entre le fer(II) et la Ferrozine car celle-ci est stable entre pH 4 et 9.

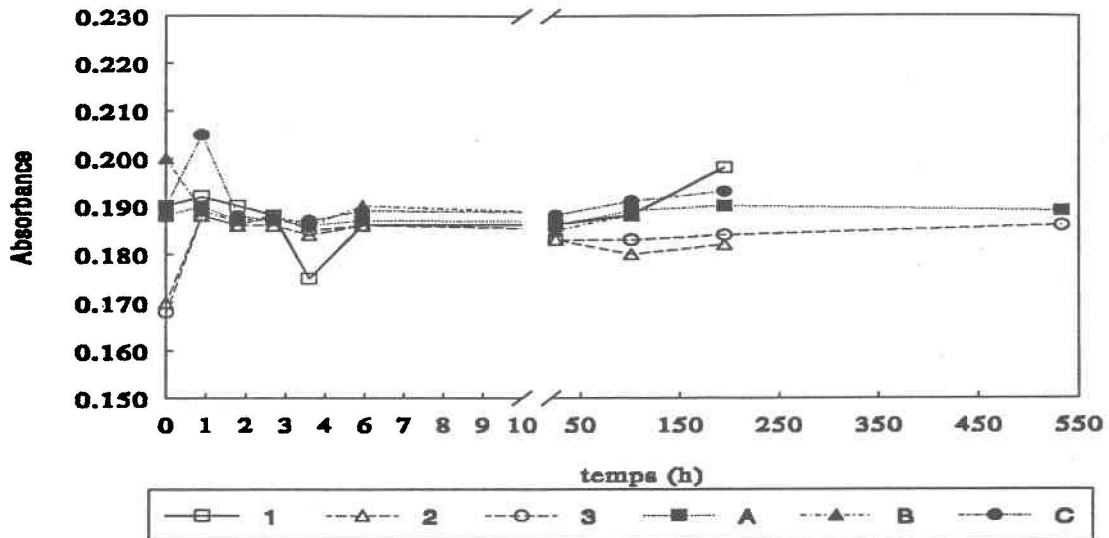


Fig.3.1 Stabilité du complexe coloré en fonction du temps. Symboles ouverts: bouteille à la noirceur (1,2,3); symboles fermés: bouteilles à la lumière (A, B, C). Solution étalon de 0,50 mgFe(II)/L.

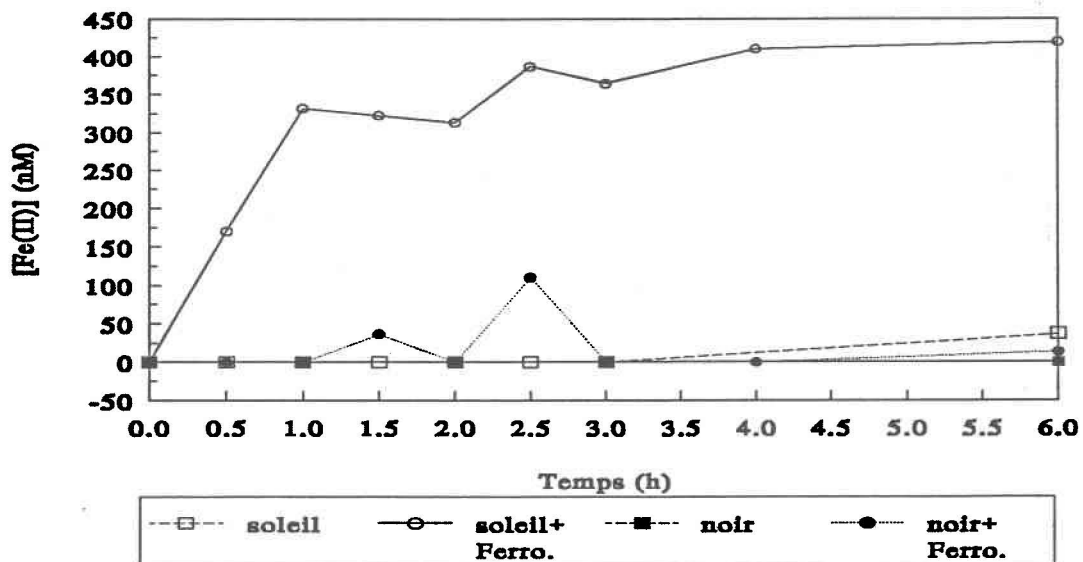


Fig.3.2. Effet de la lumière sur $[Fe(II)]$ dans une solution de Fe(III) en présence ou non de Ferrozine. $[Fe(III)]_i = 680$ nM. Symboles ouverts: exposition à la lumière; symboles fermés: à la noirceur.

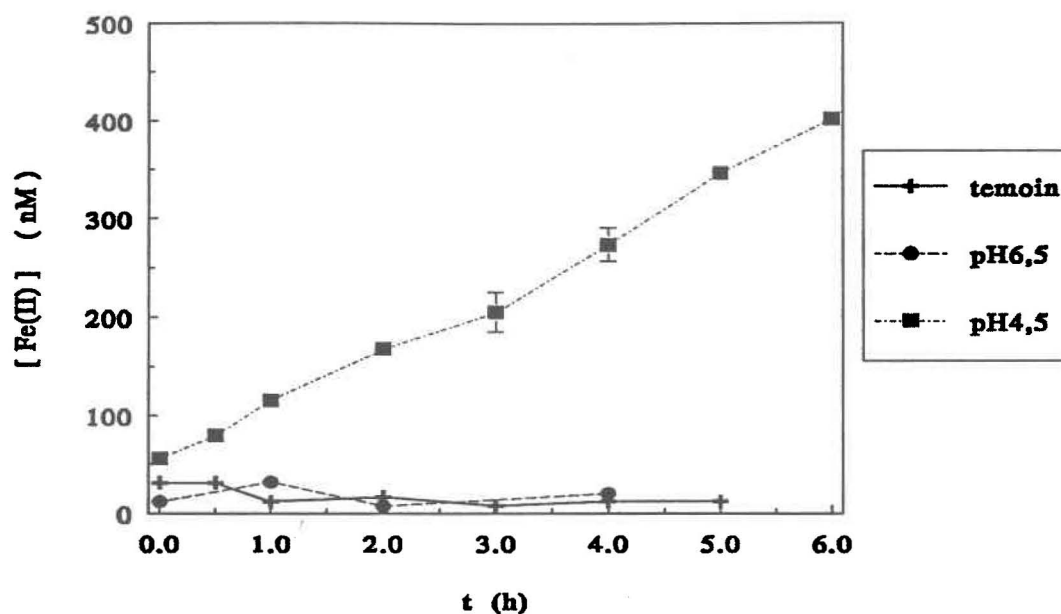


Fig.3.3. Effet du pH de la solution tampon utilisée sur $[Fe(II)]$ en présence de *Ferrozine* en fonction du temps. $T = 22\text{ °C}$; eau du lac St-Joseph. Les milieux réactionnels étaient maintenus à l'obscurité

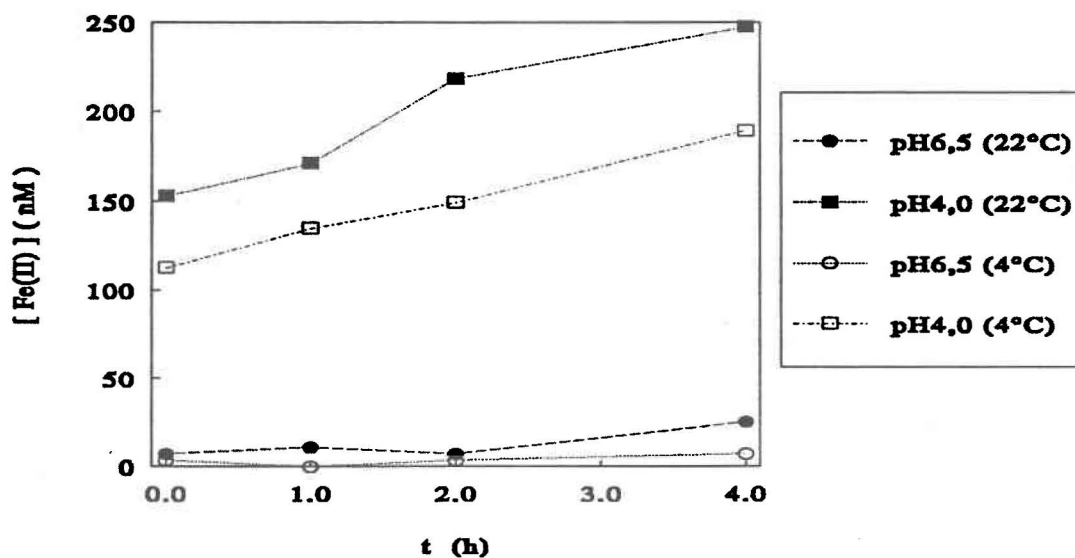


Fig.3.4. Effet de la température sur $[Fe(II)]$ dans l'eau du lac St-Joseph en présence de *Ferrozine* à différents pH. Les milieux réactionnels étaient maintenus à l'obscurité.

Par ailleurs, mentionnons qu'une étude récente (*Suzuki et al., 1992*) a démontré qu'il existait une quantité non négligeable de Fe(II) complexé aux acides fulviques dans l'eau naturelle. Ces complexes (présents dans la phase dissoute) pourraient être plus stable que celui formé avec la *Ferrozine*. Il se peut donc que la méthode colorimétrique utilisée dans notre étude sous-estime la quantité totale de Fe(II). Cela pourrait être particulièrement vrai pour les expériences du lac Charlopin, dû à la forte concentration de carbone organique dissous (COD).

3.2 EFFICACITÉ DU PROTOCOLE POUR EMPÊCHER UNE OXYDATION RAPIDE DE FE(II) PAR L'OXYGÈNE

Les résultats de l'expérience pour vérifier l'efficacité de l'enlèvement de l'oxygène dissous (voir la section 2.4) sont présentés à la figure 3.5. Cette figure montre la variation de [Fe(II)] en fonction du temps à différents pH lorsqu'aucune précaution n'est prise pour empêcher la présence d'oxygène dissous (figure 3.4a) et lorsqu'on suit le protocole décrit à la section 2.3 (barbotage avec N₂; utilisation d'un septum; prélèvement sous azote comme à la fig. 2.1; fig.3.5b). On voit à la figure 3.5b que le barbotage à l'azote empêchait totalement l'oxydation du fer(II) pour les pH inférieurs à 5,0. Le protocole était donc efficace à ces pH. La légère augmentation de [Fe(II)] à ces pH n'était pas significative pour la durée de l'expérience. Pour les pH supérieurs à 5,0 (de 5,6 à 6,6 dans nos expériences) le barbotage n'empêchait pas complètement l'oxydation du fer(II). Il ne faisait que la ralentir. Nous verrons maintenant d'une façon plus rigoureuse les résultats obtenus en calculant les constantes

de vitesse obtenues. L'expression générale de la vitesse d'oxydation de Fe(II) s'écrit (Millero, 1985; Millero et al., 1987):

$$\begin{aligned} -\frac{d[Fe(II)]}{dt} &= k' [Fe(II)]_T [O_2] \\ &= (k_0 [Fe^{2+}] + k_1 [FeOH^+] + k_2 [Fe(OH)_2]) [O_2] \end{aligned} \quad (3.1)$$

où les k' sont des constantes de vitesses ($L \cdot mole^{-1} \cdot min^{-1}$) et $[O_2]$ est la concentration d'oxygène dissous. Si la concentration d'oxygène dissous est gardée constante à saturation avec l'air, on obtient pour l'équation 3.1:

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k [Fe(II)]_T = k_0 [Fe^{2+}] + k_1 [FeOH^+] + k_2 [Fe(OH)_2] \quad (3.2)$$

où les k sont des constantes de vitesses de pseudo premier ordre (min^{-1}). Par ailleurs, on peut écrire (Smith et Martell, 1976):

$$K_1 = \frac{[FeOH^+][H^+]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-9.5} (mole \cdot L^{-1}) \quad (3.3)$$

$$K_2 = \frac{[Fe(OH)_2][H^+]^2}{[Fe^{2+}]} = 10^{-20.57} (mole^2 \cdot L^{-2}) \quad (3.4)$$

Pour la gamme de pH de nos expériences ($pH < 7$), on a:

$$[Fe(II)] \approx [Fe^{2+}] \quad (3.5)$$

Si l'on combine les équations (3.2) à (3.5), nous obtenons donc:

$$k = k_0 + \frac{k_1 \times K_1}{[H^+]} + \frac{k_2 \times K_2}{[H^+]^2} \quad (min^{-1}) \quad (3.6)$$

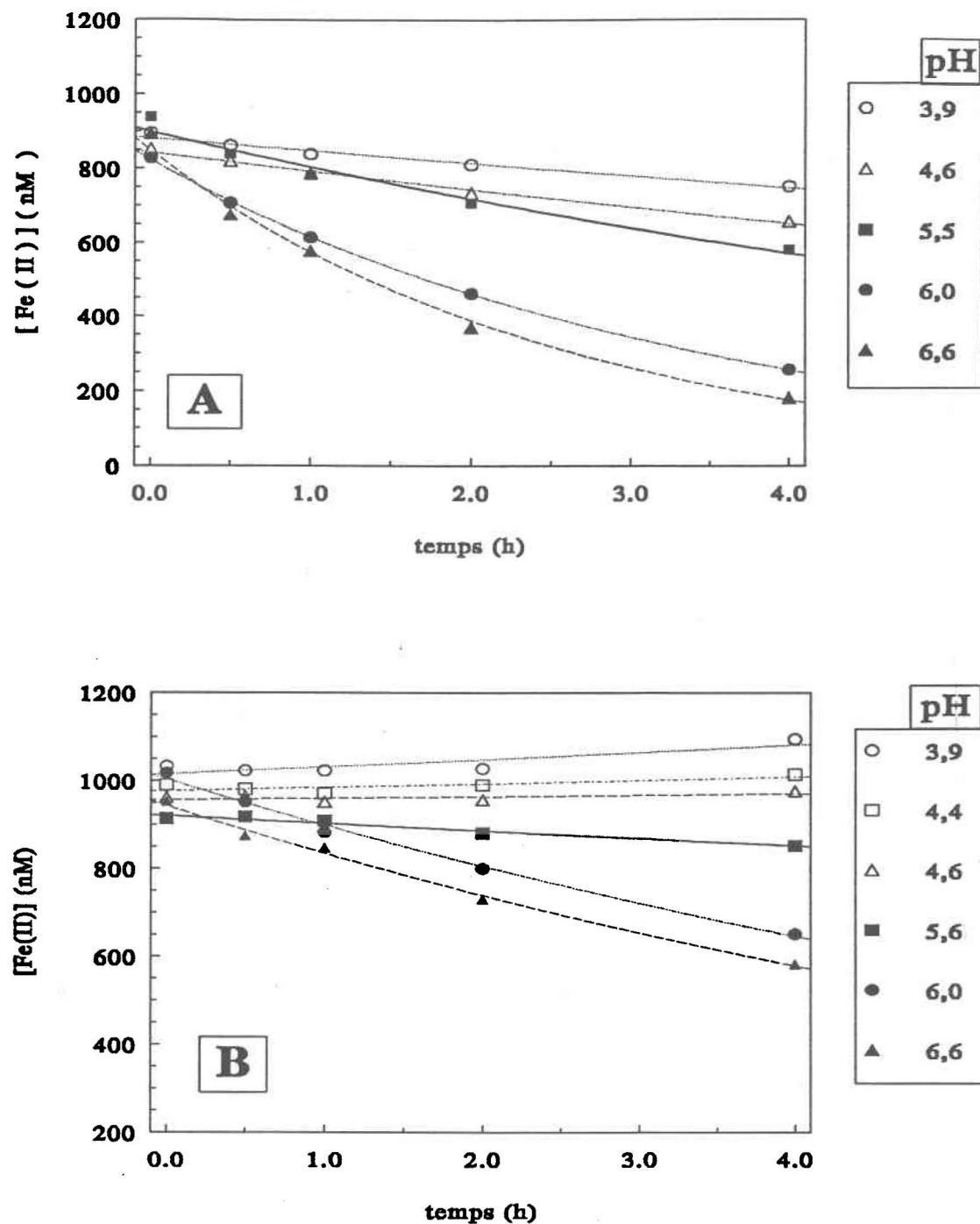


Fig.3.5. Concentration de fer(II) en fonction du temps à différents pH dans l'eau du lac St-Joseph saturée d'oxygène (a) ou barbotée avec de l'azote (b). $[\text{Fe(II)}]_i = 900 \text{ nM}$

Millero (1985) a déterminé les valeurs de k_0 ($6 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$), k_1 ($1,7 \text{ min}^{-1}$) et k_2 ($4,3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$) pour des solutions saturées en oxygène par rapport à l'air. On peut donc calculer les valeurs de la constante k de pseudo premier ordre 1 pour l'oxydation chimique de Fe(II) dans nos conditions expérimentales (tableau 3.I). Par ailleurs, l'intégration de l'équation (3.2) mène à :

$$[Fe(II)] = [Fe(II)]^0 e^{-kt} \quad (3.7)$$

Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs de k en traçant $\ln [Fe(II)]$ en fonction du temps (cette relation est linéaire et la pente correspond à k) pour les expériences décrites à la figure 3.5. Ces valeurs de k mesurées sont comparées dans le tableau 3.I avec celles estimées pour l'oxydation chimique. En étudiant les résultats du tableau 3.I, on remarque deux points importants. Premièrement, malgré un barbotage à l'azote de plus de douze heures (ce qui a entraîné une diminution de $[O_2]$ dissous d'un facteur 10 environ; de ~ 10 à $\sim 1 \text{ mg/L}$, tel que mesuré avec une électrode à oxygène), l'oxydation du fer(II) ne peut être empêchée complètement, surtout aux valeurs de pH élevées. Le second point est que les constantes déterminées expérimentalement sont plus élevées qu'attendu si on fait l'hypothèse d'une oxydation chimique, sauf pour le pH 6,6. Ce dernier résultat est surprenant en comparaison avec la tendance observée. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'oxydation plus rapide de Fe(II) en milieu naturel versus l'oxydation chimique dans un milieu contrôlé. L'effet catalytique des bactéries a souvent été démontré et/ou discuté (*Davison et DeVitre, 1992; McKnight et al., 1988b; Sulzberger et al., 1990*). L'effet catalytique des oxyhydroxydes de fer est une autre possibilité avancée par *Wehrli (1990)*.

Tableau 3.I. Comparaison des constantes de vitesse de pseudo premier ordre (et temps de demi-vie) calculées (avec l'équation 3.6) et mesurées pour l'oxydation du fer(II).

<u>pH</u>	<u>k (h⁻¹)</u>		<u>t½ (hh.mm)</u>	
	<i>calculée</i>	<i>mesurée</i>	<i>calculé</i>	<i>mesuré</i>
EAU DU LAC SATURÉE EN OXYGÈNE				
3,9	0,0039	0,0414	177h44	16h44
4,6	0,0048	0,0645	144h24	10h45
5,5	0,0218	0,1136	31h48	6h06
6,0	0,1050	0,2922	6h36	2h22
6,6	1,2200	0,3930	0h34	1h46
EAU DU LAC BARBOTÉE AVEC N₂				
3,9	X	---	X	---
4,4	X	---	X	---
4,6	X	---	X	---
5,6	X	0,0196	X	21h22
6,0	X	0,1102	X	6h17
6,6	X	0,1224	X	5h40

--- ≡ aucune réoxydation observée après cinq heures.

X ≡ valeur non-calculée.

3.3 EXPÉRIENCES *IN SITU* POUR ÉVALUER L'IMPORTANCE DES RÉACTIONS DE RÉDUCTION ET/OU DE DISSOLUTION DE FE(III)

La section 3.3 présente tous les résultats des expériences *in situ* effectuées afin de déterminer si la photoréduction du fer(III) est un mécanisme important en milieu naturel; elle est divisée en trois sous-sections principales. La première vérifie si l'eau exposée à la lumière subit des variations de [Fe(II)] différentes versus l'eau à la noirceur. La seconde montre l'influence de l'intensité lumineuse sur la photoréduction, tandis que la troisième traite de l'influence du pH sur cette même photoréduction.

3.3.1 Comparaison de l'eau du lac St-Joseph exposée au soleil ou non.

3.3.1.1 Eau du lac St-Joseph à différentes valeurs de pH

Dans ces expériences, l'eau du lac St-Joseph a été traitée selon la procédure décrite à la section 2.3 et son pH a été ajusté à 4,0, 5,0 ou 6,8 (valeur du pH de l'eau du lac). Les bouteilles ont ensuite été exposées ou non à la lumière solaire à une profondeur de 40 cm dans l'eau du lac St-Joseph. L'ajustement aux faibles valeurs de pH avait pour but de favoriser les réactions décrites à la section 1.2. Les vitesses de dissolution ou de réduction du fer devraient en effet être favorisées à de si faibles valeurs de pH pour lesquelles l'adsorption de la matière organique aux oxyhydroxydes de fer devrait être élevée (*Tipping, 1981a; Tipping et Cooke, 1982*), étant donné que ces vitesses sont fonctions de la concentration du complexe de surface (*Stumm et Sulzberger, 1992*). Un autre avantage d'abaisser le pH à 4,0 ou 5,0 était que la vitesse de réoxydation du Fe(II) était très lente à ces basses valeurs de pH (voir fig. 3.5).

La figure 3.6 présente les résultats du 20 août 1992 (pH 4,0 et 6,8), tandis que la figure 3.7 présente les résultats du 6 août 1992 (pH 5,0 et 6,8). Les résultats présentés sur ces deux graphiques ne portent que sur les variations de la concentration de Fe(II) ($\Delta[\text{Fe(II)}]$). Les valeurs de $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe}]_T$ mesurées en fonction du temps sont données, pour les deux expériences, aux tableaux A.I et A.II, Annexe A. Il est à remarquer que $\Delta[\text{Fe(II)}]$ sur l'axe vertical représente la différence entre la concentration au temps t d'où l'on a soustrait celle au temps θ (zéro) (i.e. $\Delta[\text{Fe(II)}] = ([\text{Fe(II)}]_t - [\text{Fe(II)}]_\theta)$). Cette façon de présenter les résultats s'avérait nécessaire pour comparer les résultats d'une même journée ou d'une journée à l'autre. On peut mieux comprendre ce fait en regardant les résultats de $[\text{Fe(II)}]$ à l'annexe A où l'on peut remarquer que la concentration initiale de Fe(II) n'était pas la même dans toutes les bouteilles de réaction pour une même journée, tout dépendant du pH à laquelle l'eau avait été ajustée la veille. Le phénomène responsable de cette variation est discuté à la section 3.1. Les résultats montrent sans équivoque que la lumière est essentielle à la réduction. En effet, l'eau gardée à la noirceur ne présentait aucune variation mesurable dans la concentration de fer(II) tandis que celle dans les bouteilles exposées à la lumière subissait une importante augmentation en fer(II). On remarque également que la photoréduction n'était visible qu'aux pH 4,0 et 5,0. Aucune augmentation de $[\text{Fe(II)}]$ n'était mesurable à pH 6,8, et ce, pour les deux expériences.

En principe, la mesure de la concentration de fer total dissous devrait permettre de distinguer si la photoréduction se fait aux dépens de Fe(III) particulaire (augmentation de $[\text{Fe}]_D$ en fonction du temps plus grande dans les bouteilles de réaction exposées à la lumière que dans celles maintenues à l'obscurité) ou de Fe(III) dissous (même augmentation de $[\text{Fe}]_D$ en fonction du temps dans les deux types de bouteilles). De même, une augmentation de $[\text{Fe}]_D$ dans les bouteilles maintenues à

l'obscurité indiquerait une réaction de dissolution catalytique par Fe(II) ou une dissolution non réductive par un ligand (voir les sections 1.2.1.2 et 1.2.1.4). Les variations de $[Fe]_D$ en fonction de t (voir tableaux A.I et A.II, Annexe A) indiquent cependant un problème analytique (filtration inefficace) et ne permettent pas de conclure sur l'importance de ces réactions. Mentionnons que les supports à filtre utilisés ont parfois montré un manque d'étanchéité.

Le fer total représente toutes les formes de fer(II) et de fer(III), quelles soient dans la phase dissoute ou particulaire. Le suivi de ce paramètre permettait de savoir si la concentration de fer total restait stable tout au long de l'expérience. Cette information est importante car s'il y avait des pertes de fer ou de la contamination durant les expériences, nos résultats ne seraient plus valides. On peut voir aux tableaux A.I et A.II de l'Annexe A la grande stabilité des valeurs de $[Fe]_T$.

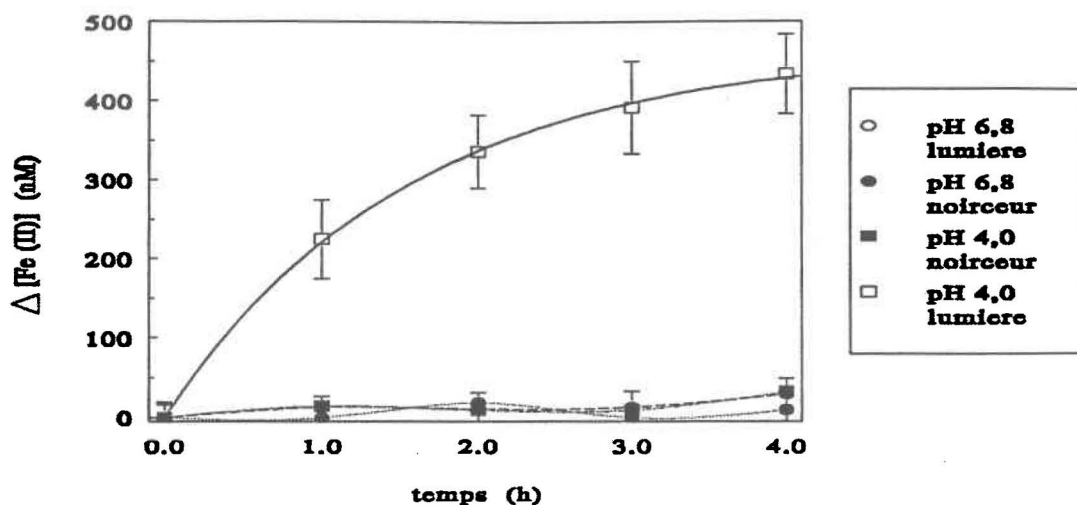


Fig.3.6. Variation de la concentration de fer(II) ($\Delta[\text{Fe}(\text{II})]$) en fonction du temps dans l'eau du lac St-Joseph ajustée à différentes valeurs de pH et exposée à la lumière solaire ou non. Expérience du 20 août 1992. Pour l'eau à pH 4,0 et 6,8 exposée à la lumière, il s'agit de valeurs moyennes d'un triplicata (\pm écart-type); pour l'eau maintenue à l'obscurité, il n'y avait pas de réplicats.

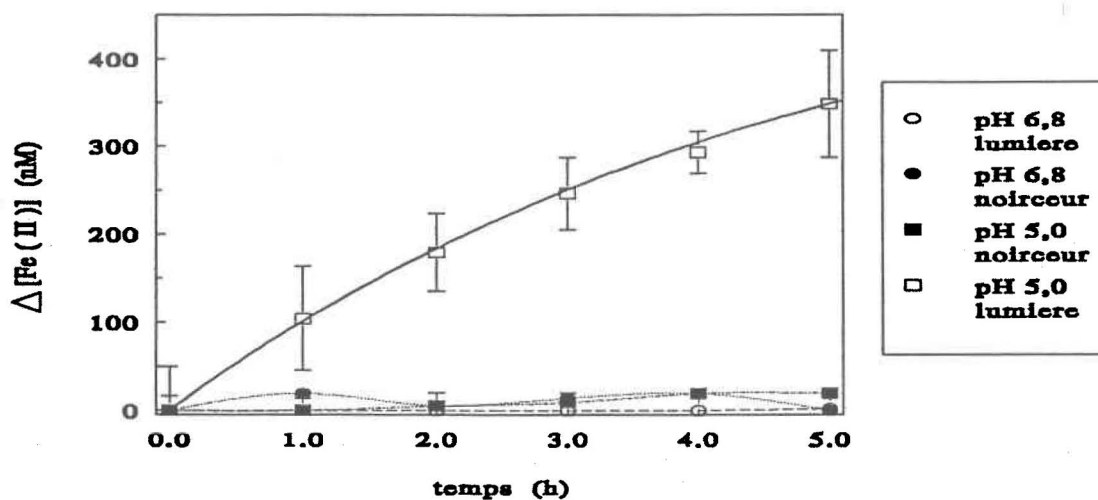


Fig.3.7. Variation de la concentration de fer(II) ($\Delta[\text{Fe}(\text{II})]$) en fonction du temps dans l'eau du lac St-Joseph ajustée à différentes valeurs de pH et exposée à la lumière solaire ou non. Expérience du 6 août 1992. Pour l'eau à pH 5,0 et 6,8 exposée à la lumière, il s'agit de valeurs moyennes d'un triplicata (\pm écart-type); pour l'eau maintenue à l'obscurité, il n'y avait pas de réplicats.

3.3.1.2 Influence de la nature du contenant sur la production de Fe(II)

Nous avons voulu vérifier si l'emploi de bouteilles en quartz (contenant utilisé dans toutes nos expériences) était essentiel pour étudier la photoréduction du fer ou si l'on pouvait se contenter d'utiliser de simples bouteilles en verre (moins fragiles et moins coûteuses!). L'intensité I_λ ($\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) dans un milieu à une longueur d'onde donnée s'écrit:

$$I_\lambda = I_\lambda^0 e^{-\alpha_\lambda l} \quad (3.8)$$

où I_λ^0 est l'intensité de la lumière incidente, α_λ est le coefficient d'atténuation du milieu (verre ou quartz ici) et l est le parcours optique. On notera que l'indice inférieur λ est utilisé ici et plus loin dans le texte pour indiquer une dépendance sur la longueur d'onde. La figure 3.8 montre que le verre (le générique de *verre* donné au matériel de ces contenants ne peut être précisé car il s'agit d'un verre commercial sans spécifications; par exemple ce n'est pas du *Pyrex* ou d'autres verres contenant des borosilicates) était opaque pour la lumière de longueurs d'ondes inférieures à 330 nm et absorbait la lumière à toutes les longueurs d'ondes. Le quartz quant à lui présentait une transparence à toutes longueurs d'ondes (λ), jusqu'à la limite de détection du spectroradiomètre (300 nm). Les spectres d'intensité lumineuse en fonction de λ ont été enregistrés avec le spectroradiomètre à l'air libre - et non dans l'eau - par une journée ensoleillée. Les bouteilles étaient placées au-dessus du détecteur du spectroradiomètre. On notera que le passage de la lumière à travers le quartz ne diminuait pas son intensité; les spectres obtenus à l'air libre et après passage à travers le quartz étaient confondus (fig.3.8). Par contre, l'intensité lumineuse était atténuée à toutes les longueurs d'ondes par son passage à travers le verre. La différence de

transparence entre les deux contenants peut être importante si des longueurs d'ondes efficaces pour la photoréduction de Fe(II) étaient inférieurs à 325 nm. Pour vérifier ce point, nous avons traité l'eau du lac St-Joseph selon la procédure décrite à la section 2.3 et son pH a été ajusté à 4,0. Les bouteilles (trois en quartz et trois en verre) ont ensuite été exposées à la lumière solaire à une profondeur de 40 cm. Les valeurs de $[Fe(II)]$, $[Fe]_D$ et $[Fe]_T$ mesurées en fonction du temps sont données au tableau A.III de l'Annexe A. La figure 3.9 montre que la production de $[Fe(II)]$ était un peu plus élevée dans le quartz que dans le verre dû probablement à la plus grande transparence du quartz. La différence est cependant faible. Ce résultat laisse supposer que les longueurs d'ondes supérieures à 325 nm étaient les plus efficaces pour réduire Fe(III), mais on ne peut en être sûr. La section 3.3.2 va apporter plus d'éclaircissement sur les longueurs d'ondes efficaces.

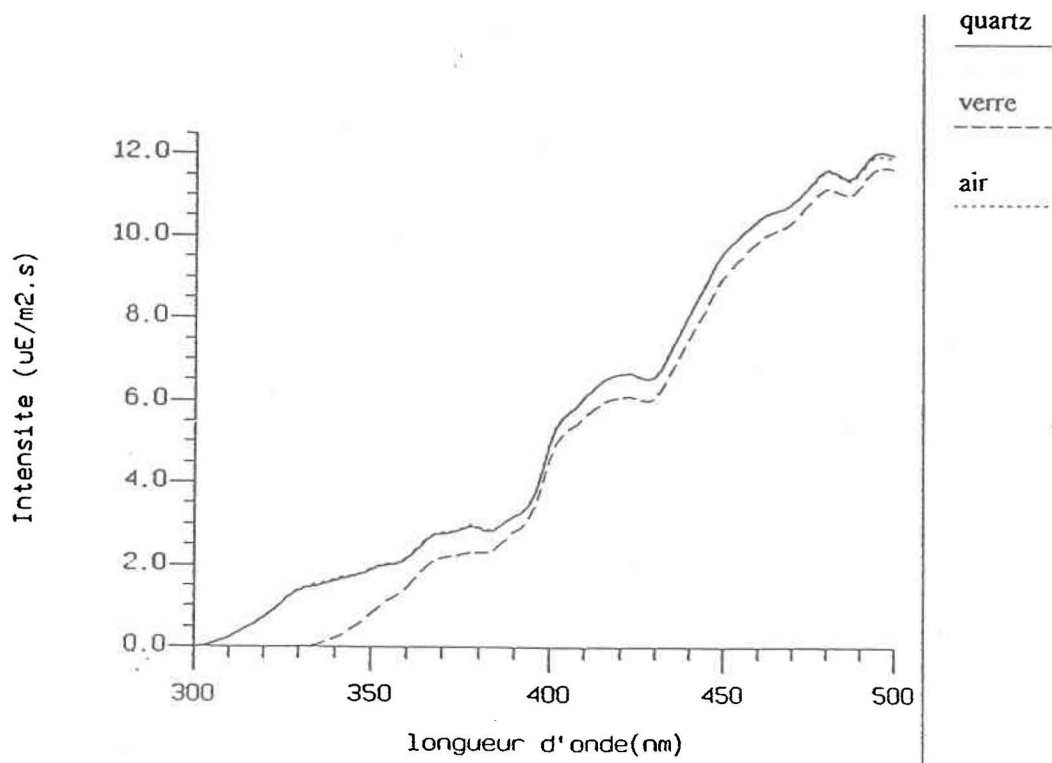


Fig.3.8. Spectres de l'intensité de la lumière solaire en fonction de la longueur d'onde à l'air libre ($\cdot \cdot \cdot$), après le passage à travers le quartz (—) ou le verre (---).

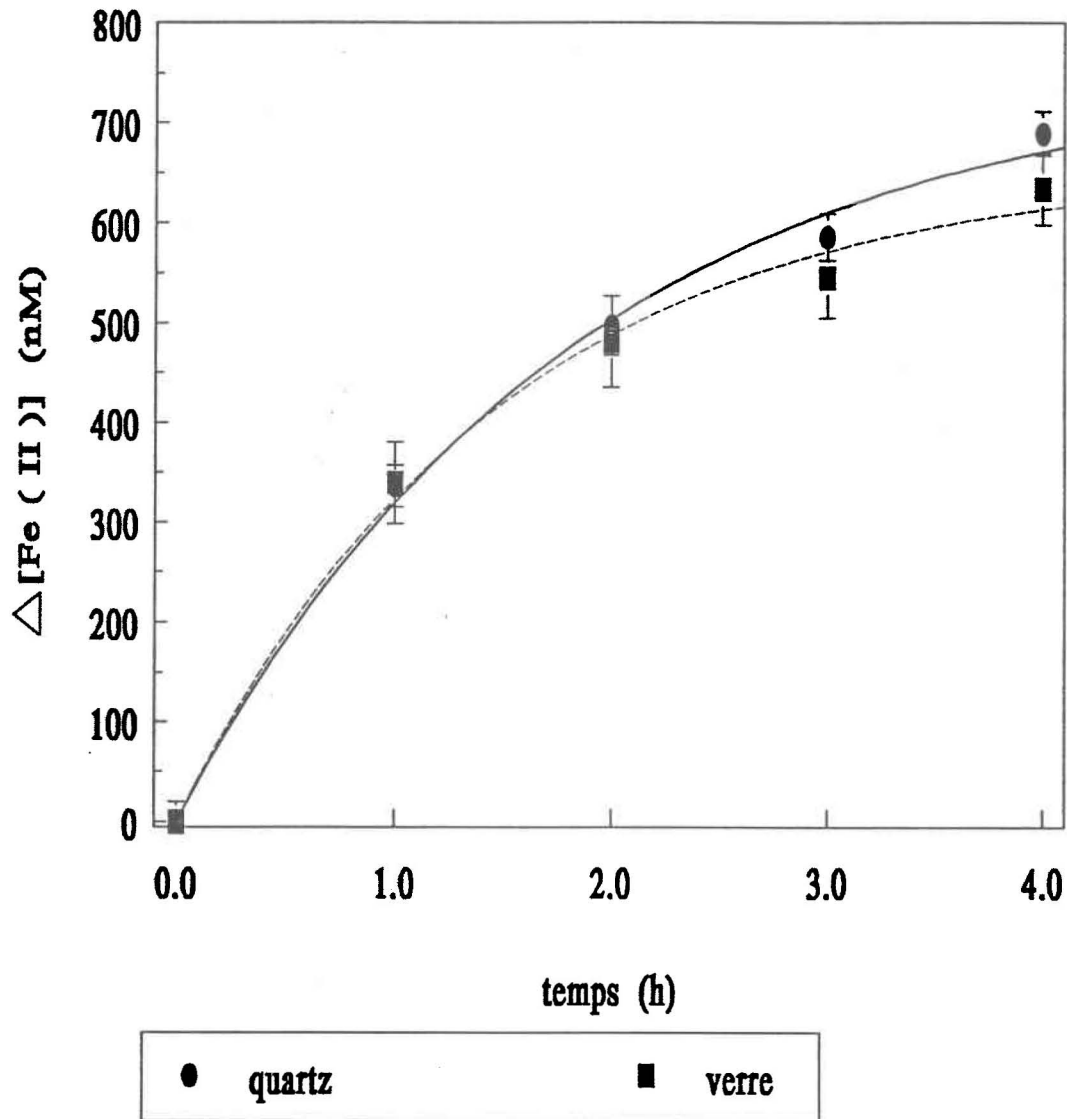


Fig.3.9. Effet de la nature du contenant sur la production de Fe(II) par photoréduction dans l'eau du lac St-Joseph à pH 4,0. Moyenne de triplicata (\pm écart-type).

3.3.2 Influence de l'intensité lumineuse sur la photoréduction

Les résultats décrits à la section 3.3.1 suggèrent fortement que la réaction de dissolution/réduction de Fe(III) la plus importante en est une de photoréduction. On peut donc soupçonner que la vitesse de photoréduction de Fe(III) dépendra d'une façon quelconque de l'intensité lumineuse d'une partie du spectre solaire. Afin de vérifier ce point, nous avons procédé à des expériences où nous avons traité l'eau du lac étudié selon la procédure décrite à la section 2.3 et ajusté son pH à 4,0. Les bouteilles de réaction ont ensuite été placées dans le lac à diverses profondeurs, de façon à soumettre ces bouteilles à des intensités lumineuses variables. Tel que mentionné à la section 3.1, quatre spectres de l'intensité lumineuse ont été pris à chaque profondeur au cours de l'expérience. La figure 3.10 montre deux exemples de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la profondeur.

L'intensité de la lumière solaire peut être atténuée dans les eaux naturelles par des processus d'absorption et de réflexion. D'après *Zepp et Cline (1977)*, l'absorption de la lumière est due surtout à la matière organique naturelle dissoute dans les eaux douces. Les coefficients d'atténuation α_λ (voir équation 3.8) mesurés varient beaucoup d'une eau de surface à l'autre (*Zepp et Cline, 1977*). Les longueurs d'ondes dans le proche UV ($300 < \lambda < 400$ nm) sont absorbées plus fortement que celles supérieures à 400 nm. Par exemple, les longueurs d'ondes supérieures à 450 nm ont une intensité élevée même à 150 cm de profondeur comme on peut le voir au graphique 3.10a. Comme les longueurs d'ondes susceptibles d'être efficaces pour une réaction photochimique se situent en-dessous de 450 nm (*Leifer, 1988*), on peut s'attendre à une diminution de la photoréduction en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau. La différence de la transparence à la lumière entre les lacs St-Joseph et Charlopin est mise en évidence sur cette figure. Une quantité importante de lumière pénètre à plus de

150 cm de profondeur au lac St-Joseph alors que pour le lac Charlopin la lumière disparaissait presque complètement à une profondeur de 100 cm. On peut expliquer cette différence par le fait que le lac Charlopin contenait beaucoup de carbone organique dissous ($\sim 13,5$ mg C/L), ce qui donnait à l'eau une couleur très foncée (rouge-brun). On s'attend donc à ce que la lumière soit rapidement absorbée, comme cela est observé. De cette figure, on peut remarquer également que les longueurs d'ondes près de la région de l'infrarouge étaient moins absorbées que celles proche de l'UV.

Nous présentons maintenant les résultats des expériences effectuées dans le but de connaître l'effet de cette variation de l'intensité lumineuse sur la photoréduction du fer. On notera que pour ces expériences, nous avons privilégié l'étude de plusieurs profondeurs sans utiliser des réplicats plutôt que l'utilisation de réplicats à peu de profondeurs. Cette décision était justifiée par le faible nombre de bouteilles en quartz disponibles (six) et le nombre de bouteilles pouvant être installées sur le montage (six) et, également, par la bonne reproductibilité entre réplicats observée précédemment (voir section 3.3.1).

3.3.2.1 Eau du lac St-Joseph

Cette première expérience consistait à placer différentes bouteilles à plusieurs profondeurs. Le pH de chaque bouteille était ajusté à 4,0 afin de maximiser la photoréduction (voir section 1.2) et de minimiser la réoxydation de Fe(II) (comme démontré à la section 3.2). Le protocole suivi est celui de la section 2.3. Les résultats (fig.3.11) démontrent l'effet évident d'une diminution de la lumière incidente (augmentation de la profondeur) sur la vitesse de production de Fe(II). On remarque

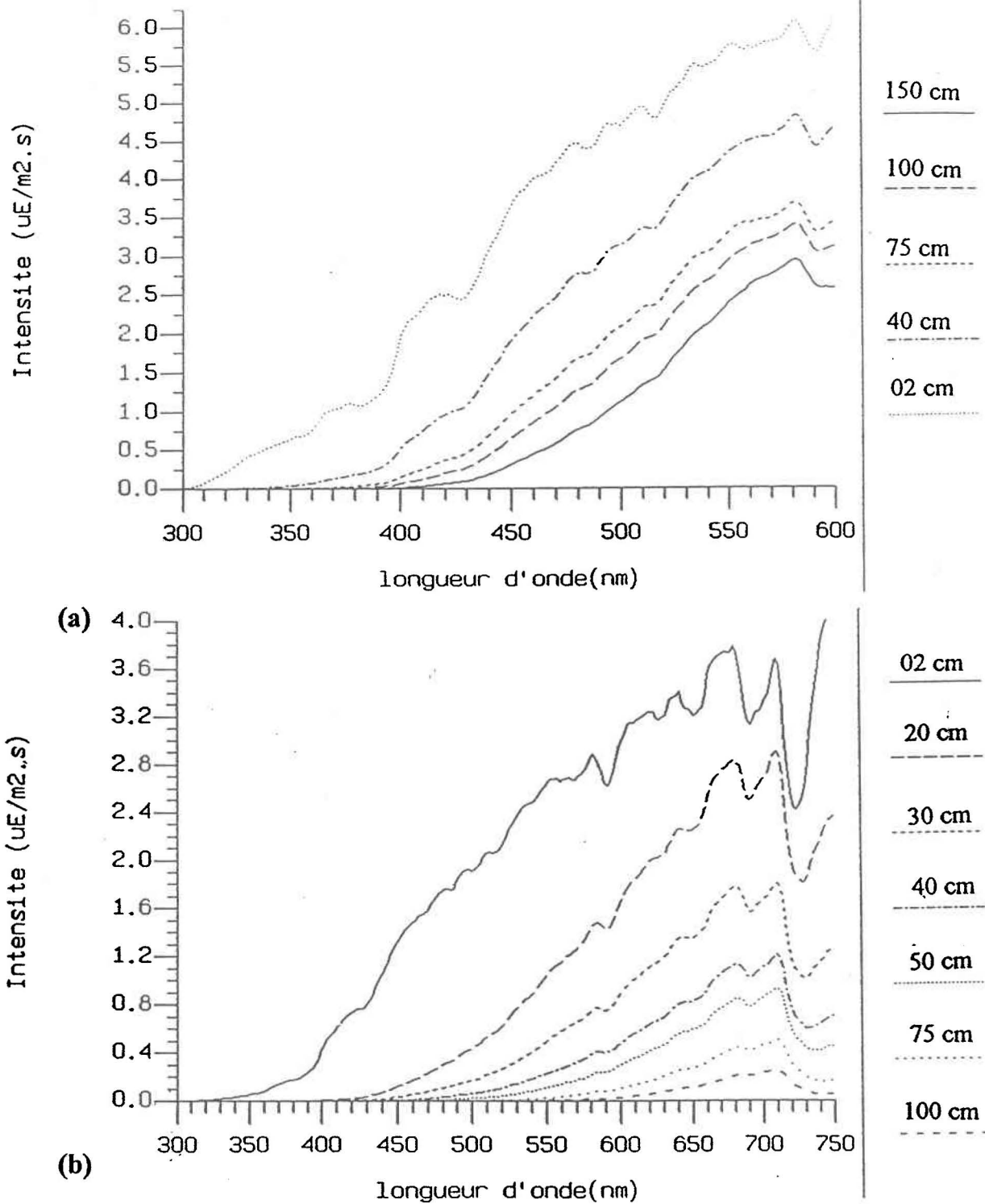


Fig.3.10. Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde dans l'eau du lac St-Joseph (entre 300 et 600 nm) à des profondeurs variant de 2 à 150 cm (a) et dans l'eau du lac Charlopin (entre 300 et 750 nm) à des profondeurs entre 2 et 100 cm (b).

que la diminution de lumière entraînait une diminution de la concentration de Fe(II) produit.

Les résultats détaillés sont présentés au tableau A.IV de l'Annexe A. Il n'y a pas de différences dans les courbes entre les profondeurs 75 et 100 cm et une différence très faible entre celles-ci et 150 cm. On peut expliquer la ressemblance entre 75 et 100 cm par la faible différence de profondeur et la faible intensité lumineuse ($300 < \lambda < 400$ nm) à ces profondeurs (voir la figure 3.10). Pour la bouteille à 150 cm, on constate une légère diminution de la vitesse de réduction par comparaison avec celles observées à 75 et 100 cm, ce qui montre que l'effet de la lumière est encore présent, mais qu'il est difficile à mesurer à cette faible intensité lumineuse. Cette difficulté à bien voir les différences de vitesse de photoréduction à ces profondeurs peut également provenir des manipulations lors de l'échantillonnage; par exemple, en remontant les bouteilles à la surface pour l'échantillonnage on les expose temporairement à des intensités lumineuses plus grandes. Les résultats pour le témoin, conservé à la noirceur, sont différents de ceux obtenus dans les expériences décrites à la section 3.1.1. En effet, la concentration de fer(II) augmentait légèrement avec le temps (+ 100 nM en quatre heures). Bien que cette augmentation soit faible (+ 25 nM/h) en comparaison avec celle obtenue dans les bouteilles exposées à la lumière (voir figure 3.11) nous en avons tenu compte lors du calcul de $\Delta[\text{Fe(II)}]$.

Les variations de fer total dissous ($[\text{Fe}]_D$) observées pour les bouteilles exposées à 2 et 40 cm de profondeur (pour lesquelles la photoréduction est la plus intense) sont très semblables à celles de $\Delta[\text{Fe(II)}]$ (voir tableau A.IV de l'Annexe A). De plus, les variations de $[\text{Fe}]_D$ observées dans ces bouteilles sont beaucoup plus grandes que celles observées dans les bouteilles maintenues à l'obscurité. Ces résultats indiquent clairement que la photoréduction se fait aux dépens du Fe(III) particulaire,

probablement des oxyhydroxydes de fer. *McKnight et Bencala (1988a)* ont observé des augmentations concomitantes de $[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{Fe}]_D$ durant le jour dans un ruisseau acide; ces augmentations étaient attribuables à la photoréduction des oxyhydroxydes de fer particulaires. *Collienne (1983)* a aussi montré, pour un échantillon du lac Vesdre exposé à la lumière solaire dans un erlenmeyer, une corrélation entre $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe(II)}]$.

3.3.2.2 Eau du lac Charlopin

L'expérience au lac Charlopin, pour déterminer l'influence de l'intensité lumineuse, est similaire à celle du lac St-Joseph. Pour vérifier cet effet, des bouteilles ont été placées à trois profondeurs: 5, 20 et 40 cm. La figure 3.12 présente l'augmentation de $[\text{Fe(II)}]$ observée pour chaque profondeur en fonction du temps. Les résultats complets se retrouvent au tableau B.I, annexe B. Il est à remarquer que ce graphique comporte également des résultats obtenus à deux pH. L'effet du pH sera traité à la section 3.3.3. L'effet de l'intensité lumineuse peut être quand même observé aux deux pH. On voit qu'une augmentation de la profondeur entraînait une diminution de la photoréduction, ce qui confirme l'effet de l'intensité lumineuse observé au lac St-Joseph. Suite à un bris d'une bouteille de *réaction*, nous avons été incapable de faire l'expérience à 40 cm de profondeur à pH 4,5. On remarque à la figure 3.12a qu'à 40 cm il n'y a pas de photoréduction mesurable, même si la bouteille était exposée à la lumière solaire et qu'une partie du spectre solaire atteignait effectivement la bouteille (voir figure 3.10). Nous verrons à la section 3.3.2.3 l'importance de ce résultat.

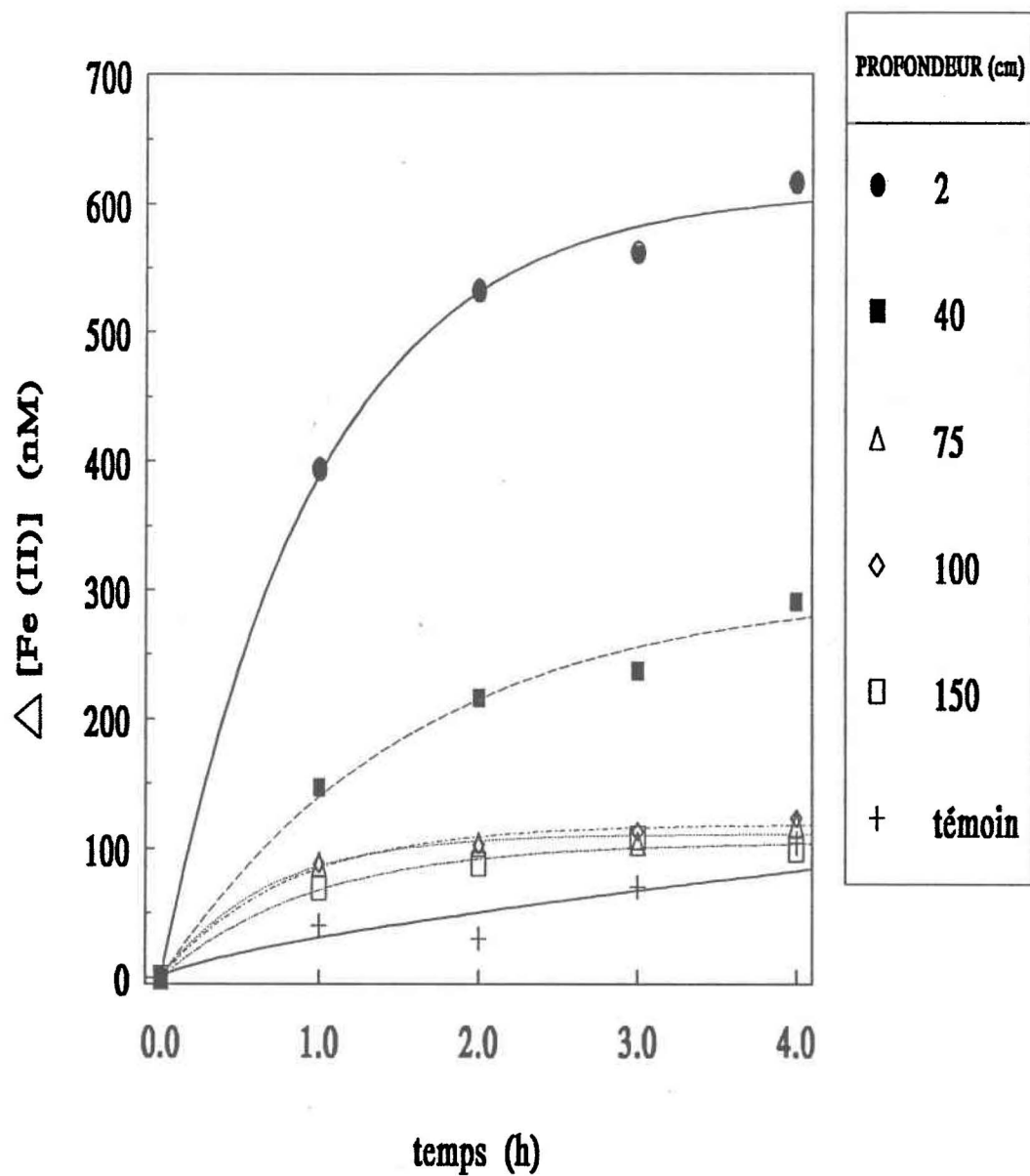


Fig.3.11. Photoréduction *in situ* au lac St-Joseph le 15 septembre 1992 à pH ~4,0 à différentes profondeurs.

Les résultats pour le fer dissous sont significatifs et on peut en tirer une information quant à la provenance du fer(II) produit par photoréduction. Le pH du lac Charlopin étant naturellement acide ($\sim 4,5$), on s'attendait à ce que le fer présent soit, dans une proportion importante, dans la phase dissoute. C'était effectivement le cas: le fer dissous représentait environ 75% du fer total dans la colonne d'eau. On peut donc constater à l'annexe B que la concentration de fer dissous ($[\text{Fe}]_D$) était stable tout au long de l'expérience et ce, pour toutes les bouteilles. Comme les valeurs étaient constantes, seule la moyenne (5 échantillonnages) est présentée au tableau B.I. On peut conclure que le fer réduit lors de la photoréduction provenait majoritairement de la phase dissoute dans le cas de ce lac ou de colloïdes d'oxyhydroxydes de fer qui auraient pu passer à travers le filtre de $0,1 \mu\text{m}$. *McKnight et Bencala (1988b)* ont aussi observé, pour un ruisseau acide, que $[\text{Fe(II)}]$ (mais non $[\text{Fe}]_D$) augmentait durant le jour. Ils en ont conclu que la photoréduction du Fe(III) dans ce ruisseau impliquait des espèces dissoutes (Fe(OH)^+_2 , FeOH^{2+} et Fe^{3+}) ou des oxyhydroxydes de fer colloïdal. En effet, si l'augmentation en fer(II) provenait du fer particulaire, elle aurait été assez importante pour influencer $[\text{Fe}]_D$ de façon mesurable.

Les résultats pour le fer total ($[\text{Fe}]_T$) sont également présentés à l'annexe B (tableau B.I). On peut y remarquer que les concentrations entre les bouteilles sont identiques et qu'elles ne varient pas (écart-type entre 2 et 8 % pour $N = 5$). Comme pour le lac St-Joseph, nous pouvons donc dire qu'il n'y a pas eu de perte ou de contamination observable de fer durant l'expérience.

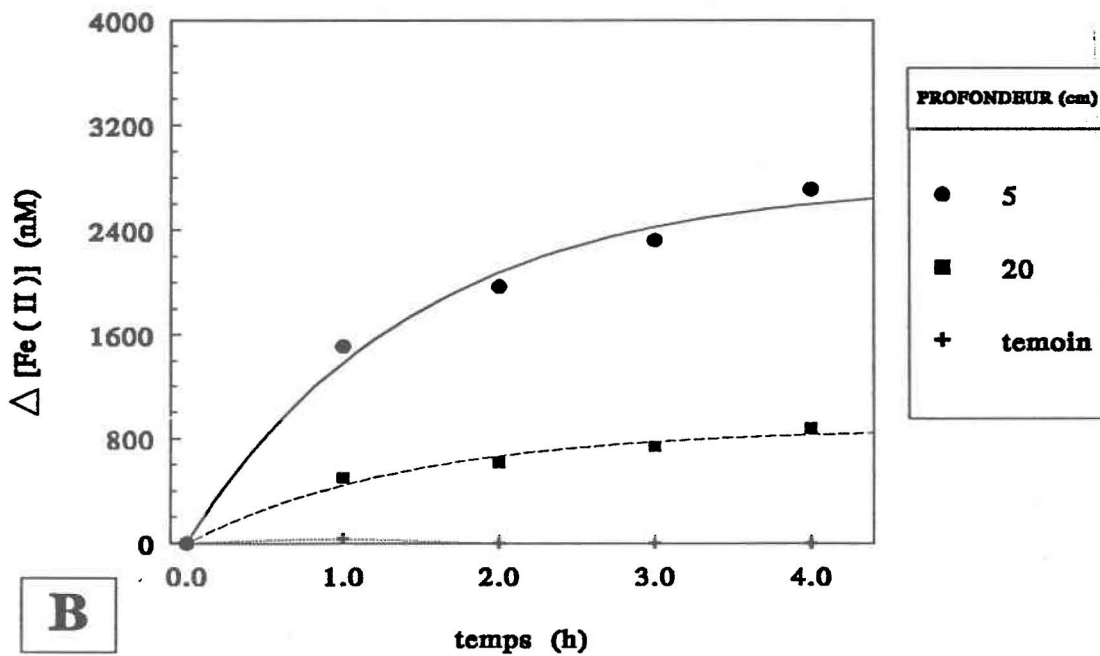
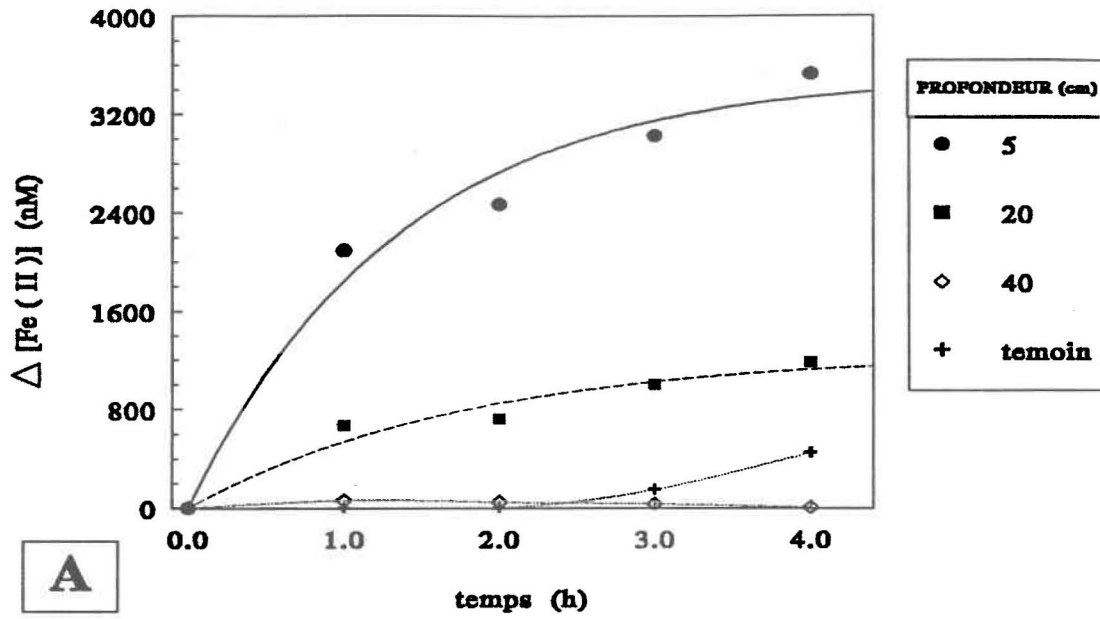


Fig.3.12. Photoréduction du fer *in situ* au lac Charlopin le 1 septembre 1992 à pH 4,0 (a) et 4,5 (b) pour différentes profondeurs.

3.3.2.3 Détermination des longueurs d'ondes importantes pour la photoréduction

Comme nous venons de le voir, l'intensité lumineuse mesurée par le spectroradiomètre submersible a un effet sur la vitesse de photoréduction du fer. Cette observation est conforme aux corrélations étroites entre l'intensité lumineuse et la concentration de fer(II) lors de la mise en évidence de cycles diurnes de [Fe(II)] (Collienne, 1983; Sulzberger et al., 1990). D'après Sulzberger et al. (1990), la vitesse de photoréduction (R_p) de Fe(III) en milieu aquatique est fonction de l'intensité lumineuse (I^0_λ) et peut se représenter:

$$R_p = k_p \int_{\lambda} I^0_{\lambda} d\lambda \quad (3.9)$$

où k_p inclut plusieurs paramètres qui sont considérés comme constants, dont la concentration de chromophores (espèces qui absorbent la lumière). L'intégration doit cependant se faire pour les λ dont la lumière est absorbée par les chromophores. C'est en effet seulement la lumière qui est absorbée par les chromophores qui mène aux transformations moléculaires. La lumière absorbée par les chromophores à des longueurs d'ondes qui ne sont pas utilisées par les molécules pour accomplir la réaction chimique d'intérêt, ne sont pas efficaces et ne doivent donc pas être utilisées dans les équations cinétiques. Nous allons chercher à définir ci-dessous les longueurs d'ondes efficaces pour la photoréduction de Fe(III) et la façon de présenter de façon pratique les intensités lumineuses afin de les relier à l'augmentation de Fe(II).

i) choix de l'intervalle de longueurs d'ondes efficaces

Pour relier la vitesse de photoréduction du Fe(III) à l'intensité lumineuse, nous avons dû choisir l'intervalle des longueurs d'ondes efficaces pour cette réduction.

Diverses études avant la nôtre ont fait ressortir que la lumière UV ou dans le proche UV ($\lambda < 450$ nm) semblait être la seule efficace pour la photoréduction du fer (voir section 1.2.2). Une des études les plus complètes, celle de *Siffert (1989)*, a montré, en laboratoire, que l'efficacité de la lumière était nulle pour λ supérieure à 400 nm et augmentait entre 400 et 350 nm (intervalle étudié). Il a montré que les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm étaient également efficaces. En absence d'évidences directes des longueurs d'ondes efficaces pour la photoréduction des oxyhydroxydes de fer naturels en présence de matière organique naturelle, nous avons adopté l'intervalle de 300 à 400 nm sur la foi des résultats de *Siffert (1989)* obtenus en laboratoire (oxyhydroxydes de fer et matière organique synthétiques). Pour notre étude, les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm s'avèrent sans intérêt. En effet, dans le milieu naturel, les longueurs d'ondes inférieures à 290 nm sont quasi absentes de la surface terrestre (elles sont absorbées dans l'atmosphère). La contribution des longueurs d'ondes entre 250 et 300 nm peut être mesurée à la surface terrestre à l'aide d'autres spectroradiomètre. Par contre, les valeurs qui pourraient être mesurées seraient très faibles par rapport aux valeurs mesurées (300 nm et plus) et cela n'aurait rien changé à nos résultats. La limite inférieure peut donc être posée à 300 nm. L'expérience au lac Charlopin nous renseigne sur la limite supérieure possible des longueurs d'ondes efficaces. En effet, il n'y a pas de photoréduction mesurable à 40 cm de profondeur à pH 4,0 alors qu'elle est facilement mesurable à 20 cm (fig.3.12, section 3.3.2.2). Cette absence de photoréduction à 40 cm ne peut être expliquée que par l'absence de longueurs d'ondes efficaces car il y a de la lumière qui atteint cette profondeur (voir la figure 3.10b). La figure 3.13 présente une vue agrandie de la région d'intérêt de λ (entre 300 et 450 nm). On voit que les longueurs d'ondes inférieures à 410 nm sont

complètement absorbées à une profondeur de 40 cm. À une profondeur de 20 cm, ce ne sont que les longueurs d'ondes inférieures à 375 nm qui sont absentes. Ceci nous permet donc de situer la limite supérieure des longueurs d'ondes efficaces entre 375 et 410 nm. Ces résultats supportent ceux de *Siffert (1989)*.

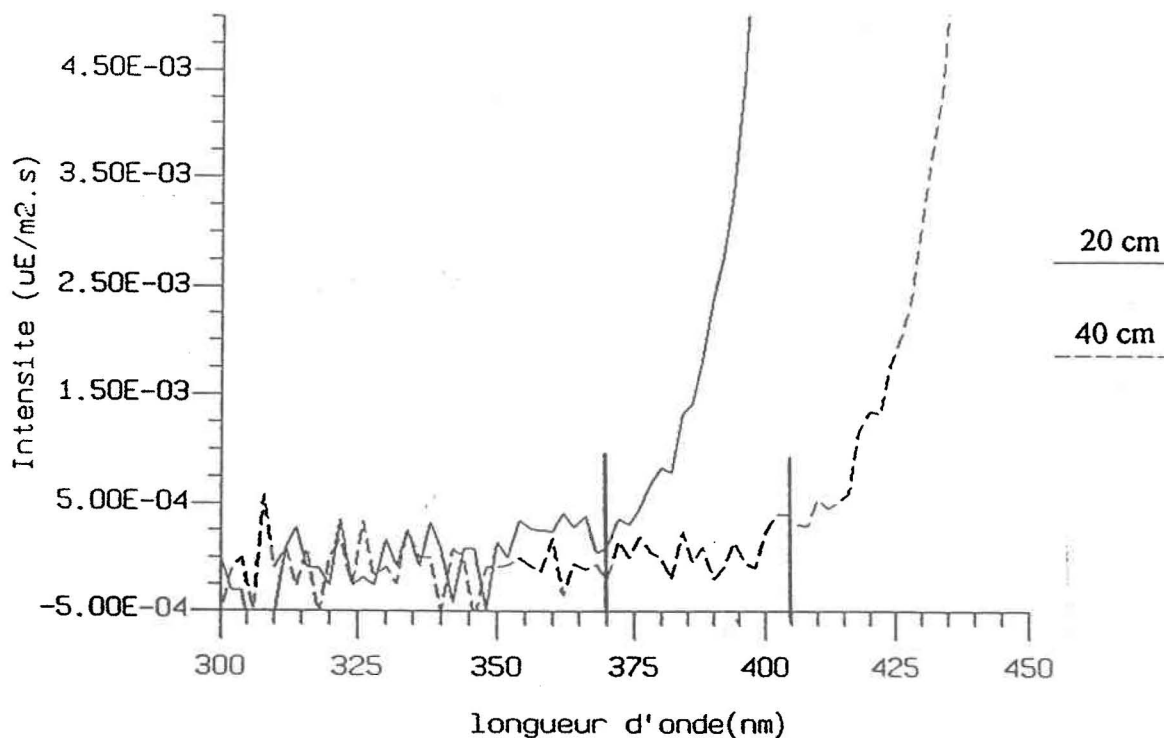


Fig.3.13. Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde dans l'eau du lac Charlopin à 20 et 40 cm de profondeur et entre 300 et 450 nm lors de l'expérience du 1 septembre 1992.

ii) variation de l'intensité lumineuse durant une journée

Grâce au spectroradiomètre submersible, il était possible de suivre l'intensité lumineuse du soleil à des intervalles de temps très courts (5 à 10 min). Ainsi, un graphique de l'intensité lumineuse (intégrée entre 300 et 400 nm) en fonction de l'heure du jour peut être obtenu (fig. 3.14). Les profils de quatre journées (22

juillet, 6 et 20 août ainsi que le 21 septembre 1992) sont présentés à la figure 3.14. On peut retenir de cette figure que les conditions atmosphériques étaient très variables. En effet, durant chacune des journées le temps était soit partiellement nuageux soit couvert avec des éclaircies. Par exemple, pour le 22 juillet (graphique 3.14a) on identifie une couverture nuageuse entre 14h00 et 14h30. Les expériences se faisaient au maximum de clarté (entre 10h30 et 14h30) et l'angle du soleil n'avait que peu d'effet sur l'intensité lumineuse à comparer aux conditions atmosphériques. Comme ces dernières étaient variables on ne pouvait prendre la moyenne des intensités comme étant représentative de l'intensité en un moment donné. Par exemple, pour le 20 août (fig. 3.14c), la moyenne était de $4,8 \pm 2,3 \mu\text{E}/\text{m}^2.\text{s}$ ($\int I_{\lambda}^{\circ}$ entre 300 et 400 nm) avec des valeurs entre 2 et $13 \mu\text{E}/\text{m}^2.\text{s}$. Si l'on voulait comparer deux journées, l'utilisation de la moyenne comme base de comparaison pouvait être trompeuse. Nous avons choisi de calculer la quantité totale de photons (Q_p) reçus au niveau des bouteilles, c'est-à-dire d'intégrer les courbes de la figure 3.14 en fonction du temps. Cette intégration selon le temps nous permet d'obtenir la quantité de lumière incidente (en mole de photons) par unité de surface durant n'importe quel intervalle de temps entre 300 et 400 nm. L'expression de Q_p est donc:

$$Q_p = \iint_{\lambda t} I_{\lambda}^{\circ} d\lambda dt \quad (\text{mE} / \text{m}^2) \quad (3.10)$$

En résumé, nous avons obtenu avec le spectroradiomètre un spectre tel celui de la figure 3.10. En intégrant une courbe de ce graphique entre $\lambda=300$ nm et $\lambda=400$ nm, nous obtenons un des points retrouvés à la figure 3.14. En intégrant les

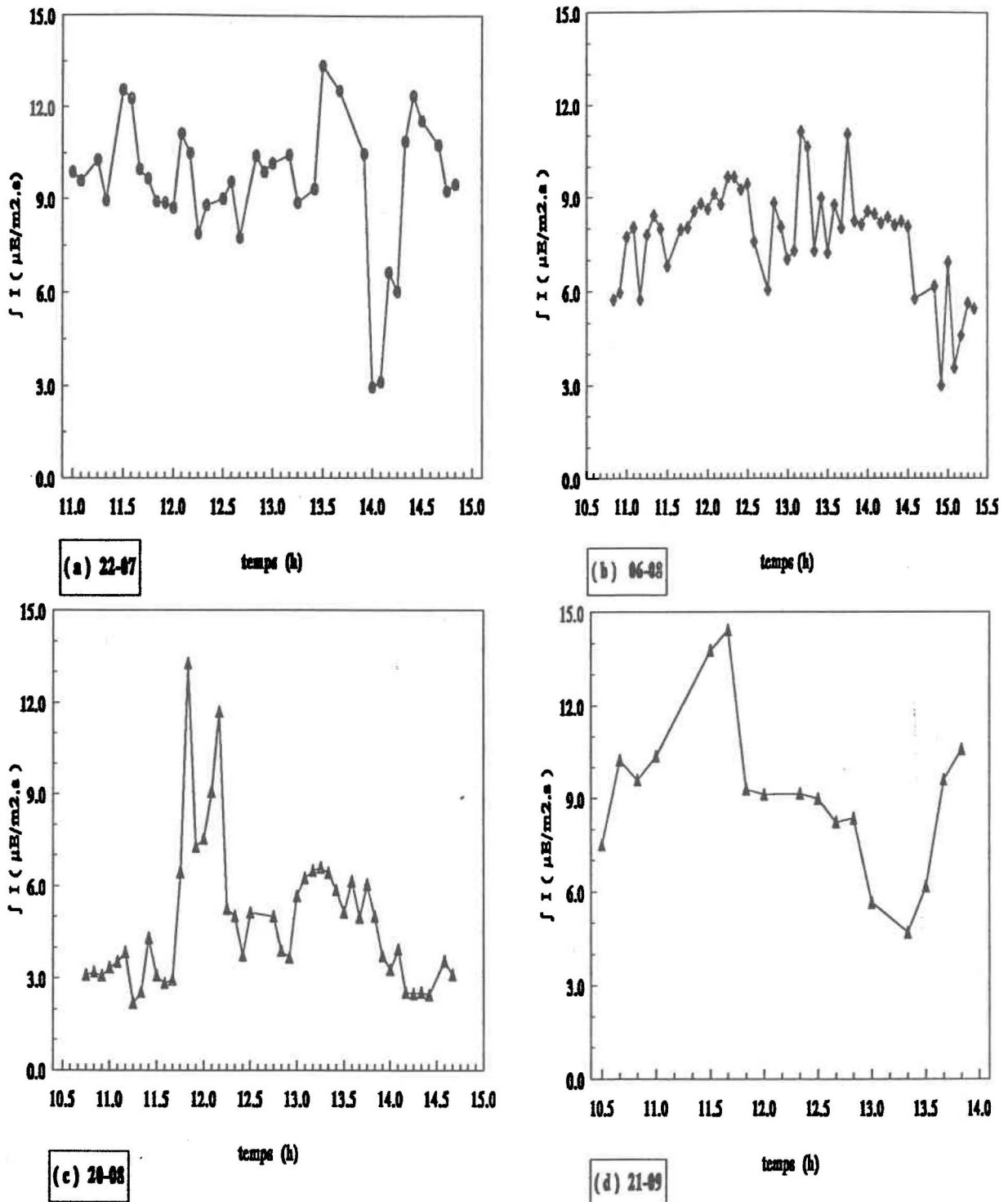


Fig.3.14. Intensité lumineuse (I) intégrée entre 300 et 400 nm en fonction de l'heure de la journée dans l'eau du lac St-Joseph pour différentes profondeurs et journées. (a) 22-07-92, 40 cm; (b) 06-08-92, 40 cm; (c) 20-08-92, 40 cm et (d) 21-09-92, 20 cm.

courbes de la figure 3.14 en fonction du temps, nous obtenons la quantité de photons reçus par unité de surface pour un intervalle de temps donné.

3.3.3. Influence du pH sur la photoréduction

Les résultats décrits à la section 3.3.1 suggèrent que la photoréduction de Fe(III) dans l'eau des lacs est fonction du pH, tel que démontré en laboratoire (voir section 1.2). Pour vérifier de façon systématique l'effet du pH, nous avons procédé à des expériences où l'eau du lac étudié était traitée selon la procédure décrite à la section 2.3.1 et son pH ajusté à diverses valeurs entre 4,0 et 6,8. On notera que pour ces expériences, on a privilégié l'étude de la photoréduction à plusieurs pH sans utiliser des réplicats plutôt que l'utilisation de réplicats à peu de valeurs de pH. Cette décision était justifiée par le faible nombre de bouteilles de quartz disponibles (six) et le nombre de bouteilles pouvant être installées sur le montage (six). Elle était également justifiée par la bonne reproductibilité entre réplicat observée précédemment (voir section 3.3.1). Le protocole suivi pour toutes les expériences est celui décrit à la section 2.3.

3.3.3.1. Eau du lac St-Joseph

Les expériences ont été faites en plaçant les bouteilles à 20 cm de profondeur afin de maximiser la quantité de lumière reçue par les bouteilles (tout en les gardant totalement recouvertes d'eau). Pour l'expérience du 21 septembre 1992, cinq pH ont été expérimentés: 4,0 / 5,5 / 6,0 / 6,4 / 6,8. Selon les résultats de l'expérience de la section 3.3.1, nous nous attendions à ce qu'il n'y ait pas de photoréduction au pH

naturel du lac (6,8) et qu'elle soit importante à pH 4,0. L'emploi de plusieurs pH intermédiaires devait nous permettre de mieux visualiser la relation entre la photoréduction et le pH. Comme on peut le constater à la figure 3.15, l'effet du pH est très important. Dès que ce dernier atteint $\sim 6,0$ aucune photoréduction n'est mesurable. Les résultats complets sont présentés au tableau A.V (annexe A). On y remarque que les concentrations de Fe(II) ($[Fe(II)]$) sont à peu près identiques sauf au point (pH 6,0 ; $t = 2$ h) pour les trois bouteilles de réaction à pH 6,0 , 6,4 et 6,8 , exposées à la lumière; elles ne sont que légèrement plus élevées que celles du témoin (pH 6,8. gardée à la noirceur). On peut voir au tableau A.V que l'augmentation de $[Fe]_D$ suit assez bien celle de $[Fe(II)]$ pour les deux pH où une photoréduction a été observée (pH 4,0 et 5,5). La concentration de fer total ($[Fe]_T$) est stable pour toute la durée de l'expérience et pour toutes les expériences.

Une seconde expérience a été faite dans ce lac à d'autres pH afin de mieux déterminer l'effet du pH sur la photoréduction du fer(III). Les valeurs de pH choisies lors de cette expérience du 30 septembre 1992 étaient de 4,0 / 4,4 / 4,8 / 5,2 / 5,9. Dû à des conditions climatiques difficiles, nous n'avons pu échantillonner les bouteilles de réaction qu'à deux reprises après avoir démarré les expériences et nous n'avons pu mesurer l'intensité lumineuse avec le spectroradiomètre. De plus, nous n'avons pu prélever d'échantillon pour mesurer $[Fe]_D$ et $[Fe]_T$. Les résultats détaillés se retrouvent au tableau A.VI, à l'Annexe A. On voit à la figure 3.16 que l'effet du pH sur la photoréduction du Fe(III) est similaire à celui observé à la figure 3.15. Plus le pH augmente (de 4,0 à 6,0) moins la photoréduction mesurée est importante. Dans cette expérience, on ne mesure à peu près plus d'augmentation de Fe(II) à pH $\sim 5,9$. Ceci confirme la limite de pH pour observer une photoréduction comme il a été noté dans la première expérience.

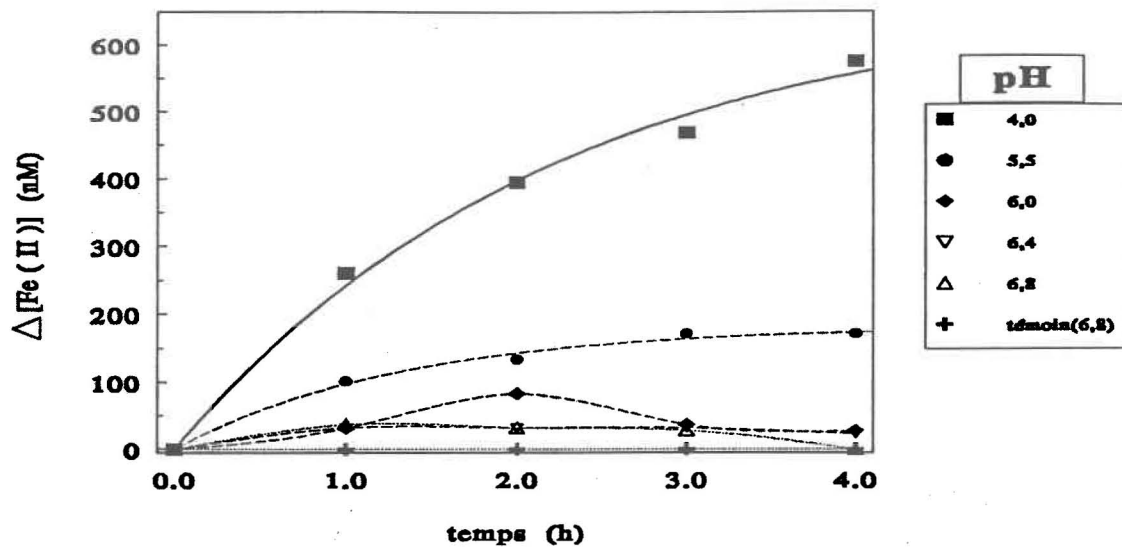


Figure 3.15. Effet du pH sur la photoréduction du fer *in situ* au lac St-Joseph. Augmentation de Fe(II) ($\Delta[\text{Fe}(\text{II})]$) en fonction du temps lors de l'expérience du 21 septembre 1992 (profondeur de 20 cm).

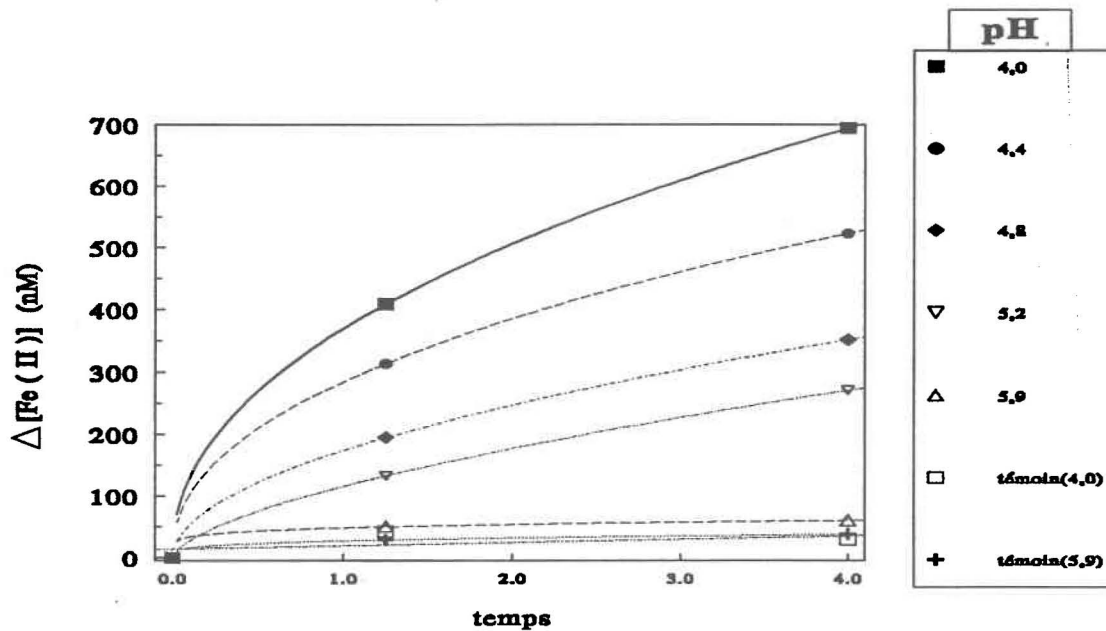


Fig. 3.16. Augmentation de fer(II) ($\Delta[\text{Fe}(\text{II})]$) en fonction du temps au lac St-Joseph lors de l'expérience du 31 septembre 1992. Effet du pH sur la photoréduction *in situ*.

3.3.3.2. Eau du lac Charlopin

Il n'y a eu qu'une seule expérience d'effectuée à ce lac. Celle-ci a déjà été présentée à la section 3.3.2. En effet, ce lac étant difficile d'accès, nous avons combiné les expériences pour déterminer l'effet de l'intensité lumineuse et du pH sur la photoréduction du Fe(III). Nous retrouvons les résultats aux graphiques de la figure 3.17. Deux pH ont été étudiés, soit 4,0 et 4,5 (pH naturel du lac). Les résultats complets apparaissent au tableau B.I (annexe B). On remarque que l'effet du pH sur la photoréduction s'avère similaire à celui observé au lac St-Joseph. La photoréduction était plus importante à pH 4,0 qu'à 4,5. Une autre observation intéressante était que la photoréduction était un phénomène important au pH naturel du lac. Cela était confirmé par la concentration élevée en fer(II) trouvée naturellement dans l'eau de surface du lac (oxygène), soit environ 2,3 μM par rapport à une concentration de fer total de 13 μM (ce qui représente 18 % du fer total). Comme le pH du lac était acide, la concentration de fer dissous ($[\text{Fe}]_D$) était naturellement élevée. Ne mesurant pas de variations significatives de $[\text{Fe}]_D$ aux différents pH expérimentés (voir annexe B), nous en tirons comme conclusion que le fer photoréduit provenait de la phase dissoute. Cette observation est différente de celle rapportée pour le lac St-Joseph où le fer photoréduit semblait provenir majoritairement du fer particulaire.

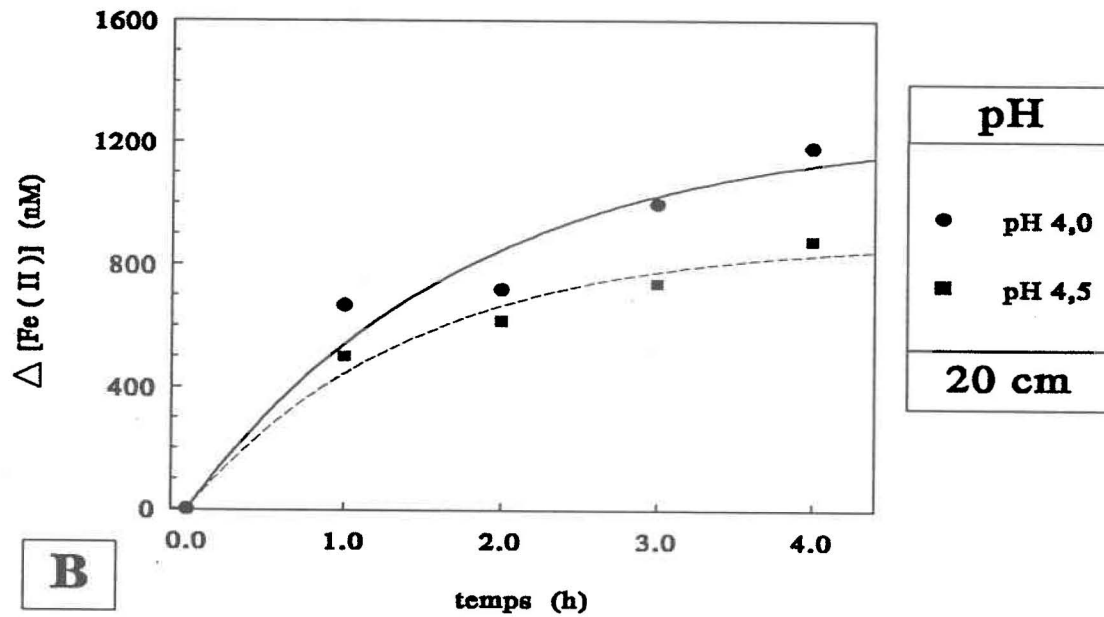
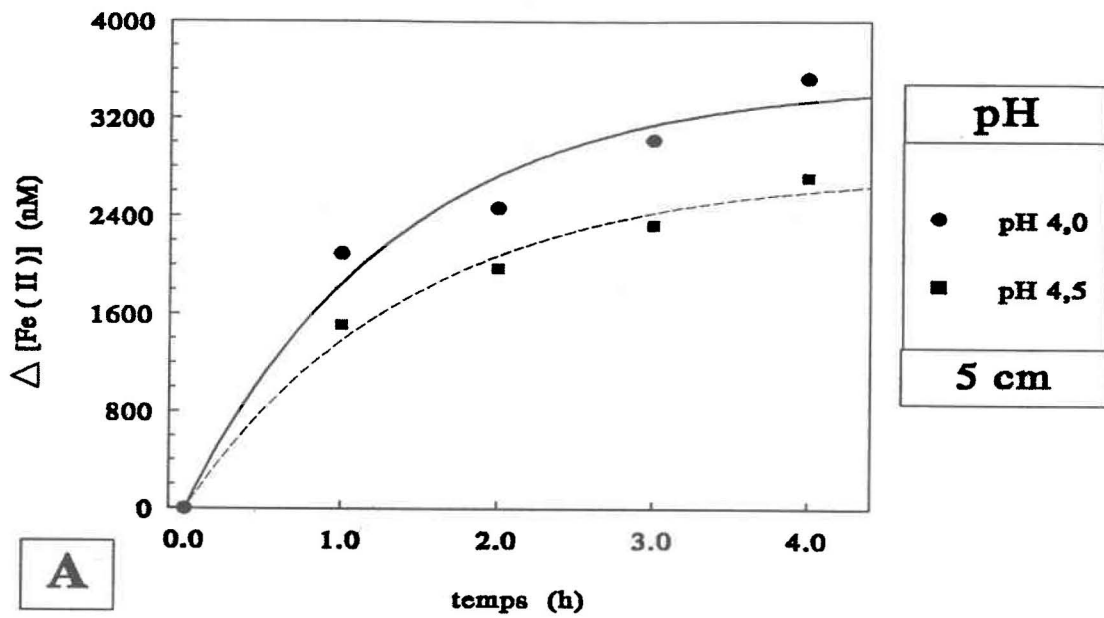
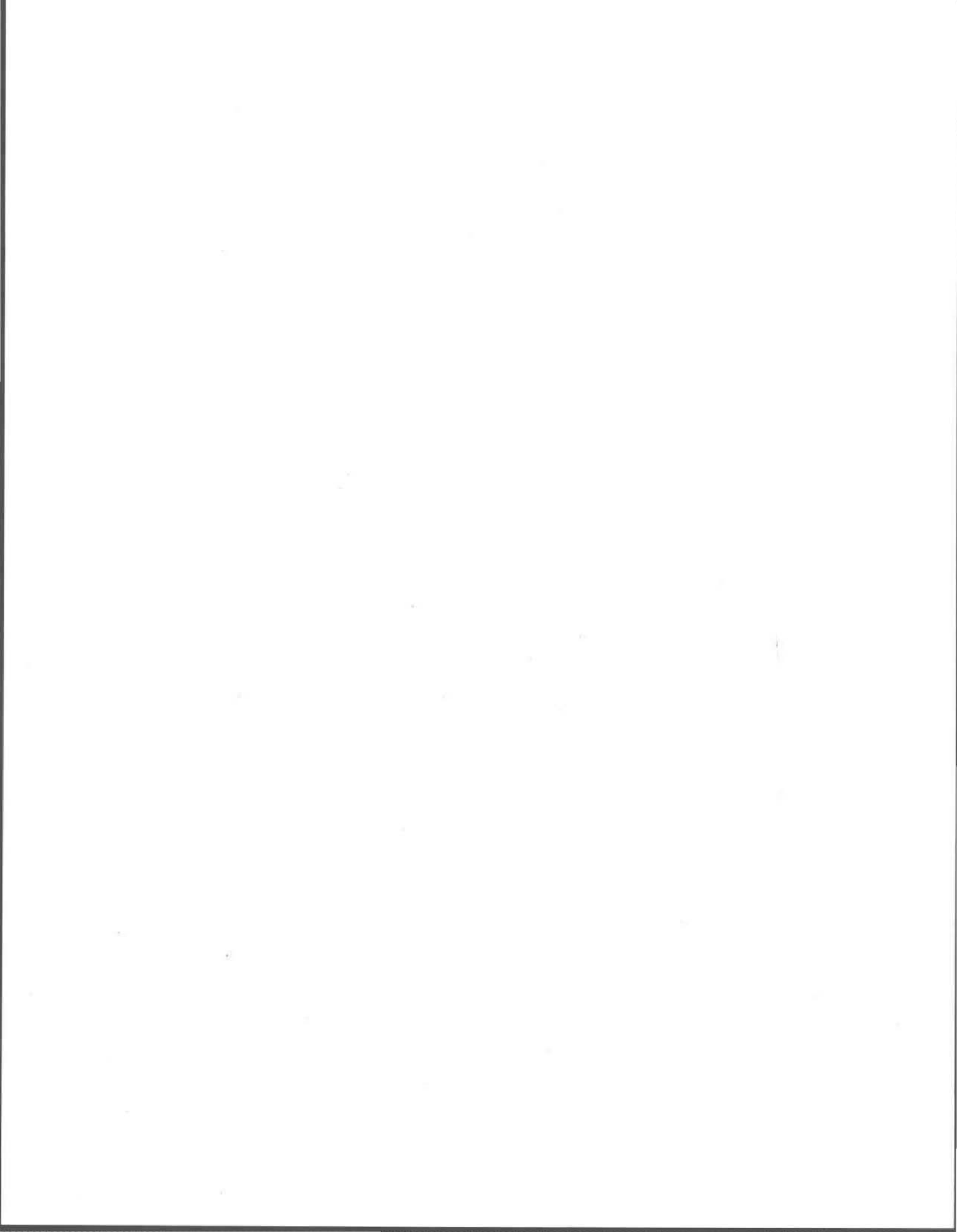


Fig.3.17. Photoréduction du fer *in situ* au lac Charlopin le 1 septembre 1992 à 5 cm de profondeur (a) et 20 cm (b) à pH 4,0 et 4,5.



4. DISCUSSION

Dans ce chapitre, on discute d'abord des réactions et des expressions de vitesse probables impliquées. Il est nécessaire de faire appel à des expériences effectuées en laboratoire avec des systèmes bien contrôlés et de faire plusieurs hypothèses simplificatrices afin d'en arriver à une description simple de nos résultats. Cet exercice mène à un bon ajustement des données expérimentales obtenues *in situ* en prenant en compte les réactions de photoréduction et de réoxydation. Ensuite, on examine l'effet de l'intensité de la lumière incidente et du pH sur la vitesse de photoréduction.

4.1 AJUSTEMENT DES COURBES DE [Fe(II)] EN FONCTION DU TEMPS OBTENUES *IN SITU* POUR LA PHOTORÉDUCTION.

Nous avons mis en évidence à la section 3.2 que, malgré toutes les précautions prises pour éliminer l'oxygène dans nos bouteilles de réaction, le Fe(II) qui y est produit est en partie réoxydé. Les différentes courbes de l'évolution de [Fe(II)] en fonction du temps suggèrent aussi qu'un plateau est atteint pour [Fe(II)] après un certain temps (voir par exemple la figure 3.12). Des courbes semblables ont été obtenues en laboratoire lorsqu'on a étudié la photoréduction d'oxyhydroxydes de fer synthétiques (*Waite et Morel, 1984b*) et la courbure a été attribuée à la réoxydation partielle du Fe(II) produit. De plus, nos résultats suggèrent que le plateau dans la valeur de [Fe(II)] diminue avec une augmentation du pH; ceci est en accord avec une réoxydation puisque la vitesse d'oxydation de Fe(II) par O₂ augmente avec le pH. La vitesse d'oxydation du Fe(II) par O₂ peut s'écrire:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{\text{ox}} [\text{OH}^-]^2 [\text{O}_2] [\text{Fe(II)}] \quad (4.1)$$

où k_{ox} ($\text{L}^3 \cdot \text{mole}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) est une constante de vitesse. À pH et $[\text{O}_2]$ constants (comme on peut supposer que c'est le cas pour chacune des courbes obtenues *in situ*), on aura:

$$-\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k'_{\text{ox}} [\text{Fe(II)}] \quad (4.2)$$

où k'_{ox} ($\text{L} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) est une constante de vitesse de pseudo premier ordre qui s'écrit:

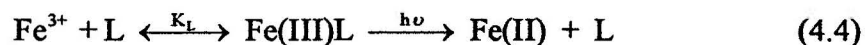
$$k'_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} [\text{OH}^-]^2 [\text{O}_2] \quad (4.3)$$

L'équation d'oxydation présentée ici se base sur l'hypothèse que l'oxydation est causée directement par l'oxygène résiduel présent. Nous avons vu à la section 3.2 que l'oxydation de Fe(II) n'était pas observée à pH inférieur à 5,0 lorsque l'eau du était barbotée avec de l'azote et maintenue à l'obscurité. Par contre, dans les conditions expérimentales *in situ* (c'est-à-dire en présence de lumière) une réoxydation du Fe(II) est possible. La matière organique est aussi un chromophore et favorise la formation des espèces transitoires telles que O_2^- , HO_2 , ROO^- , $^1\text{O}_2$, H_2O_2 , etc. (Morel et Hering, 1993). Ces espèces transitoires sont très réactives et peuvent oxyder Fe(II) plus rapidement que O_2 . On peut s'attendre à ce que les concentrations de ces espèces s'approchent d'un état stationnaire et qu'ainsi l'équation 4.2 s'applique, même si O_2 n'est pas le seul responsable de l'oxydation du fer(II).

Nos résultats mettent aussi en évidence (voir chapitre 3) que la réaction principale de production de Fe(II) en présence de lumière est la photoréduction du

Nos résultats mettent aussi en évidence (voir chapitre 3) que la réaction principale de production de Fe(II) en présence de lumière est la photoréduction du Fe(III), pour des valeurs de pH plus faibles que six (6). Les résultats obtenus pour les deux lacs montrent cependant que les espèces de Fe(III) impliquées dans la photoréduction diffèrent d'un lac à l'autre. Dans le lac Charlopin, on n'observe pas d'augmentation de $[Fe]_D$ concomitante à une augmentation de $[Fe(II)]$ lors de la photoréduction. Ceci suggère fortement que les espèces de Fe(III) impliquées dans la photoréduction sont des espèces dissoutes (Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ ou plus probablement des complexes organiques de Fe(III), si on considère la concentration élevée de carbone organique dans ce lac) ou des colloïdes d'oxyhydroxydes de fer qui survivraient à la filtration. En contraste, au lac St-Joseph, on observe une corrélation entre $[Fe]_D$ et $[Fe(II)]$ lors de la photoréduction, ce qui suggère fortement que les oxyhydroxydes de fer particuliers sont impliqués dans la photoréduction. Cette corrélation n'est pas observée pour l'expérience du 20 août 1992. À cette date, il semble plutôt que l'eau du lac St-Joseph se soit comportée comme celle du lac Charlopin. Cela voudrait donc dire que les espèces de Fe(III) impliquées dans la photoréduction seraient variables en fonction du temps dans un même lac. On peut penser que cette variation est causée par les différentes espèces de Fe(III) disponibles à un moment donné.

Dans le cas où la photoréduction se ferait à partir du fer dissous (cas du lac Charlopin), la réaction pourrait s'écrire:



où L est un ligand. Dans le cas du lac Charlopin, le ligand dissous le plus efficace pour la photoréduction est probablement la matière organique dissoute étant donné la forte

concentration de carbone organique dissous dans ce lac et le fait reconnu que la matière organique naturelle est un ligand efficace pour la photoréduction (*Sulzberger et al., 1989*). Dans un tel cas, on s'attend à ce que la vitesse de production du Fe(II) selon le mécanisme décrit succinctement par la réaction 4.4 soit fonction de la concentration du complexe Fe(III)L (*Sulzberger et al., 1989*):

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rd} [\text{Fe(III)L}] \quad (4.5)$$

où k_{rd} (h^{-1}) est une constante de vitesse qui est fonction de l'intensité lumineuse (I_λ). En supposant que les expressions 4.2 et 4.5 s'appliquent pour les expériences menées au lac Charlopin, la vitesse de production nette de Fe(II) dans les bouteilles de réactions pourrait s'écrire:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rd} [\text{Fe(III)L}] - k_{ox} [\text{Fe(II)}] \quad (4.6)$$

Par ailleurs, la concentration totale de fer dissous, $[\text{Fe}]_D$ est:

$$[\text{Fe}]_D = [\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}] \quad (4.7)$$

Pour le lac Charlopin, la majorité du Fe(III) devrait être associé à la matière organique, de sorte que l'équation 4.7 peut s'écrire:

$$[\text{Fe}]_D \approx [\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)L}] \quad (4.8)$$

En combinant les équations 4.6 et 4.8, on obtient donc:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = - (k_{rd} + k_{ox}) [\text{Fe(II)}] + k_{rd} [\text{Fe}]_D \quad (4.9)$$

L'intégration de cette équation mène à :

$$[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(II)}]^{ss} + ([\text{Fe(II)}]^o - [\text{Fe(II)}]^{ss}) e^{-(k_{rd} + k_{ox})t} \quad (4.10)$$

où les indices supérieurs o et ss indiquent qu'il s'agit respectivement de concentrations initiale et à l'état stationnaire. En soustrayant $[\text{Fe(II)}]^o$ des deux côtés de cette dernière équation, nous obtenons:

$$\Delta[\text{Fe(II)}] = ([\text{Fe(II)}]^{ss} - [\text{Fe(II)}]^o) (1 - e^{-(k_{rd} + k_{ox})t}) \quad (4.11)$$

Dans le cas où la photoréduction se ferait à partir des oxyhydroxydes de fer particuliers (cas du lac St-Joseph dans la majorité des cas), des études en laboratoire nous fournissent aussi certains renseignements qu'on peut utiliser à profit. Plusieurs études (*Waite et Morel, 1984b; Siffert, 1989*) montrent que la photoréduction implique la formation d'un complexe de surface entre un ligand et des sites sur les oxyhydroxydes de fer, un transfert d'électron entre le ligand adsorbé et le Fe(III) qui mènent à une réduction de ce dernier, et le détachement du Fe(II) produit (voir la figure 1.4 pour une description détaillée du mécanisme proposé). Comme l'étape lente du processus est le détachement du Fe(II), on observe que la vitesse de photoréduction est fonction de la concentration du complexe de surface (*Siffert, 1989*). On écrit habituellement la vitesse de photoréduction selon l'expression:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k'_{rp} \{ \equiv\text{Fe(III)-L} \} \quad (4.12)$$

où k'_{rp} (h^{-1}) est une constante de vitesse qui est fonction de l'intensité de la lumière (I_{λ}) et $\{ \equiv\text{Fe(III)L} \}$ est la concentration du complexe de surface. Le symbole " \equiv " représente des sites d'adsorption et $\{ \}$ est utilisé pour signifier des concentrations d'espèces particulières. L'adsorption d'un ligand par des oxyhydroxydes de fer peut se représenter de façon simplifiée par la réaction globale suivante:



où les charges ont été négligées par souci de simplicité. L'expression de la loi d'action de masse pour la réaction 4.13 est (Belzile et Tessier, 1990):

$$K_A = \frac{\{ \equiv\text{Fe(III)-L} \}}{\{ \equiv\text{Fe(III)-}(\text{OH})_x \} [\text{L}] [\text{H}^+]^x} \quad (4.14)$$

où $\{ \equiv\text{Fe(III)-}(\text{OH})_x \}$ est la concentration de sites libres de l'oxyhydroxyde de fer, $[\text{L}]$ est la concentration libre du ligand, x est le nombre apparent de protons impliqués dans l'adsorption du ligand (Honeyman et Leckie, 1986) et K_A est une constante d'équilibre globale apparente. Si on fait l'hypothèse que la densité d'adsorption est faible, on pose:

$$\{ \equiv \text{Fe(III)} - (\text{OH})_x \} \approx \{ \equiv \text{Fe(III)} - \text{O} - \}_T \quad (4.15)$$

La concentration de sites totaux peut être reliée à la concentration d'oxyhydroxydes de fer, $\{\text{Fe-ox}\}$, par :

$$\{ \equiv \text{Fe(III)} - \text{O} - \}_T = N \{ \equiv \text{Fe-ox} \} \quad (4.16)$$

où N est le nombre de moles de sites d'adsorption par mole d'oxyhydroxyde de fer. Si on combine les équations 4.12, 4.14, 4.15 et 4.16, il en résulte que :

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rp} \{ \text{Fe-ox} \} [\text{L}] [\text{H}^+]^x \quad (4.17)$$

avec

$$k_{rp} = k'_{rp} K_A N \quad (4.18)$$

où k_{rp} est une constante de vitesse qui est fonction de l'intensité lumineuse (I_λ). Dans les cas où $[\text{L}]$ et $[\text{H}^+]$ sont constants (comme on peut supposer que c'est le cas pour chacune des courbes obtenues *in situ*), l'équation 4.17 se résume à :

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k''_{rp} \{ \equiv \text{Fe-ox} \} \quad (4.19)$$

avec

$$k'_{rp} = k_{rp} [\text{L}] [\text{H}^+]^x \quad (4.20)$$

En supposant que les expressions 4.2 et 4.19 s'appliquent pour les expériences menées au lac St-Joseph, la vitesse de production nette de Fe(II) dans les bouteilles de réactions pourrait s'écrire :

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_p \{ \equiv \text{Fe-ox} \} - k_{ox} [\text{Fe(II)}] \quad (4.21)$$

Par ailleurs, la concentration totale de fer est:

$$[\text{Fe}]_T = [\text{Fe(II)}] + [\text{Fe(III)}] + \{ \equiv \text{Fe-ox} \} \quad (4.22)$$

En combinant les équations 4.21 et 4.22, on obtient:

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = - (k_p + k_{ox}) [\text{Fe(II)}] + k_p ([\text{Fe}]_T - [\text{Fe(III)}]) \quad (4.23)$$

Comme les résultats de l'Annexe A suggèrent que $[\text{Fe(III)}]$ est à peu près constante pendant la durée des expériences, l'intégration de cette dernière équation mène aux équations 4.10 et 4.11 où l'on change les indices *rd* par *rp*. On voit donc que l'équation 4.11 peut être utilisée, peu importe que le Fe(III) consommé lors de la photoréduction soit du Fe(III) particulaire ou dissous, à condition évidemment que les hypothèses simplificatrices s'appliquent.

L'équation 4.11 a donc été utilisée pour ajuster les augmentations de $[\text{Fe(II)}]$ en fonction du temps pour les lacs St-Joseph (figures 3.6, 3.7, 3.9, 3.11, 3.15 et 3.16) et Charlopin (figures 3.12 et 3.17). Dans tous les cas, une régression non linéaire a été effectuée en considérant les couples $(t, \Delta[\text{Fe(II)}])$ et en ajustant les deux paramètres $([\text{Fe(II)}]^{ss} - [\text{Fe(II)}]^0)$ et $(k_{rd} + k_{ox})$. Comme on peut le voir dans toutes les figures, en comparant les points expérimentaux et les courbes prédites, l'ajustement était bon. De plus, la normalité (racine carrée de la somme des carrés des différences entre $[\text{Fe(II)}]_{\text{mesurée}}$ et $[\text{Fe(II)}]_{\text{prédite}}$) était faible pour chacune des régressions (plus cette

valeur est faible, meilleure est la prédiction). Par exemple, pour la figure 3.6, à pH 4,0, on prédit:

$$\Delta[\text{Fe(II)}] = 464 (1 - e^{-0,65t}) \quad (4.24)$$

et la valeur de normalité est 8,3. Les valeurs de $([\text{Fe(II)}]^{ss} - [\text{Fe(II)}]^0)$ et $(k_{rd} + k_{ox})$ obtenues pour les diverses expériences sont données au Tableau 4.I. Puisqu'on connaît $[\text{Fe(II)}]^0$ (voir Annexe A et B), on peut calculer $[\text{Fe(II)}]^{ss}$; ces valeurs sont également données au Tableau 4.I.

On notera que des courbes semblables (augmentation de $[\text{Fe(II)}]$) suivie de l'atteinte d'un plateau après un certain temps) à celles que l'on observe ont été rapportées lors de l'étude de la photoréduction de Fe(III). *Collienne (1983)* présente une courbe semblable lorsqu'il expose un échantillon du lac Vesdre à la lumière solaire. *Waite et Morel (1984b)* montrent aussi des courbes semblables à pH > 6,5 pour une étude de la photoréduction d'oxyhydroxydes de fer synthétiques en laboratoire; à des pH plus bas, une vitesse constante de dissolution réductive était observée en fonction du temps. Ils ont attribué la courbure observée aux pH plus élevés à une réoxydation de Fe(II) produit. Dans notre cas, on observe cette réoxydation à des pH plus bas parce que les vitesses de réoxydation par O₂ sont plus grandes dans ces eaux naturelles qu'en milieu synthétique (voir la section 2.4) et qu'il y a probablement formation d'espèces réactives transitoires qui peuvent oxyder Fe(II) (voir ci-dessus).

Tableau 4.I. Paramètres de la régression itérative non linéaire.
Valeurs obtenues pour ([Fe(II)]^{ss} - [Fe(II)]⁰) et (k_{rd} + k_{ox}) ainsi
que les valeurs calculées pour [Fe(II)]^{ss}.

<u>lac</u>	<u>date</u>	<u>profondeur</u> (cm)	<u>pH</u>	([Fe(II)] ^{ss} - [Fe(II)] ⁰) (nM)	(k _{rd} + k _{ox}) (h ⁻¹)	<u>normalité</u>	[Fe(II)] ^{ss} (nM)
St-Joseph	22/07	"quartz"	4,0	755 ± 42	0,55 ± 0,07	35	687
		"verre"		657 ± 33	0,68 ± 0,09	38	599
	06/08		5,0	536 ± 34	0,21 ± 0,02	10	351
				4,0	464 ± 8	0,65 ± 0,03	8
	15/09	2	4,0	611 ± 14	1,02 ± 0,09	26	463
		40		303 ± 25	0,62 ± 0,13	25	160
		75		111 ± 5	1,51 ± 0,30	11	<25
		100		119 ± 4	1,26 ± 0,20	9	<25
		150		105 ± 6	1,04 ± 0,20	10	<25
	21/09		4,0	665 ± 59	0,45 ± 0,08	36	591
			5,5	182 ± 9	0,77 ± 0,11	12	150
Charlopin	01/09	5 cm	4,0	3520 ± 332	0,75 ± 0,20	424	3445
		20 cm		1255 ± 222	0,56 ± 0,23	192	1143
		5 cm	4,5	2774 ± 192	0,69 ± 0,13	223	2662
		20 cm		885 ± 81	0,70 ± 0,17	95	731

NOTE: L'erreur représente l'erreur-type du coefficient.

4.2 INFLUENCE DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE SUR LA PHOTORÉDUCTION

Nous avons vu à la section 3.3.2 que la lumière solaire avait un effet sur la concentration de fer(II) lors de nos expériences *in situ*. D'une façon qualitative, nous avons observé que plus l'intensité lumineuse était élevée, plus la photoréduction était importante. Nous allons maintenant examiner s'il y a une relation quantitative entre l'intensité lumineuse et l'augmentation initiale de la concentration de Fe(II). Dans la section précédente, nous avons montré les expressions de vitesse de photoréduction (v_r). Lorsque l'espèce de Fe(III) impliquée était Fe(III)L on pouvait représenter v_r par l'équation 4.5.

$$v_{rd} = \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rd} [\text{Fe(III)L}] \quad (4.5)$$

Lorsque l'espèce impliquée était des oxyhydroxydes de fer, elle pouvait être représentée par l'équation 4.17:

$$v_{rp} = \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rp} \{ \equiv \text{Fe-ox} \} [\text{L}] [\text{H}^+]^x \quad (4.17)$$

où k_{rd} et k_{rp} sont fonction de l'intensité lumineuse (I_λ). À pH constant, l'équation 4.17 se réduit à:

$$v_{rp} = \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{rp}^* \{ \equiv \text{Fe-ox} \} [\text{L}] \quad (4.25)$$

avec

$$k_{rp}^* = k_{rp} [H^+]^x \quad (4.26)$$

Nous avons estimé les valeurs de k_{rd} et k_{rp}^* de la façon suivante. Les valeurs de vitesse initiale de génération de Fe(II) (v_{rp}° et v_{rd}°) ont été calculées sur la base de la première heure des expériences, i.e.:

$$v_r^{\circ} = \frac{\Delta[Fe(II)]}{\Delta t} = \frac{[Fe(II)]_{t=1h} - [Fe(II)]^{\circ}}{1h} \quad (4.27)$$

où v_r° représente v_{rp}° ou v_{rd}° , selon l'espèce de fer qui était impliquée dans la photoréduction. Il est bon de rappeler ici que l'indice d représente les espèces dissoutes du fer tandis que l'indice p représente le fer particulaire (oxyhydroxydes de fer). Les données nécessaires pour ces calculs sont données dans les annexes A et B. Les valeurs de v_r° obtenues sont présentées aux tableaux 4.II et 4.III. On a ensuite calculé les valeurs de k_{rd} et k_{rp}^* selon les équations 4.5 et 4.25 à partir de ces valeurs de v_r° et des valeurs de concentration de fer particulaire, de C_{org} et $[Fe(III)]$ données dans les annexes A et B. Pour les calculs, nous avons fait les hypothèses suivantes: Fe(III)L est la forme principale de Fe(III); [L] peut être estimé par la concentration de carbone organique; le fer particulaire est essentiellement sous forme d'oxyhydroxydes de fer. Les valeurs de k_{rd} et k_{rp}^* ainsi obtenues, de même que les valeurs de [L], [Fe(III)L] et {Fe-ox} utilisées pour les calculs sont données dans les tableaux 4.II et 4.III.

Nous avons ensuite comparé les valeurs de k_{rd} et k_{rp}^* avec la quantité de photons reçue lors de cette première heure des expériences. Ces quantités de

photons (Q_p ; voir tableaux 4.II et 4.III) reçues ont été calculées pour les longueurs d'ondes entre 300 et 400 nm selon la procédure décrite à la section 3.3.2.3. Rappelons que seules les longueurs d'onde qui peuvent mener à une photoréduction sont importantes. La figure 4.1 montre la relation entre la constante de vitesse k_{rp}^* et Q_p pour les résultats obtenues au lac St-Joseph tandis que la figure 4.2 présente les résultats du lac Charlopin, soit k_{rd} en fonction de Q_p .

On remarque, pour les deux figures, que l'ordonnée à l'origine ne passe pas par zéro. Normalement une réaction photochimique implique qu'en absence de lumière efficace il n'y ait aucune réaction (i.e. que la constante de vitesse k_{rp}^* ou k_{rd} soit nulle). Cette déviation peut s'expliquer de différentes façons. Il se peut que le protocole analytique utilisé cause un *bruit de fond*. Par exemple, la sortie hors de l'eau des bouteilles de réaction pour l'échantillonnage peut entraîner une photoréduction plus intense pendant le temps requis pour prélever les échantillons (exposition directe à la lumière solaire). Le calcul de Q_p peut également jouer un rôle. En effet, le choix de l'intervalle de longueurs d'ondes efficaces ne représente peut-être pas complètement la réalité. En augmentant cet intervalle (entre 300 et 500 nm par exemple), les valeurs de Q_p auraient été plus grandes, ce qui aurait déplacé les courbes vers la droite et aurait ainsi diminué les ordonnées à l'origine (voir section 3.3.2). Mais comme aucune évidence expérimentale ne nous permettait de choisir un intervalle différent de 300 à 400 nm, nous avons adopté ce dernier. *Waite et Morel (1984a)* ont observé une relation linéaire similaire entre l'augmentation de Fe(II) et l'intensité lumineuse dont l'ordonnée à l'origine passait par zéro.

Si les équations 4.5 et 4.25 décrivaient bien les réactions présentes dans nos expériences *in situ*, nous devrions obtenir, pour un pH constant, une relation linéaire entre la constante de vitesse k_r et les quantités de photons incidents (représentés ici par

Q_p) (Waite et Morel, 1984b). À la figure 4.1 on voit que c'est le cas. En effet, la régression linéaire pour les résultats de l'expérience du 15 septembre 1992 menée à pH 4,0 est très bonne ($r^2 = 0,9994$; voir la fig. 4.1). Par contre, si nous incluons les résultats des expériences effectuées dans le même lac à pH 4,0 mais à d'autres dates, la linéarité diminue. Les résultats des expériences du 22 juillet et du 21 septembre concordent bien avec les précédents; en incluant ces deux points dans la régression, la valeur du coefficient r^2 baisse légèrement à 0,955. Par contre, la valeur de k_{rp}^* obtenue pour l'expérience du 20 août est nettement différente de l'ensemble des autres valeurs obtenues à pH 4,0 au lac St-Joseph. Rappelons qu'à cette date, la concentration de fer dissous était restée stable au cours de la photoréduction et que ce comportement va à l'encontre de celui observé pour les autres expériences du lac St-Joseph, mais est semblable à celui observé lors des expériences effectuées au lac Charlopin. Nous avons donc calculé la valeur de k_{rd} pour cette expérience effectuée le 20 août au lac St-Joseph (voir tableau 4.III). La figure 4.2 montre que cette valeur de k_{rd} s'aligne bien avec les deux valeurs obtenues au même pH pour le lac Charlopin ($r^2 = 0,956$). Le fait que deux lacs très différents (voir la section 2.1) montrent des résultats cohérents est très intéressant puisqu'il suggère que l'équation 4.5 et la régression de la figure 4.2 ne sont pas spécifiques à un lac, mais pourraient s'appliquer à plusieurs lacs lorsque la photoréduction se fait au dépend du Fe(III) dissous. Par contre, l'ensemble des résultats suggère aussi que les espèces de fer(III) impliquées dans la photoréduction dans un lac donné peuvent varier dans le temps. Il est raisonnable de penser que les types d'oxyhydroxydes présents dans l'eau d'un lac varient au cours du temps. Waite et Morel (1984b) ont remarqué des réactivités différentes en fonction du type d'oxyhydroxyde de fer impliqué dans la photoréduction.

Tableau 4.II. Valeurs de la vitesse initiale de photoréduction (v°_{rp}), de la concentration de fer particulaire ($\{Fe-ox\}$), de la concentration de matière organique ($[L]$), de la constante de vitesse de photoréduction impliquant le fer particulaire (k^*_{rp}) ainsi que de la quantité de photons reçus la première heure (Q_p) lors des expériences au lac St-Joseph

date	pH	prof. (cm)	v°_{rp} (nM.h ⁻¹)	$\{Fe-ox\}^{(1)}$ (nM)	$[L]^{(2)}$ (mgC.L ⁻¹)	k^*_{rp} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	Q_p (mE.m ⁻²)
22-07	4,0	"quartz"	336	1850	3,7	0,0491	2180
06-08	5,0		104	1160	3,7	0,0242	1460
20-08	4,0		225	437	3,7	0,1391	670
15-09	4,0	2	394	1360	3,7	0,0783	4315
	4,0	40	147	1450	3,7	0,0274	845
	4,0	75	88	1215	3,7	0,0196	185
	4,0	100	88	1355	3,7	0,0176	64
	4,0	150	69	1115	3,7	0,0167	9
21-09	4,0		260	1245	3,7	0,0563	1850
	5,5		102	1275	3,7	0,0216	1850

(1) $\{Fe-ox\} \approx [Fe]_T - [Fe]_D$.

(2) valeur moyenne de la concentration de carbone organique dissous ; voir section 2.1.

Bien que la concentration de carbone organique était stable au cours de l'été on peut facilement concevoir une variabilité quant aux types de molécules organiques présentes.

La nature des molécules organiques influence aussi la vitesse de photoréduction.

Tableau 4.III. Valeurs de la vitesse initiale de photoréduction (v_{rd}°), de la concentration du complexe fer-matière organique ($[Fe(III)L]$), de la constante de vitesse de photoréduction impliquant le fer(III) dissous (k_{rd}) ainsi que la quantité de photons reçues pendant la première heure (Q_p) lors des expériences *in situ* au lac Charlopin le 1er septembre 1992 et celle du 20 août 1992 au lac St-Joseph à pH 4,0.

<u>lac</u>	<u>pH</u>	<u>prof.</u> (cm)	v_{rd}° (nM.h ⁻¹)	$[Fe(III)L]^{(1)}$ (nM)	k_{rd} (h ⁻¹)	Q_p (mE.m ⁻²)
<i>Charlopin</i>	4,0	5	2095	9725	0,2156	380
	4,0	20	670	10390	0,0643	9
	4,5	5	1510	9750	0,1549	380
	4,5	20	500	9960	0,0502	9
<i>St-Joseph</i>	4,0		225	715	0,3156	670

(1) $[Fe(III)L] \approx [Fe(III)]$; voir section 4.1, équation 4.7 et 4.8.

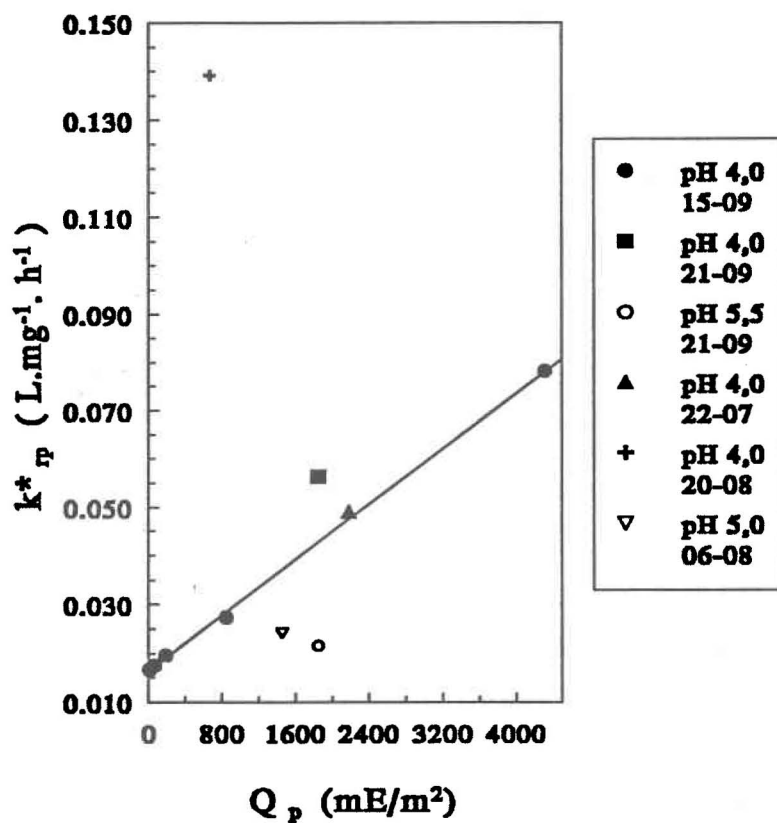


Fig. 4.1. Relation, pour le lac St-Joseph, entre la constante de vitesse de photoréduction apparente (k^*_{rp}) et la quantité de photons reçus durant la première heure (Q_p) pour diverses journées et divers pH. L'équation de la droite de régression obtenue pour l'expérience du 15 septembre à pH 4,0 est la suivante:

$$k^*_{rp} = 0,0164 (\pm 0,0007) + 1,43 (\pm 0,02) \times 10^{-5} Q_p \quad (r^2 = 0,9994).$$

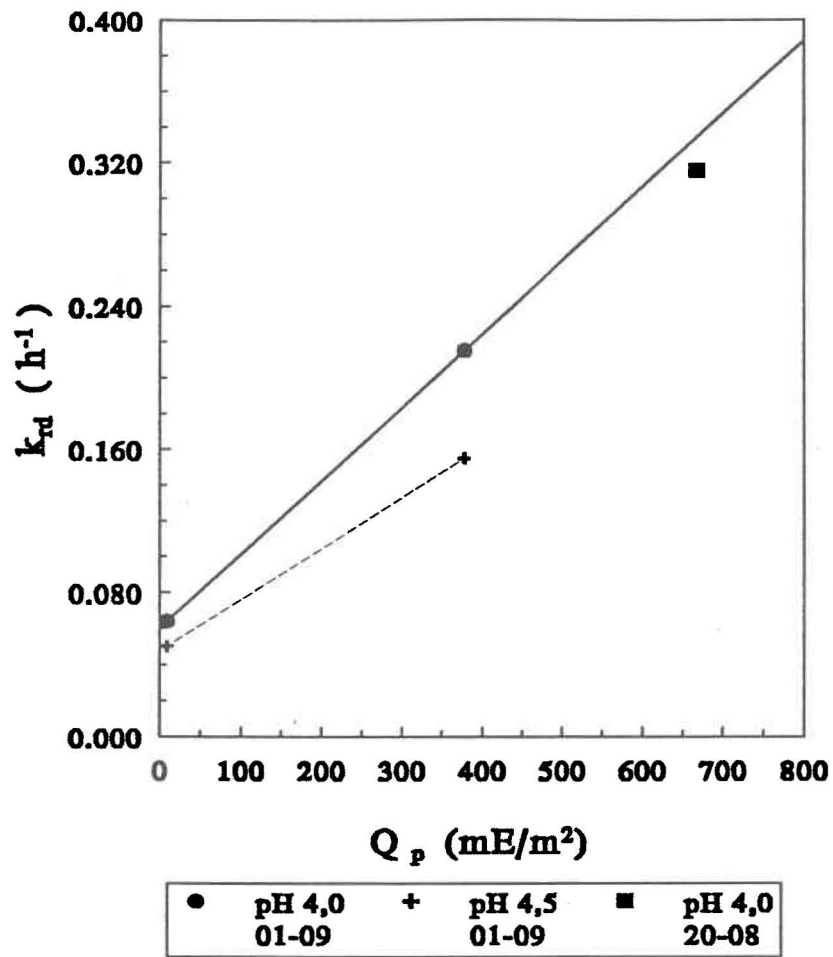


Fig.4.2. Relation entre la constante de vitesse de photoréduction du fer dissous (k_{rd}) et la quantité de photons reçus durant la première heure (Q_p) pour les lacs Charlopin (pH 4,0 ; ● et 4,5 ; +) et St-Joseph (pH 4,0 ; ■). L'équation de la droite de régression pour les résultats obtenus à pH 4,0 est la suivante: $k_{rd} = 0,14 (\pm 0,02) + 2,4 (\pm 0,5) \times 10^{-4} Q_p$; $r^2 = 0,956$.

4.3 INFLUENCE DU PH SUR LA PHOTORÉDUCTION

Pour évaluer l'effet du pH sur la vitesse de photoréduction des oxyhydroxydes de fer au lac St-Joseph, nous avons utilisé l'équation 4.17. Si l'on considère que {Fe-ox} et [L] sont constants (ce qui devrait être le cas pour les expériences effectuées une journée donnée), cette équation se réduit à :

$$v_{rp} = k''_{rp} [H^+]^x \quad (4.29)$$

avec

$$k''_{rp} = k_{rp} \{Fe-ox\} [L] \quad (4.30)$$

L'équation 4.29 peut être linéarisée:

$$\log v_{rp} = \log k''_{rp} + x \text{ pH} \quad (4.31)$$

La figure 4.3 montre le log de la vitesse de photoréduction (vitesse initiale, voir section 4.1) en fonction du pH pour les expériences des 21 et 31 septembre (voir les valeurs au tableau 4.III pour le 31/09 et au tableau 4.II pour le 21/09). Pour l'expérience du 31 septembre, où nous avons effectué les expériences à 5 valeurs différentes de pH, on obtient une très bonne corrélation entre $\log v_{rp}$ et pH ($r^2 = 0,992$). Les résultats obtenus le 21 septembre sont assez semblables. Les différences (entre le 21 et le 31 septembre) peuvent être attribuées aux différences d'intensité lumineuse, de {Fe-ox} et [L]. Rappelons que nous n'avons pu, le 31 septembre, mesurer {Fe-ox} et [L] dû aux mauvaises conditions climatiques.

Tableau 4.III. Valeurs de v_{rp} et du log de v_{rp} pour l'expérience du 31 septembre 1992 au lac St-Joseph.

<u>pH</u>	<u>v_{rp} (1)</u> (nM.h ⁻¹)	<u>log v_{rp}</u>
4,0	327	2,5145
4,4	251	2,3997
4,8	156	2,1931
5,2	106	2,0253
5,9	45	1,6532

(1) en estimant que le premier échantillonnage s'est fait après 75 minutes.

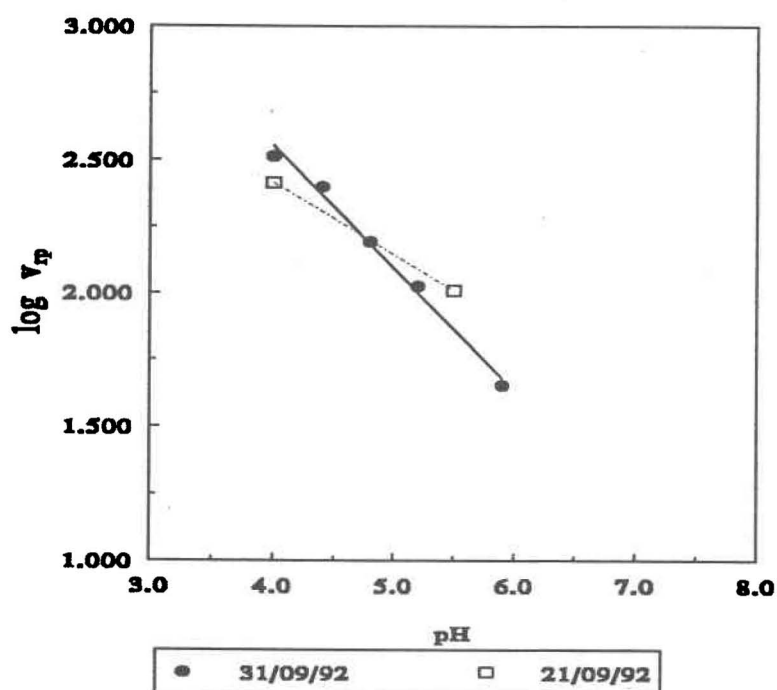


Fig.4.3. Relation entre le \log de la vitesse de photoréduction lorsque le fer particulaire est impliqué (v_{rp}) et le pH pour les expériences du 21 et du 31 septembre 1992 au lac St-Joseph. L'équation de régression pour l'expérience du 31 septembre est :

$$\log v_{rp} = 4,39 (\pm 0,04) - 0,46 (\pm 0,02) \text{ pH} \quad (r^2 = 0,992).$$

Comme nous l'avons vu à la section 1, l'influence du pH sur la photoréduction du fer a été démontrée dans quelques études. Quelques autres études ont montré que la réaction était mesurable à pH acide. *Waite et Morel (1984 a et b)* ont effectué des études en laboratoire avec des suspensions d'oxyhydroxydes de fer(III) (entre autres la lépidocrocite) en présence de ligands organiques (tel le citrate) à des pH de 4,0 , 6,5 et 8,2. Dans ces études, ils ont observé un effet du pH similaire à celui décrit dans notre étude (section 3.3.3). Ils ont remarqué, en effet, une diminution de l'importance de la photoréduction avec l'augmentation de pH (de 4,0 à 8,2). Leur travail montre qu'à pH 8,2 aucune augmentation de [Fe(II)] n'a été observée, et ce, même dans un milieu où l'on avait minimisé la concentration d'oxygène en barbotant de l'azote.

Cet effet du pH a été attribué à l'adsorption d'un ligand à la surface des oxyhydroxydes de fer (formation d'un complexe de surface; voir la section 1.2). Il est bien connu que l'adsorption de plusieurs ligands à la surface des oxyhydroxydes augmente avec une diminution du pH. Lors de l'étude de la dissolution de la goéthite en présence d'oxalate, *Suter et al. (1991)* ont montré que l'adsorption de l'oxalate diminuait avec l'augmentation de pH. *Stumm et Sulzberger (1992)* ont montré également la dépendance de l'adsorption du réducteur sur l'oxyhydroxyde de fer en fonction du pH. Il est à noter que la plupart de ces études en laboratoire utilisaient des composés organiques simples (tel l'oxalate).

Tipping (1981a, 1981b et 1986) a étudié l'adsorption de la matière organique (MO) sur différents oxyhydroxydes de fer (goéthite, hématite et "amorphe"). La matière organique utilisée provenait de différents lacs (entre autres Esthwaite Water, U.K.). Il isolait les composés humiques présent dans l'eau des lacs pour ensuite les mettre en contact avec les oxyhydroxydes dans une solution de NaCl et de bicarbonates

ou dans un milieu de composition ionique semblable à celle de Esthwaite Water. Il a montré que l'adsorption de la matière organique sur les oxyhydroxydes de fer diminuait en augmentant le pH (l'adsorption était plus forte aux pH acides). Cette dépendance de l'adsorption sur le pH était semblable pour la matière humique de trois lacs. Ses résultats étaient représentés par des isothermes d'adsorption Langmuir dans le milieu simple de NaCl et de bicarbonates, mais non dans celui qui avait une composition ionique semblable à Esthwaite Water.. De plus, la capacité d'adsorption des oxyhydroxydes était doublée dans ce second milieu par rapport au premier milieu. D'après *Tipping (1991a)*, le calcium et le magnésium seraient responsables de cette différence. Cette différence entre les deux milieux montre bien l'importance de faire des études *in situ* afin de compléter les études en laboratoire (et vice versa).

Davis (1982) a également montré un effet du pH pour l'adsorption de la MO naturelle sur des oxydes d'aluminium. Ses expériences étaient effectuées en laboratoire dans des milieux synthétiques en utilisant de la matière humique prélevée dans un lac suisse.

5. CONCLUSION

Ce travail montre que la photoréduction est le processus majeur de production du Fe(II) du moins dans deux lacs présentant des caractéristiques très différentes. La vitesse de photoréduction diminue exponentiellement avec une augmentation du pH entre pH 4 et 6. Comme la vitesse d'oxydation du Fe(II) augmente pour sa part avec le pH, on observe que la production nette de Fe(II) ne devient perceptible que pour des valeurs de pH plus petites que 6; ce résultat est en accord avec les études qui ont montré des cycles diurnes de Fe(II) dans des lacs ou ruisseaux de bas pH. L'oxydation du Fe(II) apparaît beaucoup plus rapide dans les eaux du lac que ce qui est prédit pour l'oxydation chimique à partir d'expérience effectuées en laboratoire dans des milieux simples. La présence de lumière semble aussi accélérer cette vitesse d'oxydation du Fe(II).

Les résultats montrent que la vitesse de photoréduction de Fe(III) est reliée linéairement à la quantité de photons reçus (ou à l'intensité lumineuse incidente). La gamme des longueurs d'onde efficaces pour réduire Fe(III) devrait cependant être mieux cernée. Les résultats montrent aussi que la photoréduction peut se faire aux dépens des oxyhydroxydes de fer (c'était le cas pour la majorité des expériences effectuées au lac St-Joseph) ou du Fe(III) dissous (c'était le cas de toutes les expériences effectuées au lac Charlopin).

Dans ce travail, nous avons montré que la vitesse de production de Fe(II) peut être décrite de façon relativement simple en milieu lacustre. Pour améliorer ces équations prédictives et les rendre applicables à d'autres lacs, il faudrait clarifier plusieurs points comme: **i)** le rôle de la matière organique naturelle dans la photoréduction et la réoxydation du fer, **ii)** l'influence des changements dans la nature de la matière organique et des oxyhydroxydes de fer naturels sur la vitesse de photoréduction et, **iii)** les longueurs d'ondes efficaces pour la photoréduction.

6. RÉFÉRENCES

- Banwart, S., S. Davies et W. Stumm. (1989). The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite (α -Fe₂O₃) by ascorbate. *Colloids and Surfaces*, **39**: 303-309.
- Belzile, N. et A. Tessier. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 103-109.
- Box, J. D. (1984). Observations on the use of iron(II) complexing agents to fractionate the total filterable iron in natural water samples. *Wat. Res.* , **18**: 397-402.
- Chisholm, S. W. et F.M.M. Morel. (1991). What controls phytoplankton production in nutrient-rich areas of the open sea ? *Limnol. Oceanogr.* , **36** (8): 1507-1970.
- Collienne, R. H. (1983). Photoreduction of iron in the epilimnion of acidic lakes. *Limnol. Oceanogr.* , **28** (1): 83-100.
- Cornell, R. M. et P.W. Schindler. (1987). Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays and Clay Min.* , **35** (5): 347-352.
- Davis, J. A. (1980). Adsorption of natural organic matter from freshwater environments by aluminum oxide. *Contaminants and Sediments Vol.2* , chap.15: 279-304.
- Davis, J. et R. Gloor. (1981). Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.* , **15** (10): 1223-1229.
- Davis, J. A. (1982). Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **46**: 2381-2393.
- Davis, J. A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **48**: 679-691.

- Davis, J. A. (1977). The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface. *Thèse de doctorat*, Stanford University. California.
- Davison, W. et R. DeVitre. (1992). Iron particles in freshwater. *Environmental Particles. Vol. 1*, chap. 8: 315-355.
- Davison, W. et G. Seed. (1982). The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 67-79.
- Finden, D. A. S., E. Tipping, G.H. Jaworski et C.S. Reynolds. (1984). Light-induced reduction of natural iron(III) oxide and its relevance to phytoplankton. *Nature*, 309: 783-784.
- Furrer, G. et W. Stumm. (1986). The coordination chemistry of weathering. I. Dissolution kinetics of α -Al₂O₃ and BeO. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1847-1860.
- Gibbs, M. M. (1979). A simple method for the rapid determination of iron in natural waters. *Water Research*, 13: 295-297.
- Honeyman, B.D. et J.O. Leckie. (1986). Macroscopic partitioning coefficients for metals ion adsorption. Dans: *Geochemical processes at minerals surfaces*. J.A. Davis et K.A. Hayes [eds]. ACS symposium series 323. pp.162-190.
- Kuma, K., S. Nakabayashi, Y. Suzuki, I. Kudo et K. Matsunaga. (1992). Photo-reduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(II) in seawater during spring blooms. *Mar. Chem.*, 37: 15-27.
- LaKind, J. S. et A.T. Stone. (1989). Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 961-971.
- Landing, W. M. et S. Westerlund. (1988). The solution chemistry of iron(II) in Framvaren Fjord. *Mar. Chem.*, 23: 329-343.

- Leifer, A. (1988). The kinetics of environmental aquatic photochemistry. Theory and practice. ACS, USA: 304 p.
- Litter, M. I. et M.A. Blesa. (1988). Photodissolution of iron oxides. Maghemite in EDTA solution. *J. Colloid Interface Sci.* , **125** (2): 679-687.
- Litter, M. I., E.C. Baumgartner, G.A. Urrutia et M.A. Blesa. (1991). Photodissolution of iron oxides: 3. Interplay of photochemical and thermal processes in maghemite/ carboxylic acid systems. *Environ. Sci. Technol.* , **25** (11): 1907-1913.
- Lloyd, P. (1991). Iron determination. *Nature* , **350**: 19.
- McKnight, D. et K.E. Bencala. (1988a). Diel variations in iron chemistry in an acidic stream in the Colorado Rocky Mountains, U.S.A. *Arc. and Alp. Res.* , **20** (4): 492-500.
- McKnight, D. M. et K.E. Bencala (1988b). Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream. *Science* , **240**: 637-640.
- McKnight, D. et K.E. Bencala. (1989). Reactive iron transport in an acidic mountain stream in Summit County, Colorado: A hydrologic perspective. *Geochim. et Cosmochim. Acta* , **53**: 2225-2234.
- McMahon, J. W. (1969). The annual and diurnal variation in the vertical distribution of acid-soluble ferrous and total iron in a small dimictic lake. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 357-367.
- MENVIQ (ministère de l'environnement du Québec). (1986). Détermination du carbone organique dissous. Méthode conductivimétrique automatisée. 11 p.
- Millero, F. J. (1985). The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **49**: 547-553.

- Millero, F. J., M. Izaguirre et U.K. Sharma. (1987). The effect of ionic interaction on the rates of oxidation in natural waters. *Mar. Chem.* , 22: 179-191.
- Morel, F.M.M. et J.L. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley, USA.
- Murray, J. W. et G. Gill. (1978). The geochemistry of iron in Puget Sound. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 42: 9-19.
- Parker, C. A. (1968). Photoluminescence of solutions. *Chemical Methods for Light Measurement* , 208-214.
- Siffert, C. (1989). L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer(III) dans les milieux aqueux. *Thèse de doctorat* ,No. ETH8852, ETH, Zurich, Suisse:
- Siffert, C. et B. Sulzberger. (1991). Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: a case study. *Langmuir* , 7 (8): 1627-1634.
- Smith et Martell (1976). Critical stability constants. *Plenum Press*.
- Stookey, L. L. (1970). Ferrozine- a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* , 42 (7): 779-781.
- Stumm, W. et J.J. Morgan. (1981). Aquatic Chemistry. *Wiley-Interscience* , USA: p.469.
- Stumm, W. et B. Sulzberger. (1992). The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 56: 3233-3257.
- Sulzberger, B., J.L. Schnoor, R. Giovanoli, J.G. Hering et J. Zobust. (1990). Biogeochemistry of iron in an acidic lake. *Aquat. Sci.* , 52 (1): 56-74.

- Sulzberger, B., D. Suter, C. Siffert, S. Banwart et W. Stumm. (1989). Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural waters; laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination. *Mar. Chem.* , 28: 127-144.
- Sung, W. et J.J. Morgan. (1980). Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Environ. Sci. Technol.* , 14 (5): 561-568.
- Suter, D., S. Banwart et W. Stumm. (1991). Dissolution of hydrous iron(III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir* , 7: 809-813.
- Suzuki, Y., K. Kuma, I. Kudo, K. Hasebe et K. Matsunaga. (1992). Existence of stable Fe(II) complex in oxic river water and its determination. *Water Res.* , 26 (11): 1421-1424.
- Tipping, E. (1981a). Adsorption by goethite of humic substances from three different lakes. *Chem. Geol.* , 33: 81-89.
- Tipping, E. (1981b). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 45: 191-199.
- Tipping, E. et D. Cooke. (1982). The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 46: 75-80.
- Tipping, E. (1986). Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances. *Mar. Chem.* , 18: 161-169.
- Turro, N. J. (1991). Modern molecular photochemistry. *University Science Books* , USA: 628 p.
- Waite, T. D., A. Torikov et J.D. Smith. (1986). Photoassisted dissolution of colloidal iron oxides by thiol-containing compounds I. Dissolution of hematite (α -Fe₂O₃). *J. Colloid Interface Sci.* , 112 (2): 412-420.

- Waite, T. D. et A. Torikov. (1987). Photo-assisted dissolution of colloidal iron oxides by thiol-containing compounds. *J. Colloid Interface Sci.* , **119** (1): 228-235.
- Waite, T. D. et F.M.M. Morel. (1984a). Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* , **18** (11): 860-868.
- Waite, T. D. et F.M.M. Morel. (1984b). Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate. *J. Colloid Interface Sci.* , **102** (1): 121-137.
- Wehrli, B. (1990). Redox reactions of metal ions at mineral surfaces. *Aquatic Chemical Kinetics* , chap.11: 311-336.
- Wells, M. L. et L.M. Mayer. (1991). The photoconversion of colloidal iron oxyhydroxides in seawater. *Deep-Sea Res.* , **38** (11): 1379-1395.
- Wells, M. L., L.M. Mayer, O.F.X. Donad, M.M. de Souza Sierra et S.G. Ackelson. (1991). The photolysis of colloidal iron in the oceans. *Nature* , **353**: 248-250.
- Zepp, R.G. et D.M. Cline (1977). *Envir. Sci. Technol.*, **11**: 359-366.
- Zepp, R. G., B.C. Faust et J. Hoigné. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* , **26** (2): 313- 319.
- Zinder, B., G. Furrer et W. Stumm. (1986). The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochim. et Geochim. Acta* , **50**: 1861-1869.

7. ANNEXEANNEXE ATableau A.I. Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 20 août 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	[Fe(II)] (nM) ±25 ^a	[Fe] _D (nM) ± 50 ^a	[Fe] _T μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
40	4,0	0	240 ± 10 ^b		
		1	465 ± 40		
		2	575 ± 37	953 ± 84 ^b	1,39 ± 0,17
		3	631 ± 49		
		4	673 ± 41		
40	6,8	0	28 ± 8	843 ± 147	
		1	41 ± 5	1225 ± 104	
		2	39 ± 12	518 ± 326	1,57 ± 0,26
		3	41 ± 12	1304 ± 1085	
		4	58 ± 11	228 ± 17	
CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	4,0	0	266	486	
		1	280	1080	
		2	276	922	1,38 ± 0,11
		3	276	1040	
		4	299	1205	

X	6,8	0	23	578	
		1	19	1484	
		2	42	305	1,67 ±0,50
		3	23	543	
		4	33	786	

X : non applicable a: s'il n'y a pas d'erreur indiquée b: écart-type d'un triplicata

NOTE: Journée nuageuse. Quantité de photons reçue par unité de surface entre 300 et 400 nm durant la première heure de l'expérience (Q_p) = 668,5 mE/m².

Tableau A.II. Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 6 août 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	[Fe(II)] (nM) ± 25 ^a	[Fe] _D (nM) ± 50 ^a	[Fe] _T μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
40	5,0	0	185 ± 31 ^b	480 ± 33 ^b	
		1	289 ± 59	739 ± 75	
		2	364 ± 44	721 ± 67	1,64 ± 0,22
		3	431 ± 41	1002 ± 84	
		4	478 ± 24	1185 ± 357	
		5	533 ± 61	---	
40	6,8	0	39 ± 8	373 ± 131	
		1	34 ± 5	422 ± 57	
		2	22 ± 12	490 ± 210	1,55 ± 0,19
		3	27 ± 12	725 ± 247	
		4	31 ± 11	375 ± 157	
		5	41 ± 14	760 ± 45	

CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	5,0	0	150	531	
		1	117	633	
		2	155	487	1,57 ±0,17
		3	159	1430	
		4	169	530	
		5	169	539	
X	6,8	0	28	257	
		1	47	268	
		2	33	734	1,62 ±0,16
		3	42	531	
		4	47	736	
		5	28	376	

X : non applicable a: s'il n'y a pas d'erreur indiquée b: écart-type d'un triplicata

-- : non dosé

NOTE: Journée ensoleillée (partiellement nuageuse). Quantité de photons reçue par unité de surface entre 300 et 400 nm durant la première heure de l'expérience (Q_p) = 1468 mE/m².

Tableau A.III. Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 22 juillet 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	[Fe(II)] (nM) ± 25 ^a	[Fe] _D (nM) ± 25 ^a	[Fe] _T μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
CONTENANT EN QUARTZ					
40	4,0	0	68 ± 10 ^b	569 ± 28 ^b	
		1	404 ± 11	826 ± 43	
		2	565 ± 21	1043 ± 84	2,42 ± 0,17
		3	653 ± 14	1026 ± 61	
		4	757 ± 12	1278 ± 44	
CONTENANT EN VERRE					
40	4,0	0	58 ± 3	581 ± 5	
		1	397 ± 38	854 ± 30	
		2	539 ± 44	921 ± 87	2,53 ± 0,26
		3	603 ± 37	961 ± 5	
		4	693 ± 33	1091 ± 15	
CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	4,0	0	58	674	
		1	397	539	
		2	539	747	2,61 ± 0,21
		3	603	561	
		4	693	653	

X: non applicable a: s'il n'y a pas d'erreur indiquée b: écart-type d'un triplicata

NOTE: Journée ensoleillée, partiellement nuageuse. $Q_p = 2180 \text{ mE/m}^2$.

Tableau A.IV. Valeurs mesurées pour $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe}]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 15 septembre 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	$[\text{Fe(II)}]$ (nM) ± 25	$[\text{Fe}]_D$ (nM) ± 50	$[\text{Fe}]_T$ μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
02	4,0	0	148	280	
		1	542	577	
		2	680	750	1,64 $\pm 0,26$
		3	710	822	
		4	764	---	
40	4,0	0	143	292	
		1	290	487	
		2	359	581	1,74 $\pm 0,37$
		3	380	613	
		4	434	---	
75	4,0	0	123		
		1	212		
		2	226	416 ± 27	1,63 $\pm 0,36$
		3	227		
		4	242		

100	4,0	0	138	315	
		1	226	388	
		2	241	445	1,67 ±0,18
		3	251	568	
		4	261	---	
150	4,0	0	148	385	
		1	217	391	
		2	236	502	1,50 ±0,11
		3	246	487	
		4	247	---	
CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	4,0	0	108	344	
		1	148	320	
		2	138	425	1,52 ±0,11
		3	178	690	
		4	212	406	

--- ≡ non dosé

X : non applicable

NOTE: Journée variable ! (nuageuse avec une percée de soleil d'une heure ainsi qu'une faible averse de pluie). $Q_p = 4312 ; 847 ; 184 ; 63,6$ et $9,1 \text{ mE/m}^2$ pour les profondeurs 2 ; 40 ; 75; 100 et 150 cm.

Tableau A.V. Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac St-Joseph lors de l'expérience du 20 septembre 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	[Fe(II)] (nM) ±25	[Fe] _D (nM) ± 50	[Fe] _T μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
20	4,0	0	74	253	
		1	334	456	
		2	468	603	1,50 ±0,16
		3	542	769	
		4	649	858	
20	5,5	0	32	234	
		1	134	---	
		2	167	---	1,51 ±0,10
		3	204	427	
		4	204	---	
20	6,0	0	28	210	
		1	60	278	
		2	111	533	1,51 ±0,08
		3	65	379	
		4	56	322	

20	6,4	0	25	213	
		1	56	250	
		2	56	322	1,55 ±0,13
		3	56	812	
		4	46	372	
20	6,8	0	< 25	265	
		1	37	380	
		2	32	254	1,46 ±0,06
		3	28	626	
		4	< 25	349	
CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	6,8	0	79	---	
		1	51	447	
		2	56	425	1,63 ±0,08
		3	37	252	
		4	42	329	

--- = non dosé

X: non applicable.

NOTE: Journée ensoleillée la première moitié et nuageuse pour les 2 dernières heures.

$Q_p = 1848 \text{ mE/m}^2$.

Tableau A.VI. Valeurs mesurées pour $[\text{Fe(II)}]$, $[\text{Fe}]_D$ et $[\text{Fe}]_T$ au lac St-Joseph lors de l'expérience du 30 septembre 1992.

prof. (cm)	pH	t (h)	$[\text{Fe(II)}]$ (nM) ± 25	$[\text{Fe}]_D$ (nM) ± 50	$[\text{Fe}]_T$ μM (moyenne)
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
20	4,0	0	67		
		A	476	---	---
		B	761		
20	4,4	0	9		
		A	323	---	---
		B	533		
20	4,8	0	67		
		A	262	---	---
		B	419		
20	5,2	0	5		
		A	138	---	---
		B	276		

20	5,9	0	< 25		
		A	81	---	---
		B	90		
CONSERVÉE À LA NOIRCEUR					
X	4,0	0	81		
		A	124	---	---
		B	110		
X	5,9	0	33		
		A	62	---	---
		B	71		

--- ≡ non dosé

X : non applicable.

NOTE: Dû à des conditions climatiques très difficiles, les temps d'échantillonnage sont inconnus (et différents d'une heure d'intervalle) ainsi que les intensités lumineuses.

ANNEXE B**Tableau B.I. Valeurs mesurées pour [Fe(II)], [Fe]_D et [Fe]_T au lac Charlopin lors de l'expérience du 1 septembre 1992.**

pH	prof. (cm)	t (h)	[Fe(II)] (nM) ± 25	[Fe] _D (μM) <i>(moyenne)</i>	[Fe] _T (μM) <i>(moyenne)</i>
EXPOSÉE À LA LUMIÈRE SOLAIRE					
4,0	5	0	75		
		1	2172		
		2	2542	9,8 ± 1,1	13,5 ± 1,1
		3	3096		
		4	3605		
	20	0	112		
		1	780		
		2	832	10,5 ± 0,5	13,6 ± 0,3
		3	1109		
		4	1294		
	40	0	112		
		1	145		
		2	149	9,9 ± 0,7	13,2 ± 0,4
		3	145		
		4	117		
4,5	5	0	154		
		1	1664		
		2	2126	9,9 ± 0,4	13,0 ± 0,5
		3	2478		
		4	2866		

4,5	20	0	140		
		1	640		
		2	757	10,1 ±0,6	13,0 ±0,5
		3	878		
		4	1017		

CONSERVÉE À LA NOIRCEUR

4,0	X	0	159		
		1	51		
		2	121	10,7 ±1,0	13,2 ±0,8
		3	308		
		4	607		

4,5	X	0	154		
		1	187		
		2	51	10,4 ±1,1	13,6 ±0,5
		3	< 25		
		4	< 25		

X : non applicable

NOTE: Journée nuageuse. $Q_p = 378$; 9,1 et < 0,5 mE/m² pour les profondeurs 5 ; 20 et 40 cm.

