

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Thèse de maîtrise

présentée à

l'Institut National de la Recherche Scientifique

INRS-eau

par

Pierre Lecomte

**"Etude de sorption du cuivre sur des oxyhydroxydes de fer
synthétiques et diagénétiques"**

Août 1993

RÉSUMÉ

Les oxyhydroxydes de fer diagénétiques ont été identifiés comme substrats importants pour expliquer le comportement de sorption du Cu dans les sédiments en milieu lacustre. La présence de plusieurs oxyhydroxydes de fer tels la ferrihydrite, la lépidocrocite et la goethite a été observée en milieu naturel.

Quelques études de sorption du Cu ont déjà été effectuées au laboratoire sur de courtes périodes de temps avec les oxyhydroxydes de fer synthétiques de goethite et de ferrihydrite. Le modèle de complexation de surface (MCS) a été utilisé pour représenter adéquatement les données expérimentales obtenues.

Le choix des substrats ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour ces expériences au laboratoire ne correspondent pas nécessairement aux conditions qui prévalent en milieu naturel. A cet égard, la force ionique des solutés, le pH et les temps de contact entre le métal et l'oxyhydroxyde de fer sont des éléments importants à considérer.

De manière à discuter l'utilisation des données actuellement disponibles au milieu naturel, il nous est apparu important d'étudier le comportement de sorption du Cu sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques pour un ensemble de conditions se rapprochant de celles observées dans le milieu.

Du point de vue expérimental, l'exclusion du gaz carbonique contenu dans les milieux réactionnels s'avère indispensable pour maintenir constant le pH de ceux-ci sur des périodes de temps relativement longues (jours). Pour remplir cette condition, il est nécessaire de travailler sous atmosphère d'azote dans une enceinte fermée.

Les expériences de cinétique de sorption entre le cuivre et les différents oxyhydroxydes de fer étudiés démontrent que le % de sorption observé est fonction du pH et du temps d'équilibration. Aux faibles valeurs de pH (4.0), les temps d'équilibration estimés se situent entre 3 jours (ferrihydrite) et 32 jours (goethite). Pour un pH plus élevé (pH 6.5), seulement quelques heures d'équilibration sont nécessaires.

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés pour réaliser les expériences de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer. Etant donné les grandes quantités d'oxyhydroxydes de fer disponibles, l'approche simultanée (batch) a été utilisée pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques. Une approche séquentielle a été utilisée pour les oxyhydroxydes de fer diagénétiques étant donnée les faibles quantités récoltées en milieu naturel.

Les résultats de l'expérience de sorption sur la ferrihydrite obtenus pour un temps de contact faible (4 heures) et un temps de contact élevé (72 heures) permettent d'observer une augmentation assez importante de la valeur de la constante intrinsèque de

sorption du Cu (K_{Cu}^{int}) de $10^{2.33}$ à $10^{2.83}$.

Le comportement de sorption du Cu pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques de lépidocrocite, de ferrihydrite et de goethite, représenté à l'aide du MCS, nous a permis d'observer qu'en utilisant un rapport $[Cu]/[Fe]$ de 10^{-3} , la séquence d'affinité pour le Cu est de lépidocrocite > ferrihydrite > goethite.

Nous avons finalement utilisé ces résultats pour prédire le comportement de sorption d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques obtenus *in situ* et au laboratoire. Le comportement de sorption prédit par les oxyhydroxydes de fer synthétiques de lépidocrocite et de ferrihydrite représente assez bien les résultats observés sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques récoltés sur des collecteurs de Téflon®. Aux valeurs correspondant à une sorption de plus de 80 % (\approx pH 5-6.5), la complexation du cuivre par des ligands organiques dissous pourrait expliquer la différence observée entre les résultats de sorption prédits par le MCS et ceux obtenus lors des expériences.

REMERCIEMENTS

Je tiens à souligner tout particulièrement le soutien, les conseils judicieux et les encouragements dont André Tessier a su me faire profiter tout au long de cette recherche. Ils ont été pour moi la source la plus précieuse de motivation.

Je tiens aussi à souligner l'aide apportée par D. Fortin pour la recherche d'informations sur les synthèses des oxyhydroxydes de fer et à remercier L. Rancourt pour son support technique lors de l'utilisation du matériel informatique.

J'aimerais aussi remercier sincèrement M. P.G.C. Campbell et M. N. Belzile pour leurs judicieux commentaires durant la phase finale de rédaction.

En dernier lieu, je remercie le Fonds FCAR pour la bourse d'étude qui m'a été octroyée.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Modèles basés sur la sorption.....	6
1.2 Objectifs.....	13
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	15
2.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer.....	17
2.2 Récolte des oxyhydroxydes de fer diagénétiques.....	19
2.3 Maintien du pH constant.....	24
2.4 Technique de séparation des échantillons.....	26
2.5 Vérification des contaminations et pertes.....	26
2.6 Détermination des temps d'équilibration.....	28
2.7 Protocoles adoptés pour les expériences de sorption....	31
2.7.1 Étude de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques.....	32
2.7.2 Étude de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques.....	35
2.8 Mesures.....	38
2.8.1 Mesure du cuivre.....	38
2.8.2 Mesure du fer.....	38
2.8.3 Mesure du pH.....	38
2.8.4 Modélisation.....	39

	<u>Page</u>
3. RÉSULTATS.....	40
3.1 Cinétique de sorption et mesure du temps d'équilibration.....	41
3.2 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer en fonction du pH.....	49
4. DISCUSSION.....	57
4.1 Comparaison des résultats de sorption du cuivre pour la ferrihydrite avec ceux de la littérature.....	61
4.2 Influence du temps d'équilibration sur la sorption.....	62
4.3 Influence du la forme cristalline de l'oxyhydroxyde de fer sur la sorption.....	66
4.4 Modélisation du comportement de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques.....	72
5. CONCLUSION.....	79
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 2.1 Profil de Fe(II) dissous à l'interface eau-sédiment à un pH de 4.8 pour le Lac Clearwater (Sudbury)....	20
Figure 2.2 Stabilité du pH des témoins lors des expériences de sorption avec la ferrihydrite (∇), la lépidocrocite (\square), la goethite (\circ), les oxyhydroxydes de fer diagenétiques (Δ). Ces témoins comprenaient l'oxyhydroxyde de fer en suspension dans l'électrolyte indifférent (NaNO_3 0.01N), c.-à-d. sans ajout de cuivre.....	27
Figure 2.3 Vérification de la sorption de cuivre par des électrodes combinées.....	29
Figure 3.1 Cinétique de sorption du cuivre sur la ferrihydrite à pH 5.21 (\square) et 7.36 (\circ).....	44
Figure 3.2 Cinétique de sorption du cuivre sur la lépidocrocite à pH 4.91 (\square) ; pH 6.28 (\circ) et pH 7.32 (\diamond).....	45
Figure 3.3 Cinétique de sorption du cuivre sur la goethite à pH 5.10 (\square) et 6.14 (\circ).....	46
Figure 3.4 Cinétique de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagenétique à pH 5.24 (\square).....	47
Figure 3.5 Temps d'équilibre de sorption du cuivre en fonction du pH pour les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagenétiques; ferrihydrite (Δ); lépidocrocite (\circ); goethite (∇); oxyhydroxyde de fer diagenétique (\square).....	48
Figure 4.1 Comparaison des résultats de sorption du cuivre sur la ferrihydrite avec ceux de la littérature...	63
Figure 4.2 Comparaison des résultats de sorption de Cu sur la ferrihydrite obtenus pour un temps d'équilibration de 4 heures (\square ; $K_{\text{Cu}}^{\text{int}} = 10^{2.33}; 1$) et de 72 heures (\circ ; $K_{\text{Cu}}^{\text{int}} = 10^{2.83}; 2$).....	65
Figure 4.3 Sorption de Cu sur la lépidocrocite. \square : valeurs mesurées; — courbe calculée avec $K_{\text{Cu}}^{\text{int}} = 10^{1.23}$	69
Figure 4.4 Sorption de Cu sur la goethite. \square : valeurs mesurées; — courbe calculée avec $K_{\text{Cu}}^{\text{int}} = 10^{0.84}$	70

Figure 4.5	Sorption du cuivre sur les différents oxyhydroxydes de fer. Les courbes ont été tracées pour des concentrations de Fe et de Cu de $10^{-3}M$ et $10^{-6}M$	71
Figure 4.6	Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques T1 (□). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).....	75
Figure 4.7	Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques T2 (□). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).....	76
Figure 4.8	Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques T3 (□). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).....	77
Figure 4.9	Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques S1 (□). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).....	78

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 1.1 Exemple de réactions de complexation de surface impliquées pour la sorption de H^+ et de Cu^{2+} à la surface d'un oxyhydroxyde de fer.....	7
Tableau 3.1 Concentrations de fer et de cuivre utilisées pour les expériences de cinétique de sorption.....	43
Tableau 3.2 Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de ferrihydrite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de $7.9 \times 10^{-7}M$	50
Tableau 3.3 Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de lépidocrocite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de $1.02 \times 10^{-6}M$	51
Tableau 3.4 Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de goethite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de $1.09 \times 10^{-6}M$	52
Tableau 3.5 Valeurs expérimentales pour l'expérience T1 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de $8.9 \times 10^{-7}M$	53
Tableau 3.6 Valeurs expérimentales pour l'expérience T2 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de $2.13 \times 10^{-6}M$	54
Tableau 3.7 Valeurs expérimentales pour l'expérience T3 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de $8.8 \times 10^{-7}M$	55
Tableau 3.8 Valeurs expérimentales pour l'expérience S1 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de $2.06 \times 10^{-6}M$	56

Tableau 4.1 Valeurs de surface spécifique (A), concentration de sites (N_s) et constantes d'acidité intrinsèques ($\log K^{int}$) utilisées pour le calcul de la sorption de Cu sur les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques avec la version couche diffuse du modèle de complexation de surface (MCS).....	60
---	----

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

L'étude de la géochimie des métaux traces présents dans l'environnement est importante car il a été démontré en plusieurs occasions qu'il existe une relation entre leur toxicité pour les organismes aquatiques et leurs formes en phase aqueuse ou particulaire (Luoma, 1983).

Depuis quelques décennies, les activités industrielles de même qu'une augmentation de l'altération chimique due aux pluies acides (chemical weathering) provoquent une augmentation des quantités de métaux traces introduits dans l'environnement aquatique (Tessier et al., 1985). Au Canada, plusieurs entreprises d'extraction et de raffinage de métaux participent activement à l'apport anthropique: Cu, Pb et Zn à Rouyn-Noranda, Cu à Chibougamau, Ni et Cu à Sudbury. Ces métaux peuvent se répartir dans plusieurs compartiments du milieu (ligands organiques et inorganiques dissous), association avec la matière particulaire organique et inorganique, ingestion par les organismes aquatiques; une fraction non-négligeable peut éventuellement se retrouver associée aux sédiments, notamment dans la zone superficielle oxique.

Plusieurs types de réactions contribuent à associer les métaux avec les composants des sédiments. D'une part, les métaux provenant de l'extérieur du système peuvent être captés par le

phytoplancton ou les oxyhydroxydes de Fe et Mn existants ou formés dans la colonne d'eau (Sigg et al., 1987; Sigg, 1985), ces particules se déposent par la suite lors de la sédimentation. D'autre part, le transport diffusif à travers les couches de sédiments permet aux métaux se trouvant déjà dans le système de réagir avec les composants susjacentes des sédiments. Plusieurs études montrent qu'en milieu oxique, l'eau est insaturée vis-à-vis des phases solides connues des métaux traces (Krauskopf, 1956; Schindler, 1967; Tessier et al., 1985); ce phénomène est observé tant dans la colonne d'eau que dans l'eau interstitielle des sédiments (Tessier et al., 1990).

La prise en charge des métaux par les composants des sédiments peut être réalisée par le biais de plusieurs réactions, notamment par la co-précipitation, la précipitation de surface, l'absorption ou l'adsorption. Le terme général "sorption" est utilisé pour englober l'ensemble de ces possibilités lorsqu'elles ne peuvent être distinguées autrement (Tessier et al., 1990; Honeyman et Santschi, 1988).

Le milieu naturel étant un système dynamique, la spéciation de même que la biodisponibilité des métaux peuvent être modifiées en fonction de changements physico-chimiques saisonniers (pH; Eh; force ionique (I); etc.) ou mécaniques (dragage) dans le milieu (Tessier et Campbell, 1987).

L'importance relative des différentes phases solides présentes dans le milieu peut avoir, elle aussi, un effet important sur la répartition des métaux. Comme les sédiments sont formés dans des conditions géochimiques différentes, l'abondance relative des différentes fractions organiques et inorganiques n'est pas toujours la même d'un milieu à un autre.

Plusieurs études montrent que les oxyhydroxydes de fer (Fe-ox) et de manganèse (Mn-ox) et la matière organique sont des phases importantes pour la fixation des métaux dans les sédiments oxiques. Par exemple, Lion et al. (1982) ont étudié la sorption de métaux traces sur des sédiments estuariens de la Baie de San Francisco. Ces études ont été effectuées avant et après avoir enlevé différents composants (oxyhydroxydes de Fe et Mn; matière organique) des sédiments, par des extractions sélectives. Leurs résultats montrent clairement l'importance des oxyhydroxydes de Fe et Mn pour la sorption de Pb et celle de la matière organique pour la sorption de Cd. Dans une autre étude, Luoma et Bryan (1981) ont aussi observé une relation entre le fer associé aux oxyhydroxydes de fer et plusieurs métaux (Ag, Cd, Co, Cu, Pb, Zn) pour des sédiments estuariens de l'ouest et du sud de l'Angleterre. Plus particulièrement, le Cu et l'Ag peuvent se trouver associés de façon importante à la matière organique et aux oxydes de Fe. Sigg et al. (1987) ont pour leur part étudié le comportement de métaux traces avec les particules qui sédimentent dans la colonne d'eau des lacs de Constance et

Zurich en Suisse. De bonnes associations ont été démontrées, entre autres, pour Cu et Zn avec le phytoplancton (corrélations avec le phosphore) et les phases solides d'oxydes de fer et manganèse.

La mesure précise des métaux associés à chacune des phases sédimentaires est souhaitable pour comprendre leur géochimie et pour prédire leur biodisponibilité; cependant, c'est une tâche difficile à réaliser pour le moment, étant donné la complexité et la variété de phases solides (carbonates, argiles, matière organique, oxydes de Fe et Mn) présentes dans les sédiments superficiels oxiques. Pour pallier à ces difficultés, des techniques d'extraction sélectives ont été développées (Tessier et al., 1979; Hoffman et Fletcher, 1979; Engler et al., 1977). Le principal défaut de ces méthodes est qu'elles déterminent une répartition des métaux qui est "opérationnelle"; en d'autres termes, la distribution des métaux obtenue dépend beaucoup des conditions expérimentales lors des extractions (ex: concentration et choix des solvants, température et temps d'extraction).

Une autre approche utilisée consiste à calculer la distribution des métaux traces entre les différents composants des sédiments (Oakley et al., 1981; Luoma et Davis, 1983). A l'instar des modèles d'équilibre qui permettent de calculer la distribution d'un métal entre différents ligands dissous, les chercheurs

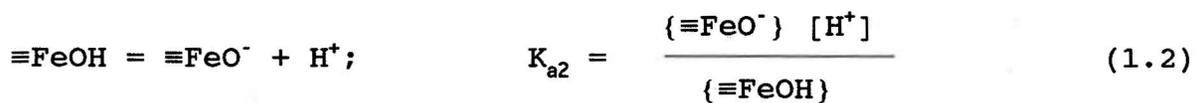
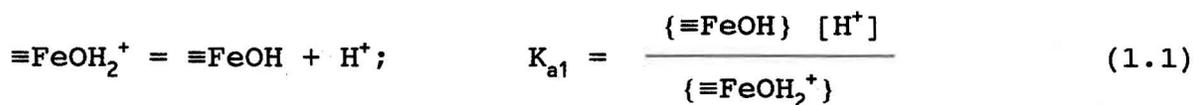
emploient ici des modèles d'équilibre d'adsorption compétitive basés sur des équations d'action et de bilan de masse. Ces modèles constituent une approche très intéressante, mais pour le moment leur application est difficile puisqu'on ne peut quantifier correctement les réactions des métaux avec les composants des sédiments naturels, comme nous le verrons plus loin.

1.1 Modèles basés sur la sorption

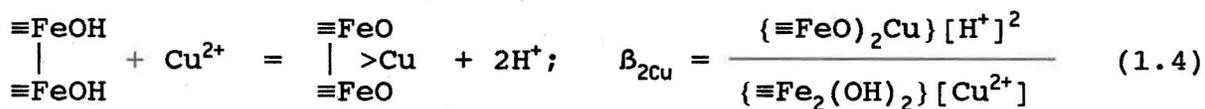
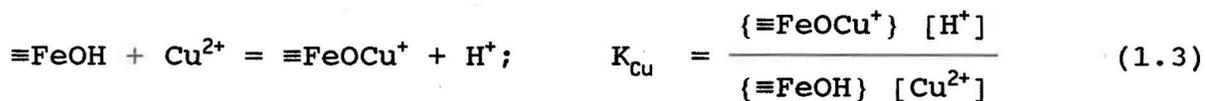
Le modèle de complexation de surface (Stumm et al., 1970; Schindler, 1981) est probablement celui qui permet de décrire le mieux la sorption d'un cation à la surface d'oxyhydroxydes de métaux. D'après ce modèle, en présence d'eau, la surface des (oxy)hydroxydes est couverte de groupements hydroxyls (-OH). Ceux-ci sont formés par l'hydrolyse de molécules d'eau chemisorbées. Ces groupements fonctionnels peuvent réagir avec des protons, des anions ou des cations pour former des complexes de surface. Dans un système simple *hydroxyde de métal-H₂O*, des réactions acide-base se produisent à la surface du solide. Dans le cas des métaux (acides de Lewis), il y aura compétition entre les cations métalliques et les ions H⁺ pour occuper les sites de coordination disponibles. Quelques exemples de ces réactions pour la sorption de Cu sur des oxyhydroxydes de fer sont donnés au tableau 1.1 .

Tableau 1.1: Exemple de réactions de complexation de surface impliquées pour la sorption de H⁺ et de Cu²⁺ à la surface d'un oxyhydroxyde de fer.

Réactions acide-base



Réactions d'adsorption d'un cation



modifié de Stumm et Morgan, 1981

Pour le modèle de complexation de surface, le changement d'énergie libre de sorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) est séparé en deux termes: un terme chimique ($\Delta G^\circ_{\text{int}}$) qui tient compte de la formation d'un lien chimique entre l'espèce sorbée et le site de surface, et un terme électrostatique ($\Delta G^\circ_{\text{coul}}$) qui tient compte de l'interaction entre les charges qui se sont développées à la surface de l'oxyhydroxyde et les ions en solution. On a donc:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta G^\circ_{\text{int}} + \Delta G^\circ_{\text{coul}} \quad (1.5)$$

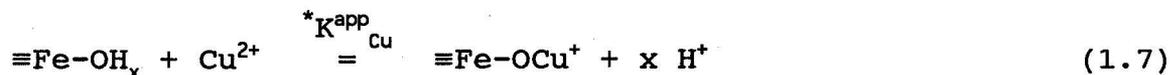
et les constantes d'équilibre ont la forme:

$$K^{\text{app}} = K^{\text{int}} \cdot \text{terme électrostatique} \quad (1.6)$$

Différentes versions du modèle existent (Schindler et al., 1976; Dzombak et Morel, 1990; Benjamin et Leckie, 1981a). Elles diffèrent dans le poids relatif accordé aux termes chimique et électrostatique dans l'énergie libre de sorption. En général, toutes les versions du modèle expliquent bien les résultats obtenus en laboratoire dans diverses conditions de pH, de force ionique, de concentration de métal ou de solide (Westall et Hohl, 1980).

Comme il est difficile, dans la réalité, de tenir compte de toutes les réactions possibles de sorption (voir tableau 1.1), quelques auteurs ont adopté des réactions globales pour décrire la sorption d'un cation sur les oxyhydroxydes métalliques naturels (Johnson, 1986; Tessier et al., 1985). Selon cette

approche la sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer peut être décrite de la façon suivante:



$$*K_{\text{Cu}}^{\text{app}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-OCu}^+\} [\text{H}^+]^x}{\{\equiv\text{Fe-OH}_x\} [\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.8)$$

où x est le nombre apparent de protons impliqués dans la réaction; $\equiv\text{Fe-OH}_x$ représente un site libre de sorption sur l'oxyhydroxyde de fer; $\equiv\text{Fe-OCu}^+$ représente un site de sorption occupé par le Cu; $*K_{\text{Cu}}^{\text{app}}$ est une constante de sorption globale apparente (elle a le caractère d'une constante conditionnelle). Dans la notation utilisée ci-dessus et dans le reste du texte, "=" représente un site, {} et [] sont utilisés respectivement pour les concentrations dans les phases solides (mole/g) et dans la solution (mole/l).

Si on considère que la concentration de sites occupés représente une faible proportion des sites totaux, on écrit:

$$\{\equiv\text{Fe-OH}_x\} \approx \{\equiv\text{Fe-O}^-\}_T \quad (1.9)$$

où $\{\equiv\text{Fe-O}^-\}_T$ est la concentration de sites totaux. On peut alors écrire:

$$\{\equiv\text{Fe-OH}_x\} = N_{\text{Fe}} \cdot \{\text{Fe-ox}\} \quad (1.10)$$

où $\{\text{Fe-ox}\}$ est la concentration d'oxyhydroxyde de fer et N_{Fe} est la concentration de sites de sorption par unité de poids d'oxyhydroxyde de fer. Si on suppose que chaque Cu sorbé n'occupe qu'un site, alors:

$$\{\equiv\text{Fe-OCu}^+\} = \{\text{Fe-Cu}\} \quad (1.11)$$

où $\{\text{Fe-Cu}\}$ est la concentration de cuivre associé aux oxyhydroxydes de fer. En substituant les équations (1.9) à (1.11) dans (1.8) on obtient:

$$K_{\text{Cu}}^{\text{app}} = \frac{N_{\text{Fe}} \cdot {}^*K_{\text{Cu}}^{\text{app}}}{[\text{H}^+]^x} = \frac{\{\text{Fe-Cu}\}}{\{\text{Fe-ox}\} [\text{Cu}^{2+}]} \quad (1.12)$$

où $K_{\text{Cu}}^{\text{app}}$ est une constante apparente conditionnelle de sorption qui est fonction du pH.

Les termes de droite dans l'équation (1.12) ont été estimés par des mesures *in situ* (Johnson, 1986; Tessier, 1992) ou dans des expériences de sorption en laboratoire avec des sédiments (Alfaro, 1993). Les résultats obtenus par cette approche montrent des droites de log K en fonction de pH pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn, tel qu'attendu d'équations de la forme de (1.12). A un pH donné, la séquence des K_M est celle attendue pour la sorption de ces métaux sur des oxyhydroxydes de fer ($\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} \approx \text{Ni}$); c'est également la séquence observée pour l'hydrolyse de ces métaux (Tessier, 1992).

Les valeurs absolues des constantes globales apparentes de sorption mesurées *in situ* présentent des différences avec les valeurs des constantes globales apparentes de sorption obtenues en laboratoire sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques (Tessier, 1992). Les conditions expérimentales (I, M/Fe, température, temps de sorption), de même que la nature des solides utilisés en laboratoire et les méthodes analytiques employées, doivent être étudiées de manière à mieux identifier les raisons qui expliquent ces différences.

Pour un métal donné, on devrait en principe pouvoir écrire un ensemble de réactions comme celles du tableau 1.1 pour chacun des composants des sédiments possédant des groupements fonctionnels (-OH, -COOH et autres) susceptibles de réagir avec les ions H^+ ou les cations métalliques. A partir des expressions des K^{int} , des concentrations de sites (N_s), des surfaces spécifiques (A) de chacun des composants, et des équations de bilan de masse et de charge appropriées, il serait alors possible de calculer la répartition d'un métal entre les différentes phases des sédiments. En pratique, on ne peut pour le moment tenir compte de façon détaillée de toutes ces réactions pour plusieurs raisons: i) on connaît mal les réactions de sorption (s'agit-il d'adsorption ou de co-précipitation, de précipitation de surface, d'absorption, ou d'un ensemble de ces réactions); ii) on connaît mal les composants responsables de la sorption (les oxyhydroxydes de fer

existent sous plusieurs formes, dont les propriétés de surface sont variables; il en est de même pour la matière organique);
iii) on ne connaît pas les densités de sites, les surfaces spécifiques et les K^{int} de la plupart de ces composants. Pour des fins de modélisation environnementale, il existe donc un besoin réel de mesurer les constantes de sorption des différents substrats composant les sédiments.

1.2 Objectifs

Les objectifs du présent projet sont de:

1. déterminer des constantes apparentes de sorption du cuivre sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques pour un ensemble de conditions expérimentales se rapprochant du milieu naturel.
2. De comparer les valeurs de ces constantes entre elles et avec celles de la littérature.

Le métal choisi (Cu) se retrouve en concentration relativement élevée dans plusieurs lacs des régions minières de Rouyn-Noranda et Sudbury. Ce métal présente aussi une toxicité pour plusieurs organismes aquatiques (Borgmann et Charlton (1984), Laurén et McDonald (1986), Cusimaro et Brakke (1986)). Par exemple, le cuivre contribuerait à un déséquilibre du niveau de sodium corporel échangeable chez *Salmo Gairdneri* (Laurén et McDonald (1986)). A faible concentration (25-100 µg/L), la forte affinité du cuivre pour les groupes -SH présents sur les branchies aurait pour conséquence de bloquer le mécanisme enzymatique d'assimilation de Na⁺ par l'organisme. A concentration plus élevée (100-400 µg/L), le remplacement possible du Ca²⁺ sur les tissus paracellulaires par Cu²⁺ favoriserait plutôt l'efflux du Na⁺ corporel. Une perte de l'ordre de 50% du Na⁺ entraînant le

décès des spécimens juvéniles.

Pour cette étude, trois formes d'(oxy)hydroxydes de fer ont été retenues comme substrats synthétiques. Il s'agissait d'une forme d'(oxy)hydroxyde de fer amorphe (la ferrihydrite 2 lignes), de la goethite (α -FeOOH) et de la lépidocrocite (γ -FeOOH). Du point de vue thermodynamique, la goethite est la forme solide la plus stable. La lépidocrocite, bien qu'étant une espèce métastable, peut se former sous certaines conditions en milieu naturel (Schwertmann et Taylor, 1979). La ferrihydrite (2 lignes) est habituellement un précurseur des phase solides plus stables (Schwertmann et Cornell, 1991).

Ces trois solides ont été utilisés comme substrats pour des travaux portant sur la sorption de métaux traces (Balistrieri et Murray, 1983; Benjamin et Leckie, 1981a,b; Davis et al. 1978b; Okazaki et al., 1986) et leur présence a été rapportée en milieu naturel (Schwertmann et Cornell, 1991). Toutefois, la ferrihydrite et la goethite demeurent les formes le plus souvent utilisées pour les expériences de sorption en laboratoire.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Nous avons cherché à mesurer au laboratoire la sorption du Cu sur des oxyhydroxydes de fer diagénétiques obtenus en milieu lacustre et, pour fins de comparaison, sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques. Dans cette section nous décrivons d'abord comment a été effectuée la préparation des oxyhydroxydes de fer synthétiques et comment ont été obtenus les oxyhydroxydes de fer diagénétiques. Vient ensuite une description des moyens développés pour résoudre la principale difficulté rencontrée lors du travail en laboratoire: difficulté de maintien d'un pH constant durant les expériences de sorption pour une période de temps relativement longue. Les expériences réalisées pour déterminer les contaminations et adsorptions sur le matériel de même que le temps nécessaire pour l'équilibration suivent. Finalement, nous décrivons le protocole expérimental adopté pour les expériences de sorption impliquant les oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques et les méthodes d'analyse utilisées.

Les calculs thermodynamiques indiquent que la dissolution des oxyhydroxydes de fer et la précipitation de l'hydroxyde de cuivre devraient être négligeables pour les conditions expérimentales utilisées lors des expériences ($4.0 < \text{pH} < 6.5$; $[\text{Cu}] 10^{-6}\text{M}$; $[\text{Fe}] 10^{-3}\text{M}$).

2.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer

Pour l'expérimentation, les trois solides synthétiques utilisés ont été fabriqués selon les méthodes décrites ci-dessous:

Pour la ferrihydrite (2 lignes), une solution de NaOH 0.1M était ajoutée goutte à goutte à une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 10^{-3}M jusqu'à pH 7.0; la force ionique finale était alors de 0.01N après addition des réactifs (Benjamin, 1978). La précipitation était effectuée sous atmosphère d'azote en utilisant des solutions préalablement dégazées. Lors de la précipitation, l'agitation de la solution était effectuée au moyen d'une barre magnétique. Le solide formé était par la suite vieilli pendant 3 heures à $\text{pH } 7.0 \pm 0.1$ en ajoutant NaOH 0.05N au besoin. Durant la quatrième heure, des échantillons de 100 mL de la suspension-mère étaient transférés dans des contenants de Téflon® et le pH de chacun était ajusté pour l'expérience de sorption.

La lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) était synthétisée par oxydation d'une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1M contenant NaHCO_3 0.02M. Durant l'oxydation (par O_2), le pH était maintenu à 6.0 ± 0.1 par addition de NaOH 1.0N. Le précipité noir-bleu formé au lieu de contact des solutions devenait orangé par la suite. On laissait ensuite vieillir la suspension au moins six jours avant utilisation (Crosby *et al.*, 1983).

La goethite (α -FeOOH) était préparée en utilisant une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.15M à laquelle était ajoutée rapidement une solution de KOH 2.5N. Le précipité rouge-brun était ensuite chauffé à l'étuve pendant 24 heures à 60°C (Atkinson et al., 1967).

Les solides de lépidocrocite et de goethite ont été lavés et centrifugés (12 à 20 minutes à 675 g) plusieurs fois avec une solution de NaNO_3 0.01M. Les lavages étaient poursuivis jusqu'à ce que la conductivité des solutions devienne égale à celle d'un témoin de NaNO_3 0.01M. Les suspensions étaient finalement conservées dans l'eau déminéralisée. Le poids sec de chaque suspension était déterminé pour estimer le volume de suspension-mère à utiliser pour les expériences de sorption.

Des mesures en diffraction-X à l'aide d'une caméra Gandolfi (modèle D1100 GC) ont montré la présence des solides désirés (Fortin et al., 1993). Il n'est cependant pas possible de mesurer avec précision le degré de pureté de ces substrats puisqu'aucun étalonnage systématique n'a été réalisé sur les échantillons.

Des échantillons de plusieurs solides synthétisés à différentes périodes durant ce travail ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique (JEOL 1200 Ex11 TEMSCAN). Ces analyses nous ont permis d'observer des différences importantes dans les

caractéristiques structurales des trois formes d'oxyhydroxydes de fer utilisés.

Les échantillons de lépidocrocite sont composés de particules d'environ 60 ± 35 nm de longueur. Aucune différence significative n'est observable entre des échantillons âgés d'une ou de trois semaines. La goethite se présente sous forme d'aiguilles. La longueur moyenne de celles-ci est de 180 ± 70 nm. Trois échantillons de goethite provenant de synthèses échelonnées sur 8 mois ont été analysés; aucun changement de structure n'était observable. La ferrihydrite se présente sous forme granulaire non-ordonnée; la présence d'aiguilles (60 ± 20 nm) peut être notée sur un solide âgé de quelques jours. A l'exception de quelques aiguilles dispersées, il n'existe aucune ressemblance visible entre ce solide et les échantillons de goethite analysés. Ces observations sont semblables à celles rapportées par Fortin et al. (1993).

2.2 Récolte des oxyhydroxydes de fer diagénétiques

La figure 2.1 montre un profil typique de fer dissous obtenu par dialyse *in situ* des sédiments lacustres (Tessier et al., 1990). Dans des milieux suffisamment réducteurs, comme on en rencontre à certaines profondeurs dans les sédiments, les oxyhydroxydes de Fe(III) sont réduits et relarguent en solution du Fe(II). La

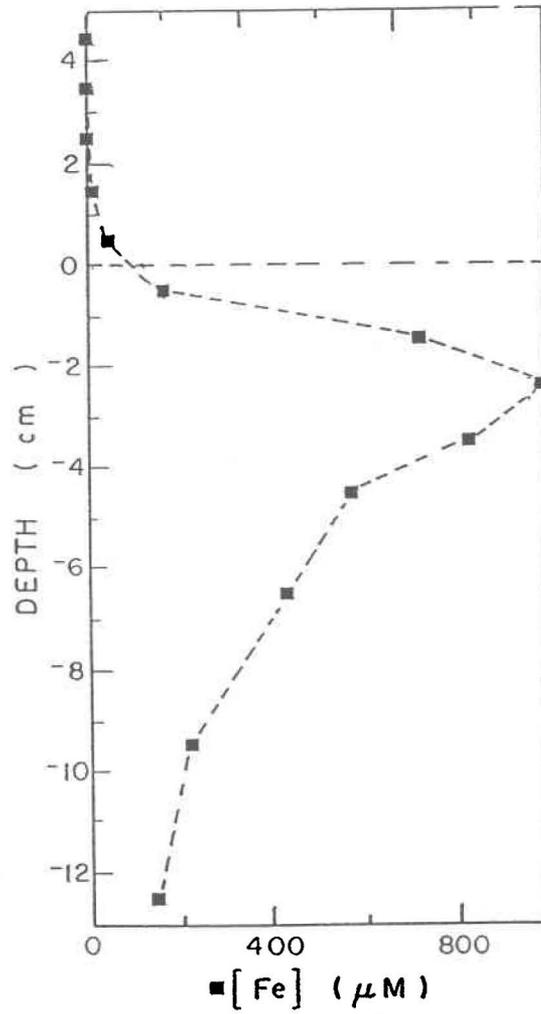


Figure 2.1 Profil de Fe(II) dissous à l'interface eau-sédiment à un pH de 4.8 pour le Lac Clearwater (Sudbury). (modifié de Tessier *et al.*, 1990)

source de Fe(II) est indiquée sur la figure 2.1 par le pic de Fe dissous (-2.5 cm). D'après le profil, une partie du Fe(II) diffuse vers le haut où il est oxydé près de l'interface eau-sédiment; par hydrolyse, il forme des oxyhydroxydes de Fe(III) diagenétiques. Belzile et al. (1989) ont montré que ces oxyhydroxydes de fer se déposent sur différents matériaux (dont le Téflon®) insérés dans les sédiments. Nous avons utilisé cette technique pour récolter des oxyhydroxydes de fer diagenétiques dans le but de les utiliser pour des expériences de sorption du cuivre (voir la section 3.2).

Des études effectuées précédemment dans différents lacs (Tessier et al., 1990) ont démontré un certain étalement des valeurs mesurées pour les K_{Cu}^{app} obtenues avec l'équation (1.12). Ils ont utilisé une méthode d'extractions sélectives pour obtenir les termes {Fe-Cu} et {Fe-ox}. Nous avons cherché à vérifier si des oxyhydroxydes de fer formés, dans des sédiments dont l'environnement géochimique était différent, avait un effet sur la valeur des constantes de sorption mesurées *in situ*. Pour ce faire, des oxyhydroxydes de fer diagenétiques de 2 lacs provenant de régions différentes du Bouclier Canadien ont été utilisés.

Le lac Tantaré (pH 5.6), situé à 40 km au nord de Québec, se retrouve sur le Bouclier Canadien à l'intérieur d'une réserve écologique peu affectée par les activités humaines. Des feuilles

de Téflon® (7.5cm x 15cm x 2mm) ont été insérées verticalement dans les sédiments du lac en début d'été. Les collecteurs ont finalement été récupérés après un temps de séjour de 3 mois (échantillons T1 et T2) ou de 12 mois (échantillon T3). Lors du prélèvement, les plaquettes étaient délicatement rincées avec l'eau du lac et conservées à 4°C dans celle-ci jusqu'au moment des expériences de sorption.

Le lac Silver (pH 4.0) situé dans la ville de Sudbury fait partie d'une région minière où les contaminations en métaux traces sont importantes. Les oxyhydroxydes de fer diagénétiques (échantillon S1) utilisés pour l'expérimentation du lac Silver ont pour leur part été obtenus en insérant pendant 20 mois des collecteurs de Téflon® dans des sédiments de ce lac ramenés lors d'un échantillonnage antérieur. Les sédiments ont été entreposés dans un bac expérimental (3.5 L) sous une couche d'eau de 8 cm. Une circulation d'air a été maintenue en permanence dans l'eau durant toute la période de formation des oxyhydroxydes de fer diagénétiques.

Lors de l'expérience de cinétique portant sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques, nous avons utilisé du matériel formé au laboratoire dans un bac expérimental (3000 L) contenant le sédiment du Lac Clearwater (région de Sudbury). Une couche d'eau de 15 cm a été maintenue constante au-dessus du sédiment durant la formation des oxyhydroxydes de fer.

Les oxyhydroxydes de fer diagénétiques récoltés sur les collecteurs de Téflon® forment une bande brun-orange non-uniforme d'environ 0.5 cm de largeur et de 5-20 μm d'épaisseur (Fortin et al., 1993). Le poids de matériel riche en fer recueilli est de l'ordre de moins de 1 mg par collecteur de Téflon®. Il est à noter que les solides récupérés sont jeunes et qu'ils ne représentent pas nécessairement toute la variété des oxyhydroxydes de fer du milieu naturel (Fortin et al., 1993).

2.3 Maintien du pH constant

La plus grande difficulté rencontrée au cours des expériences a été de maintenir constant le pH des milieux réactionnels pour des périodes de temps relativement longues (jours). Les milieux réactionnels sont en effet peu tamponnés et de faibles variations dans leur concentration de CO_2 dissous peuvent entraîner des changements de pH importants.

Des expériences préliminaires de mesure du pH dans des solutions ne contenant qu'un électrolyte (NaClO_4 0.1M, NaNO_3 0.1M) ont démontré que le pH ne peut être maintenu constant dans des ballons de verre, même si un courant d'azote circule de façon continue dans la solution.

Le gaz carbonique peut se trouver dissous dans tous les milieux utilisés lors des expériences (suspensions-mères de solides, électrolyte de support, étalon de Cu, acide ou base pour l'ajustement du pH). Pour des raisons pratiques, nous avons finalement trouvé qu'il était indispensable de travailler dans une boîte à gants purgée à l'azote pour minimiser l'introduction de CO_2 dans les milieux réactionnels; de plus, l'enceinte permet de conserver après dégazage toutes les solutions nécessaires. Pour faciliter les manipulations, un sas d'entrée (Atmosac, Fisher) a été fixé sur une ouverture de la boîte à gants (Manostat). Cet ajout crée une zone tampon entre l'air ambiant

et la zone de travail lors du transfert des échantillons ou des solutions. Le niveau de CO_2 mesuré à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Perkin Elmer, modèle Sigma 300) devient non mesurable après une purge de 45 minutes de l'enceinte de travail; la même observation a été effectuée en mesurant le niveau d' O_2 à l'aide d'une méthode chimique (appareil Baccarah[®] Fyrite gas analyser). Trois purges sont nécessaires pour le sac servant de sas d'entrée.

Par mesure de prévention supplémentaire lors des expériences dans la boîte à gants, les milieux réactionnels ou les témoins sont purgés périodiquement de façon individuelle avec de l'azote au moyen d'un tube en Téflon[®]. Après un barbottage initial à l'azote (20-30 minutes) lors de la préparation des milieux, un bullage de 45 minutes à tous les 3 jours est suffisant pour conserver constant le pH des milieux réactionnels durant toute l'expérience. Pour les conditions utilisées (pH 4.5-7.5), le pH des témoins reste en général stable à ± 0.2 unité pour la durée des expériences. La figure 2.2 nous présente les résultats observés lors des mesures de pH des témoins pour quelques expériences de sorption.

Pour diminuer la perte d'eau par évaporation dans les milieux réactionnels, une trappe contenant de l'eau déminéralisée ainsi qu'un filtre de laine de verre étaient placés à la sortie de la bombonne d'azote pour saturer le gaz en humidité.

2.4 Technique de séparation des échantillons

Durant les expériences, des mesures de cuivre étaient effectuées sur des aliquotes prélevées dans les milieux réactionnels. La centrifugation a été retenue comme méthode de séparation entre les solides et la solution. Toutes les centrifugations ont été effectuées en utilisant une centrifugeuse Sorvall Superspeed RC2-B. La séparation sur membranes Millipore de $0.45 \mu\text{m}$ a été écartée car les solides de goethite et de lépidocrocite les obstruaient rapidement lors de la filtration.

Pour minimiser les risques de perte de cuivre par adsorption sur les parois, les aliquotes prélevées (3 X 1.5 mL) étaient transférées dans des contenants de Téflon[®] de 7 mL pour la centrifugation (30 minutes à 2900 g). Pour chaque aliquote, un échantillon de 0.5 mL était prélevé dans le liquide surnageant du côté opposé au culot, acidifié avec 10 μL HCl Aristar (HCl 0.2N) et conservé à 4°C jusqu'à l'analyse.

2.5 Vérification des contaminations et pertes

Des mesures ont été effectuées pour vérifier si le matériel utilisé pouvait adsorber ou contaminer en Cu; elles ont été réalisées dans des conditions similaires aux conditions expérimentales utilisées pour l'expérience de sorption sur la ferrihydrite décrite à la section 2.7. Une aliquote provenant

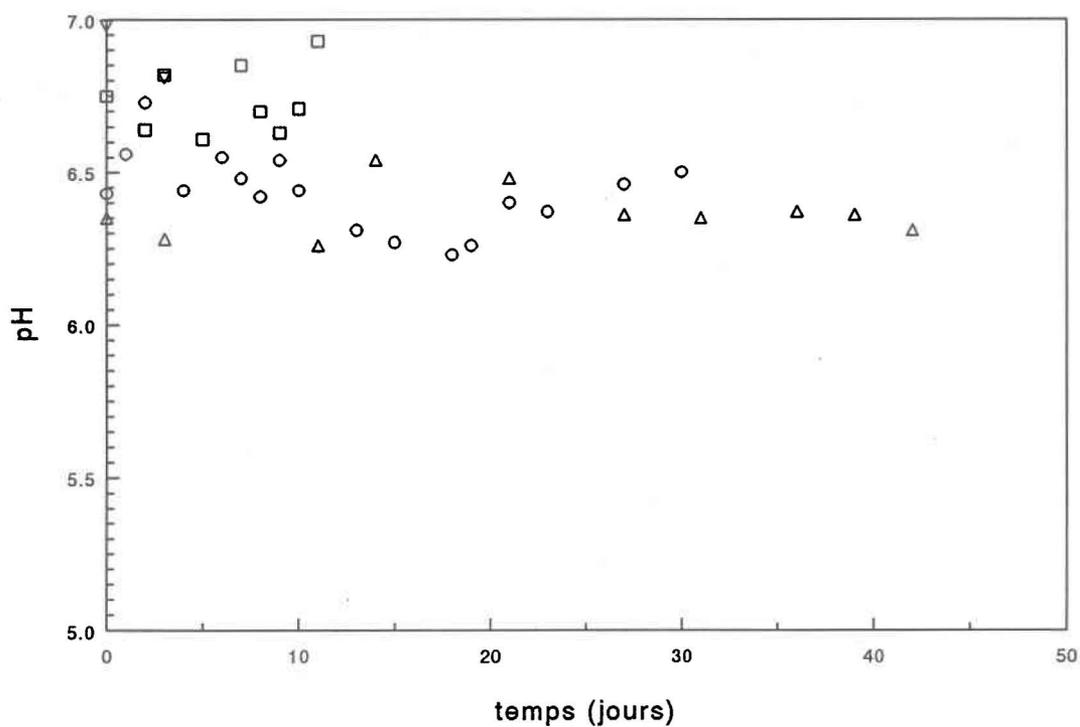


Figure 2.2 Stabilité du pH de témoins lors des expériences de sorption avec la ferrihydrite (▽), la lépidocrocite (□), la goethite (○), les oxyhydroxydes de fer diagenétiques (△). Ces témoins comprenaient l'oxyhydroxyde de fer en suspension dans l'électrolyte indifférent (NaNO_3 0.01N), c.-à-d. sans ajout de cuivre.

d'un étalon de cuivre ($[Cu]=1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$) était ajoutée à 100 mL d'une solution d'électrolyte (NaNO_3 0.01N), trois échantillons (0.5 mL) étaient prélevés à différents intervalles de temps puis acidifiés à l'aide de 10 μL de HCl Aristar. Les concentrations initiales et finales mesurées étaient de $7.4 \pm 0.5 \times 10^{-7} \text{ M}$ pour un pH de 6.3. Ces résultats nous ont montré que les contenants en Téflon[®] dans lesquels se déroulent les expériences n'adsorbent pas le métal.

Par contre, pour une valeur de pH égale à 6.5, une électrode combinée laissée continuellement dans une solution de Cu ($8.59 \times 10^{-6} \text{ M}$) dans NaNO_3 0.01N démontre une certaine adsorption du cuivre en solution. Cette adsorption semble être fonction de la durée d'immersion et du pH de la solution. Les résultats (figure 2.3) suggèrent que pour minimiser les pertes de métal il est souhaitable d'ajuster le pH des solutions avant d'introduire le métal ou à défaut, de restreindre au minimum requis le temps de contact de l'électrode avec la solution, et ce, spécialement aux pH les plus élevés.

2.6 Détermination des temps d'équilibration

Des expériences de cinétique ont été menées à la fois pour déterminer le temps d'attente nécessaire pour les expériences de sorption et pour estimer le pH présentant une sorption de 50% (pH_{50}) du Cu pour les conditions utilisées. L'évaluation du pH_{50}

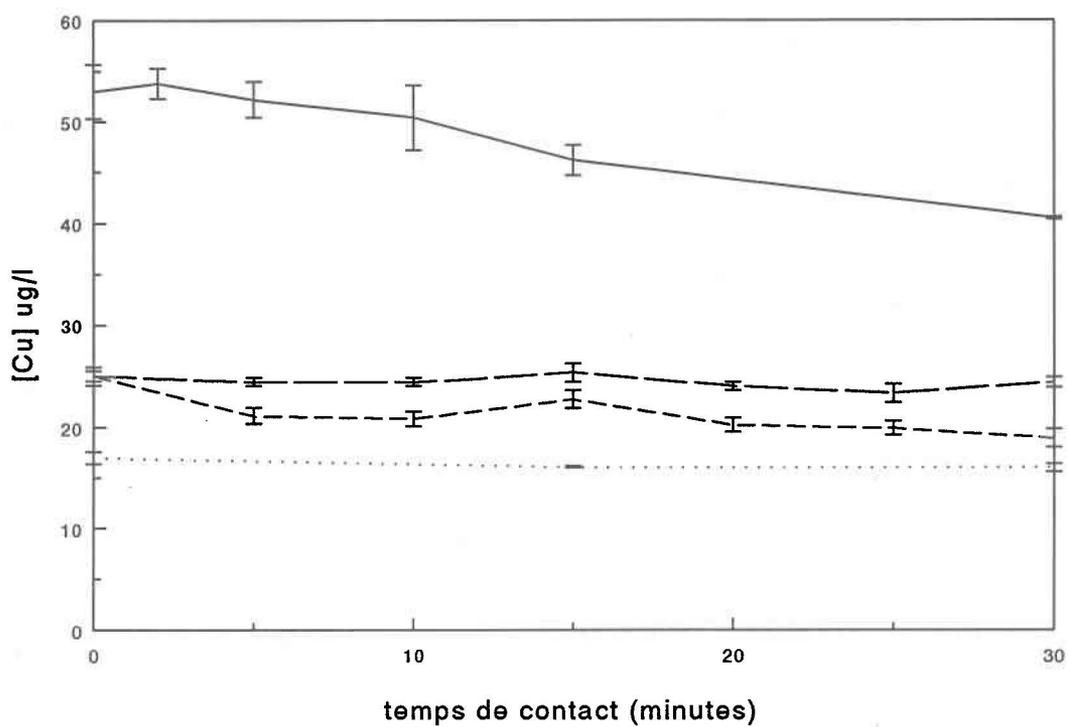


Figure 2.3 Vérification de l'adsorption de cuivre par des électrodes combinées.

Electrode Metrohm ; pH 7.0 (---)
 Electrode Fisher ; pH 6.5 (—)
 Micro-électrode ; pH 5.2 (.....)
 Electrode Metrohm ; pH 4.9 (- - -)

permet de déterminer la position du saut de pH (sorption edge) la plus appropriée pour les conditions expérimentales utilisées. Pour chacune des expériences portant sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques, au moins deux expériences de cinétique ont été réalisées en utilisant des valeurs de pH différentes, celles-ci étaient comprises dans l'intervalle de pH 4.91-7.32. L'expérience de cinétique de sorption sur les oxyhydroxydes de fer diagenétiques a été réalisée à pH 5.24. Pour ces expériences, un échantillon d'oxyhydroxyde de fer était placé dans un récipient de Téflon® contenant l'électrolyte indifférent (200 mL ou 500 mL) et l'agitation était effectuée de façon continue dans les solutions par bullage d'azote.

Pour des raisons analytiques, l'électrolyte choisi pour les expériences a été le NaNO_3 0.01M. Sans électrolyte de support, les solides synthétiques (goethite, lépidocrocite) forment des solutions turbides où il est difficile de faire sédimenter les petites particules, alors qu'à force ionique plus élevée, il y a perte de sensibilité lors de l'analyse ultérieure du cuivre par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (SAAFV). Un ajout de cuivre ($8.2 - 9.9 \times 10^{-7}$ M) était effectué 24 heures après l'introduction de la suspension-mère dans le récipient. Ce temps a finalement été choisi pour permettre aux différents oxyhydroxydes de fer de se stabiliser dans de nouvelles conditions de pH. Une mesure du pH initial était effectuée avant d'introduire le métal. Le cuivre injecté

provenait de solutions-mère ($[Cu]=1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$, conservées dans des contenants de Téflon®) auxquelles on n'avait pas ajouté d'acide lors de la préparation ou qui étaient ajustées à pH 7.0 après dégazage à l'azote (aucune précipitation de solide n'a pu être observée après neutralisation du pH, les mesures de concentration obtenues pour les solutions-témoin correspondaient à la dilution d'une solution-étalon de $[Cu]=1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$). Des échantillons de la suspension ont été prélevés en triple directement dans les milieux réactionnels après différents intervalles de temps. Pour ces expériences le volume total prélevé n'excédait pas 15% du volume initial. Ces expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans la boîte à gants à la température ambiante ($\approx 25^\circ \text{C}$).

La concentration d'oxyhydroxyde de fer ($9.6 - 19.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) était estimée à partir des volumes de suspension-mère ajoutés et des mesures de poids sec des différentes suspensions d'oxyhydroxyde de fer. Pour la goethite, on a obtenu un coefficient de détermination $r^2=0.99$ et une pente de 1.02 entre la concentration de fer mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique après dissolution de la suspension-mère et la concentration de fer estimée d'après le poids sec.

2.7 Protocoles adoptés pour les expériences de sorption

Deux protocoles légèrement différents ont été utilisés pour les

expériences de sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques disponibles en grande quantité et sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques disponibles en faible quantité. Ils sont décrits ci-dessous. Ces expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans la boîte à gants à la température ambiante ($\approx 25^{\circ}\text{C}$).

Lors du calcul des concentrations de Cu, les volumes ont été corrigés pour tenir compte des quantités de HNO_3 ou de NaOH ajoutées, des prélèvements et de la perte d'eau par évaporation dans chacun de milieux réactionnels. Pour les expériences de sorption sur la lépidocrocite et la ferrihydrite (batch) l'évaporation des échantillons était faible. Par contre, une attention particulière devait être apportée à l'évaporation pour les échantillons de goethite (batch) et d'oxyhydroxydes diagénétiques (séquentiel), étant donné la durée prolongée des expériences.

2.7.1 Étude de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques

Pour les expériences portant sur la **lépidocrocite** et la **goethite**, des solutions d'électrolyte indifférent (100 mL de NaNO_3 0.01N) étaient introduites dans 9 contenants de Téflon[®] de 125 mL (expérience batch). L'oxyhydroxyde de fer était ajouté à partir de la suspension-mère à huit des solutions et le pH était

ajusté en utilisant HNO_3 ou NaOH (0.05N ou 0.005N). Les suspensions étaient barbottées individuellement (20-30 minutes) avec de l'azote (voir la section 2.3). Une période de 24 heures était allouée pour permettre au pH de se stabiliser. Les valeurs de pH initial étaient alors mesurées. Une aliquote de Cu était ensuite ajoutée ($[\text{Cu}]_T = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$), à partir d'une solution-mère ($[\text{Cu}] = 1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$) préalablement ajustée à pH 7.0, à sept des suspensions ainsi qu'à la solution d'électrolyte. L'échantillon formé uniquement de l'électrolyte et de la suspension-mère était utilisé pour le suivi du pH, il constituait le témoin. L'échantillon formé de l'électrolyte et de l'ajout de Cu était utilisé pour vérifier si la concentration de cuivre initiale correspondait à celle attendue. La durée des expériences dépendait du substrat étudié; elle correspondait au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption tel que déterminé lors des essais cinétiques (voir la section 3.1). Durant les expériences, les solutions étaient purgées pendant 45 minutes (N_2) à tous les trois jours et le pH du témoin était noté. Après la période d'équilibration, trois aliquotes de 1.5 mL étaient prélevées et centrifugées; après la centrifugation, trois échantillons de 0.5 mL étaient prélevés puis acidifiés (10 μL HCl Aristar) et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse (voir la section 2.4). La mesure du pH était ensuite effectuée dans les milieux réactionnels et finalement, le poids de chaque milieu réactionnel était mesuré pour déterminer les pertes par évaporation.

Pour l'expérience de sorption sur la **ferrihydrite** nous avons utilisé sept milieux réactionnels formés de 100 mL de la suspension d'oxyhydroxyde de fer précipité *in situ*. Après ajustement du pH à l'aide de HNO_3 0.05N, le cuivre était ajouté, à partir de la solution-mère ($[\text{Cu}] = 1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$) préalablement ajustée à pH 7.0, à six des sept milieux réactionnels. Une solution formée de 100 mL de NaNO_3 0.01N et d'un aliquote de cuivre ($[\text{Cu}] = 1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$) a été utilisée pour vérifier si la concentration de cuivre initiale correspondait à celle attendue.

Deux échantillonnages ont été effectués, le premier après une période d'équilibration de 4 heures (période correspondant au temps suggéré par Benjamin (1978)) et un second après une période d'équilibration de 72 heures correspondant au temps d'équilibration estimé lors des expériences de cinétique de sorption (voir la section 3.1). Le pH des solutions a été mesuré immédiatement après l'échantillonnage dans chacune des suspensions et les aliquotes prélevées ont été centrifugées, acidifiées et conservées de la même façon que décrit précédemment pour la lépidocrocite et la goethite.

La concentration d'oxyhydroxyde de fer total était déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique après avoir dissous dans 1 mL HCl Aristar une aliquote de la suspension (voir la section 2.8). Dans ces conditions, la ferrihydrite se dissolvait rapidement. Un léger chauffage (30 minutes, 60°C) était requis

pour les solides de lépidocrocite et de goethite.

2.7.2 Étude de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagenétiques

Pour chacune des quatre expériences menées sur des oxyhydroxydes de fer diagenétiques (échantillons T1, T2, T3, S1) (voir la section 2.2), une solution d'électrolyte indifférent (100 mL de NaNO_3 0.01N) était introduite dans un contenant de Téflon[®] de 125 mL (expérience séquentielle). Les bandes de Téflon[®] contenant les dépôts d'oxyhydroxyde de fer étaient découpées pour permettre l'introduction du substrat diagenétique dans les contenants. Par la suite, le pH du milieu réactionnel était ajusté à 4.0 en utilisant HNO_3 0.05N. Cette valeur correspondait au premier point (pH le plus faible) de l'expérience décrite ci-après. Une période de repos de 24 heures était ensuite allouée pour s'assurer que l'équilibre était atteint et ainsi obtenir une mesure adéquate du pH initial.

Pour estimer le nombre de plaquettes qu'il était nécessaire d'utiliser pour chaque expérience de sorption, nous avons préalablement dissous les oxyhydroxydes de fer déposés sur un des collecteurs pour chacun des oxyhydroxydes de fer diagenétiques et mesuré la concentration de fer par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Après un barbottage initial (20-30 minutes) de chacun des milieux réactionnels avec de l'azote pour éliminer le CO_2 (voir la section 2.3). Une aliquote de Cu était ajoutée à partir d'une solution-mère ($[\text{Cu}] = 1.57 \times 10^{-4} \text{ M}$) préalablement ajustée à pH 7.0. Etant donné les faibles quantités d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques disponibles, un témoin contenant de la ferrihydrite en suspension dans l'électrolyte indifférent (NaNO_3 0.01N) a été utilisé pour suivre le pH durant l'expérimentation. Cet échantillon ne servant qu'à évaluer la stabilité du pH lors des expériences de sorption, il n'est pas indispensable d'utiliser une suspension d'oxyhydroxyde de fer diagénétique.

Après atteinte de l'équilibre à pH 4.0, trois aliquotes de 1.5 mL étaient prélevées et centrifugées; après la centrifugation, trois échantillons de 0.5 mL étaient prélevés puis acidifiés (10 μL HCl Aristar) et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse (voir la section 2.4).

Pour les calculs de sorption, la concentration initiale totale en cuivre dans le système (Cu ajouté et Cu désorbé de l'oxyhydroxyde de fer diagénétique) a été déterminée dans ces aliquotes en supposant une adsorption nulle au pH initial ($\approx \text{pH} 4.0$). Les seules données expérimentales de sorption disponibles (ferrihydrite) indiquent que pour le rapport $[\text{Cu}]/[\text{Fe}]$ utilisé la sorption est généralement négligeable à ce pH (Dzombak et Morel, 1990). Le pH était ensuite ajusté à une

valeur plus élevée avec NaOH 0.05N ou 0.005N (successivement pour six valeurs comprises entre pH 4.0 et pH \approx 6.5). Après atteinte de l'équilibre à chacun des pH, trois aliquotes étaient de nouveau prélevées. L'attente entre chaque ajustement de pH correspondait au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption tel que déterminé lors des essais de cinétique (voir la section 3.1) pour la lépidocrocite. Durant l'expérience, les milieux réactionnels étaient purgés pendant 45 minutes (N_2) tous les trois jours et le pH du témoin était noté. A la fin de l'expérience, les milieux réactionnels étaient pesés pour déterminer les pertes par évaporation, et les oxyhydroxydes de fer étaient dissous à l'aide de 1 mL HCl Aristar. Le fer total était alors analysé sur la solution obtenue (voir la section 2.8).

2.8 Mesures

2.8.1 Mesure du cuivre

Les concentrations de Cu ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (Spectrophotomètre VARIAN AA-20 et fournaise GTA-96) en utilisant la matrice de NaNO_3 0.01N pour les solutions-étalons.

2.8.2 Mesure du fer

Les concentrations de Fe ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (Varian, modèle SpectrAA-20) en utilisant la matrice appropriée pour les solutions-étalons.

2.8.3 Mesure du pH

Les mesures du pH ont été effectuées lorsque la dérive était inférieure à 0.02 unité/minute dans des solutions non-agitées ou en présence d'un léger bullage d'azote. Benjamin (1978) et Davis (1977) ont aussi noté ce problème de dérive lors de la mesure du pH, et ce pour une matrice de NaNO_3 0.1N. Pour leurs expériences, la mesure du pH était déterminée lorsque la dérive était inférieure à 0.02 unité/minute (Benjamin, 1978) ou 0.01 unité/3 minutes (Davis, 1977).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'électrodes combinées (Electrode Metrohm CH-9100 HERISAN et pH-mètre Orion Research modèle 701A/digital ion analyser ou Electrode Fisher 13-620-92 et pH-mètre Fisher Accumet modèle 805MP) en utilisant des solutions-étalons Fisher de pH 4.0 et pH 7.0.

2.8.4 Modélisation

Le programme HYDRAQL (Papelis et al., 1988) a été utilisé pour les calculs de spéciation du cuivre et l'ajustement des courbes expérimentales des différents oxyhydroxydes de fer étudiés.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3. RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences de cinétique de sorption du cuivre, ainsi que les résultats des expériences de sorption du cuivre en fonction du pH pour les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques étudiés.

Pour l'ensemble des résultats, les valeurs présentées proviennent de la valeur moyenne de trois mesures. Pour les expériences de cinétique de sorption de même que les expériences de sorption, l'incertitude présentée correspond à une déviation-standard (s).

Le pourcentage de sorption est exprimé par:

$$\% \text{sorption} = \left(1 - \frac{[\text{Cu}]_{\text{final}}}{[\text{Cu}]_{\text{initial}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.1 Cinétique de sorption et mesure du temps d'équilibration

Avant d'effectuer les expériences de sorption du cuivre sur les différents oxyhydroxydes de fer, il était nécessaire de connaître les temps d'équilibration entre le cuivre et les solides et ce, pour différentes conditions de pH. Le tableau 3.1 présente les concentrations d'oxyhydroxydes de fer et de cuivre utilisées lors de ces expériences. Les figures 3.1 à 3.4 montrent les résultats des expériences pour les différents

oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques.

Nous pouvons généralement observer deux phases distinctes dans le comportement de sorption lors des expériences cinétiques. Premièrement, on voit une augmentation brusque de sorption dans les premières heures de l'expérience. Cette phase est généralement associée à l'étape rapide d'occupation des sites de surface des solides. La seconde phase est caractérisée par une augmentation plus faible de la sorption en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un plateau. Bruemmer et al. (1988) décrivent cette seconde phase comme étant reliée à un processus de diffusion lent du métal dans le solide; ce processus devrait être considéré lorsqu'on cherche à reproduire les conditions du milieu naturel. Comme nous pouvons le constater, le temps requis pour atteindre le plateau augmente lorsque le pH de la solution diminue, et ce, pour les trois solides synthétiques étudiés.

Le temps d'atteinte du plateau a été estimé graphiquement au moyen de courbes tracées à la main pour chacune des expériences de cinétique. Les valeurs obtenues ont permis de construire la figure 3.5 qui montre la relation entre le temps d'équilibre de sorption et le pH. Pour chacun des oxyhydroxydes de fer, le temps choisi lors des expériences de sorption a été interpolé à chacun des pH expérimentaux en supposant une relation linéaire. Le temps de sorption utilisé pour les oxyhydroxydes de fer diagénétiques a été estimé de la droite tracée pour la

Tableau 3.1: Concentrations de fer et de cuivre utilisées pour les expériences de cinétique de sorption.

	pH	[Fe] x 10 ⁴ M	[Cu] x 10 ⁷ M
ferrihydrite	5.21 ± 0.02	11.8 ± 0.1	8.2 ± 0.2
	7.36 ± 0.02	19.5 ± 0.1	9.6 ± 0.3
lépidocrocite	4.91 ± 0.02	9.6 ± 0.1	8.3 ± 0.2
	6.28 ± 0.02	9.8 ± 0.1	9.8 ± 0.2
	7.32 ± 0.02	9.7 ± 0.1	9.7 ± 0.3
goethite	5.10 ± 0.02	11.9 ± 0.1	8.3 ± 0.2
	6.14 ± 0.02	9.8 ± 0.1	9.7 ± 0.3
oxyhydroxydes de fer diagénétiques	5.24 ± 0.02	10.1 ± 0.1	8.3 ± 0.2

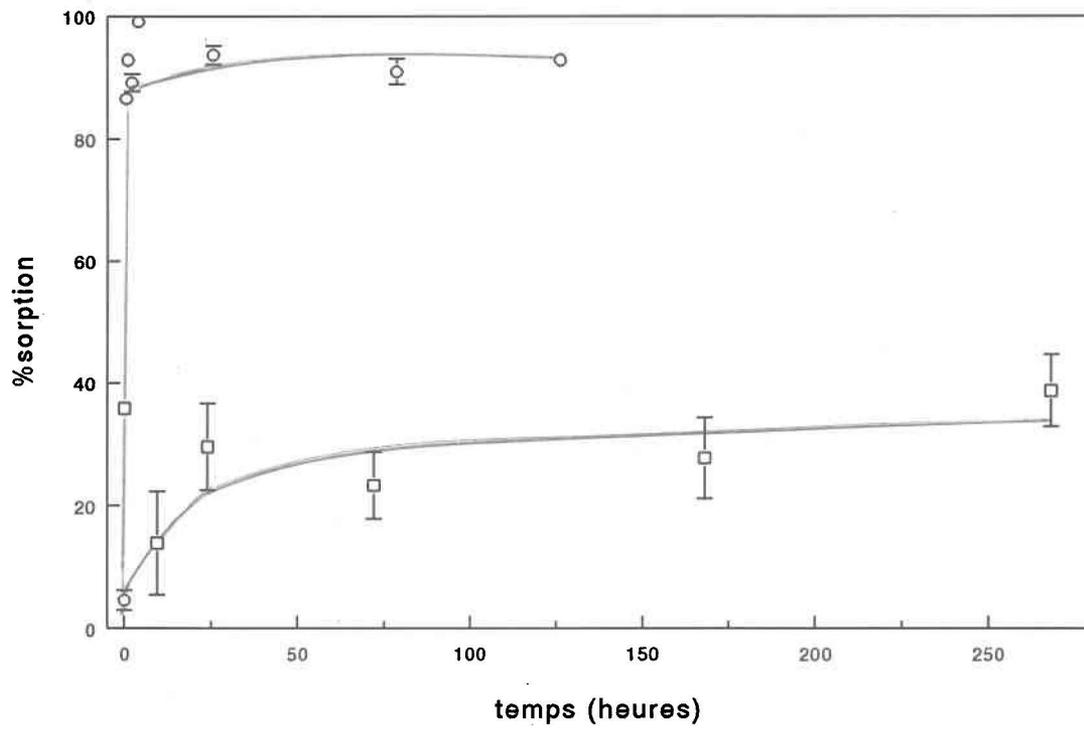


Figure 3.1 Cinétique de sorption du cuivre sur la ferrihydrite à pH 5.21 (□) et 7.36 (○).

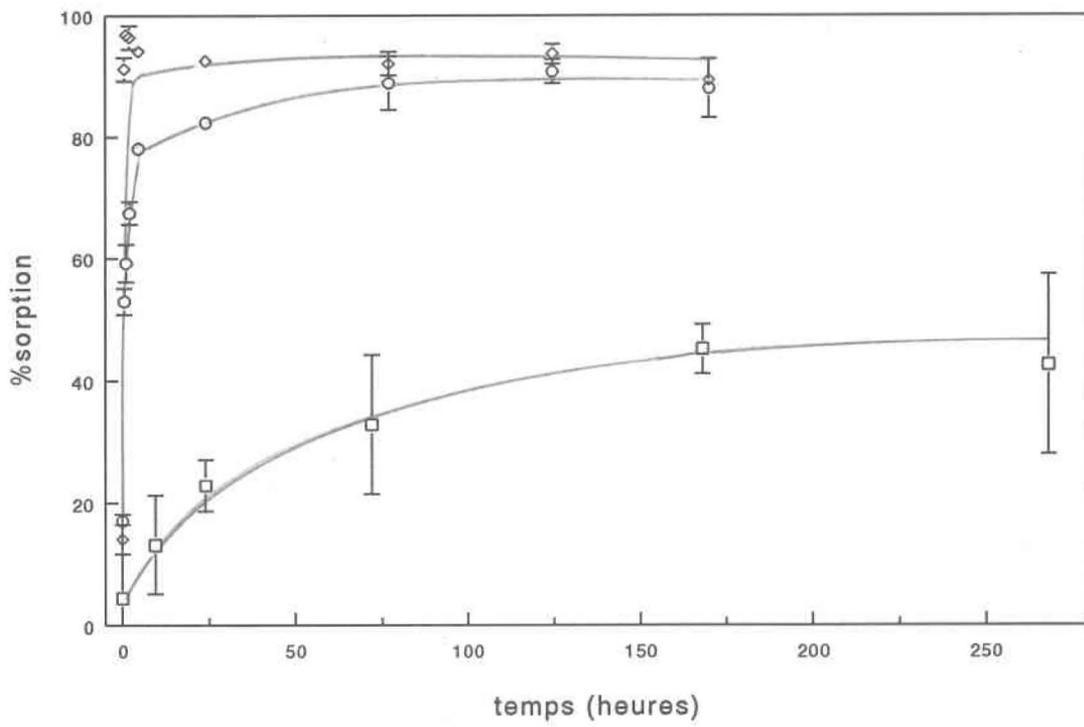


Figure 3.2 Cinétique de sorption du cuivre sur la lépidocrocite à pH 4.91 (□) ; pH 6.28 (○) ; pH 7.32 (◇).

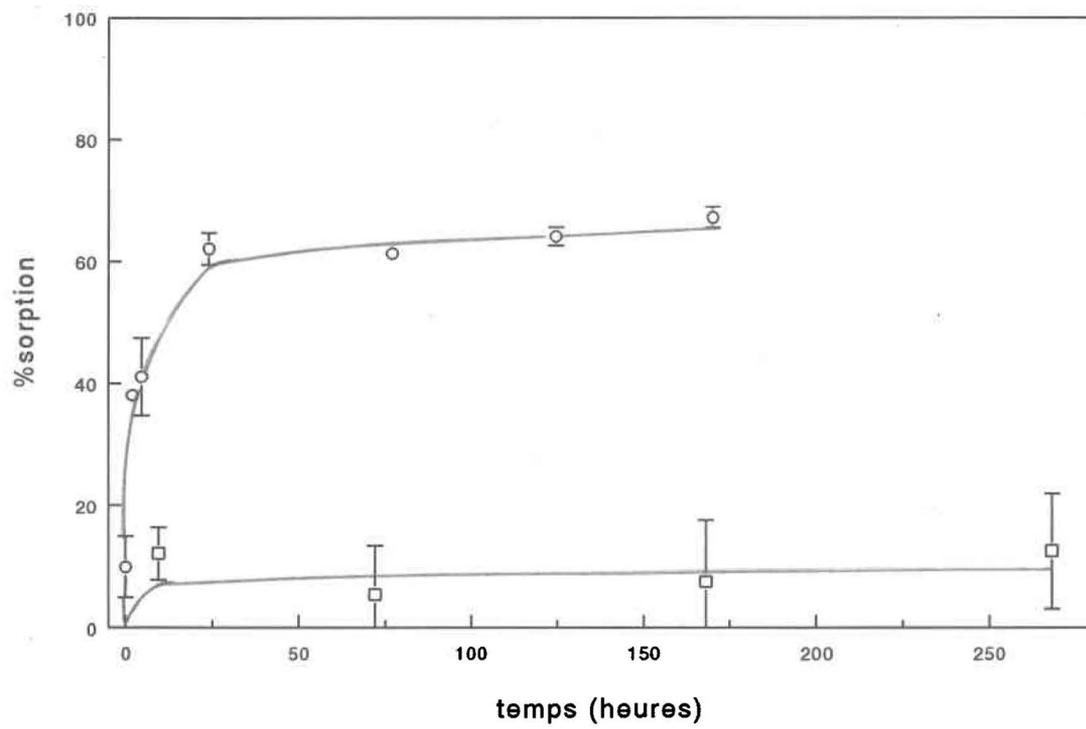


Figure 3.3 Cinétique de sorption du cuivre sur la goethite à pH 5.10 (□) et 6.14 (○).

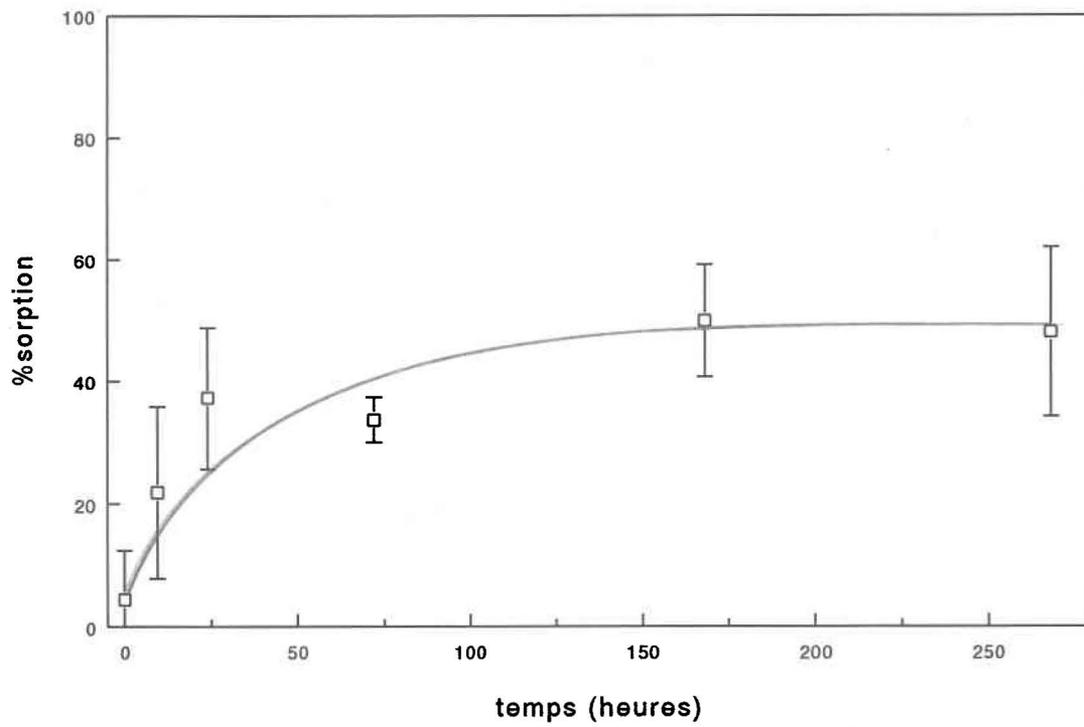


Figure 3.4 Cinétique de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagenétique à pH 5.24 (\square).

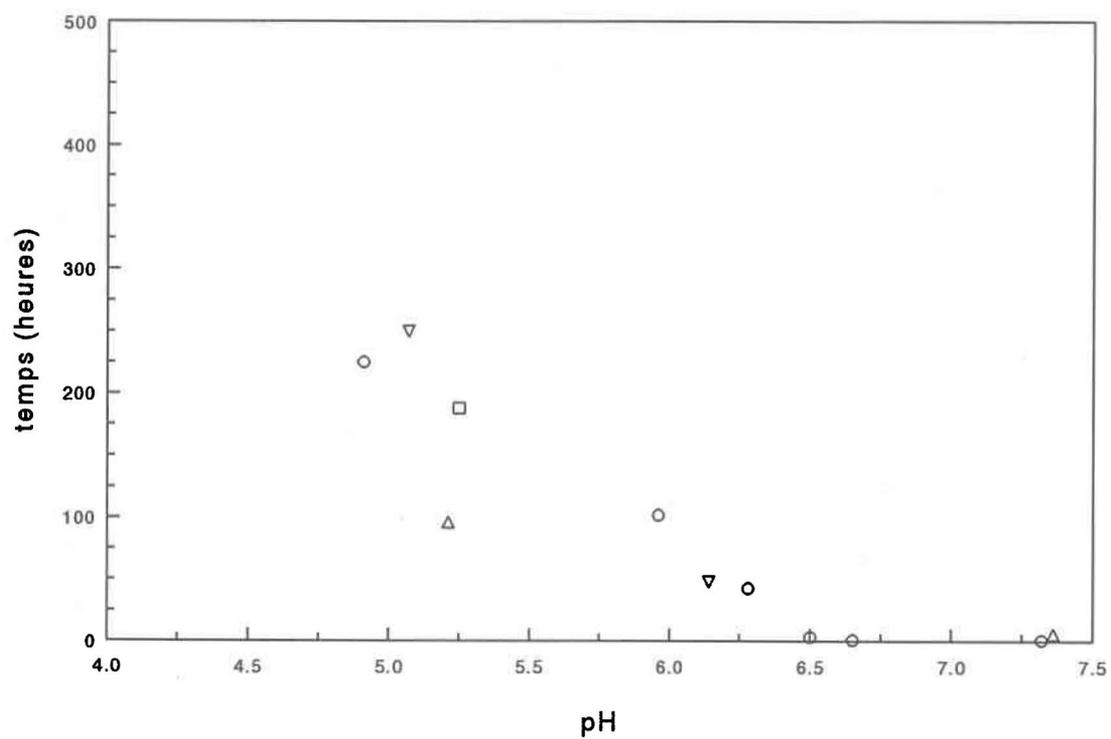


Figure 3.5 Temps d'équilibre de sorption en fonction du pH pour les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénetiques; ferrihydrite (Δ); lépidocrocite (\circ); goethite (∇); oxyhydroxydes de fer diagénetiques (\square).

l'épidocrocite. Nous observons qu'à partir de $\text{pH} > 6.5$, l'équilibre est atteint rapidement. Un tel comportement a été observé pour la ferrihydrite (Dzombak et Morel, 1990). Dans leur étude portant sur la sorption des métaux Ni, Cd et Zn, Bruemmer *et al.* (1988) ont démontré que le temps d'atteinte du plateau varie de 15 à 30 jours et plus aux pH acides (pH 4-4.5) pour une concentration de $2.25 \times 10^{-4}\text{M}$ en goethite. Lors de nos expériences, nous pouvons observer que le temps de sorption estimé pour la goethite dans des conditions de pH semblables se situe dans les mêmes limites.

3.2 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer en fonction du pH

Cette section présente les valeurs expérimentales observées lors des expériences de sorption sur les différents oxyhydroxydes de fer étudiés. Les tableaux 3.2 à 3.4 et 3.5 à 3.8 correspondent respectivement aux valeurs expérimentales observées pour les expériences de sorption sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques et diagénétiques.

Pour les résultats des expériences de sorption portant sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques, le premier temps d'équilibration présenté (1 heure) correspond au temps requis pour prélever et centrifuger les échantillons immédiatement après l'introduction d'une aliquote de la solution-étalon de cuivre ($[\text{Cu}] = 1.57 \times 10^{-4}\text{M}$) dans le milieu réactionnel.

Tableau 3.2: Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de ferrihydrite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de 7.9×10^{-7} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10^7 M	%sorption	[Fe] x 10^4 M
sorption après 4 heures				
5.08	4	4.1 ± 0.1	48 ± 1	9.40 ± 0.03
5.25	4	3.9 ± 0.4	51 ± 5	8.25 ± 0.01
5.26	4	3.6 ± 0.1	55 ± 2	8.40 ± 0.01
5.66	4	1.7 ± 0.8	78 ± 1	8.85 ± 0.02
5.76	4	1.4 ± 0.3	82 ± 4	8.81 ± 0.01
6.68	4	0.5 ± 0.2	94 ± 2	8.89 ± 0.02
sorption après 72 heures				
4.96	72	3.8 ± 0.2	52 ± 3	9.40 ± 0.03
5.13	72	2.9 ± 0.1	63 ± 2	8.25 ± 0.01
5.22	72	2.0 ± 0.0	75 ± 0	8.40 ± 0.01
5.55	72	1.2 ± 0.1	85 ± 1	8.85 ± 0.02
5.65	72	1.2 ± 0.5	84 ± 7	8.81 ± 0.01
6.64	72	0.1 ± 0.2	99 ± 2	8.89 ± 0.02

Tableau 3.3: Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de lépidocrocite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de 1.02×10^{-6} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10 ⁷ M	%sorption	[Fe] x 10 ⁴ M
4.10	300	8.2 ± 0.1	20 ± 7	7.52 ± 0.04
4.22	300	7.5 ± 0.1	26 ± 7	7.37 ± 0.01
4.57	300	7.0 ± 0.6	31 ± 11	7.92 ± 0.01
4.79	300	6.2 ± 0.3	39 ± 8	7.61 ± 0.03
5.00	300	4.9 ± 0.1	52 ± 5	7.14 ± 0.04
5.26	300	2.1 ± 0.4	79 ± 6	7.37 ± 0.01
5.34	300	2.3 ± 0.3	77 ± 4	7.54 ± 0.01

Tableau 3.4: Valeurs expérimentales pour l'expérience de sorption du cuivre sur une suspension de goethite synthétique. La concentration initiale de Cu ajoutée au système était de 1.09×10^{-6} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10 ⁷ M	%sorption	[Fe] x 10 ⁴ M
4.16	770	9.4 ± 0.2	14 ± 6	8.71 ± 0.05
4.23	770	10.0 ± 0.1	8 ± 6	9.34 ± 0.05
4.59	770	8.9 ± 0.4	18 ± 8	9.81 ± 0.01
4.83	770	7.9 ± 0.1	28 ± 5	9.48 ± 0.02
5.02	770	7.8 ± 0.1	29 ± 5	9.75 ± 0.03
5.75	770	2.6 ± 0.0	76 ± 1	9.76 ± 0.06
5.96	770	2.7 ± 0.0	76 ± 1	8.81 ± 0.02

Tableau 3.5: Valeurs expérimentales pour l'expérience T1 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagenétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de 8.9×10^{-7} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] $\times 10^7$ M	%sorption	[Fe] $\times 10^4$ M
4.13	1	8.9 ± 0.1	0 ± 3	5.74 ± 0.01
4.35	286	9.6 ± 0.8	-8 ± 11	5.77 ± 0.01
4.65	216	7.3 ± 0.5	18 ± 6	6.14 ± 0.01
4.94	144	3.9 ± 0.1	56 ± 2	6.41 ± 0.01
5.18	96	2.4 ± 0.1	72 ± 2	6.72 ± 0.01
5.42	120	2.1 ± 0.1	76 ± 2	7.05 ± 0.01
6.15	72	1.3 ± 0.3	85 ± 3	7.42 ± 0.01
6.44	96	0.9 ± 0.2	90 ± 2	7.72 ± 0.01

Tableau 3.6: Valeurs expérimentales pour l'expérience T2 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagenétique. La concentration initiale de Cu dans le système était de 2.13×10^{-6} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10 ⁷ M	%sorption	[Fe] x 10 ⁴ M
4.13	1	21.3 ± 0.7	0 ± 7	3.73 ± 0.01
4.44	286	21.3 ± 0.8	0 ± 7	3.77 ± 0.01
4.70	216	18.9 ± 0.2	11 ± 4	4.02 ± 0.01
5.27	144	8.4 ± 0.2	61 ± 2	4.21 ± 0.01
5.59	96	5.5 ± 0.3	74 ± 3	4.41 ± 0.01
5.89	120	3.7 ± 0.1	83 ± 1	4.64 ± 0.01
6.39	72	2.9 ± 0.0	87 ± 1	4.89 ± 0.01
6.46	96	1.6 ± 0.6	92 ± 3	5.17 ± 0.01

Tableau 3.7: Valeurs expérimentales pour l'expérience T3 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénetique. La concentration initiale de Cu dans le système était de 8.8×10^{-7} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10^7 M	%sorption	[Fe] x 10^4 M
4.24	1	8.8 ± 0.2	0 ± 5	5.35 ± 0.01
4.47	286	7.7 ± 0.5	13 ± 8	5.41 ± 0.01
4.60	216	9.3 ± 2.8	-5 ± 34	5.89 ± 0.01
4.77	144	4.6 ± 0.2	48 ± 3	6.31 ± 0.01
4.93	96	3.7 ± 0.2	59 ± 3	6.71 ± 0.01
5.19	120	2.4 ± 0.1	73 ± 2	7.07 ± 0.01
5.86	72	0.9 ± 0.1	90 ± 1	7.58 ± 0.01
6.16	96	1.4 ± 0.5	84 ± 6	8.09 ± 0.01

Tableau 3.8: Valeurs expérimentales pour l'expérience S1 de sorption du cuivre sur un oxyhydroxyde de fer diagénetique. La concentration initiale de Cu dans le système était de 2.06×10^{-6} M.

pH	temps d'équilibration (heures)	[Cu] x 10 ⁷ M	%sorption	[Fe] x 10 ⁴ M
3.98	1	20.6 ± 1.5	0 ± 14	8.11 ± 0.01
4.05	286	20.1 ± 0.6	2 ± 10	8.23 ± 0.01
4.40	216	16.6 ± 0.0	19 ± 6	8.58 ± 0.01
4.75	144	11.1 ± 0.3	46 ± 5	8.96 ± 0.01
5.00	96	8.5 ± 0.2	59 ± 4	9.27 ± 0.01
5.42	120	4.2 ± 0.3	80 ± 3	9.60 ± 0.01
6.42	72	2.3 ± 0.1	89 ± 1	10.10 ± 0.01
6.62	96	0.7 ± 0.2	97 ± 1	10.40 ± 0.01

CHAPITRE 4

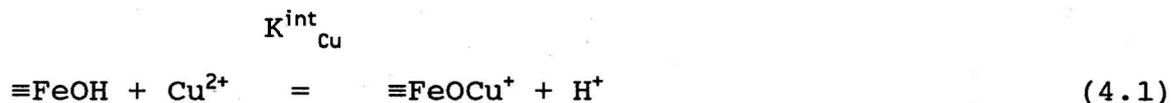
DISCUSSION

4. DISCUSSION

La discussion qui suit comprend quatre parties. Dans la première, nous comparons les résultats de sorption du cuivre sur la ferrihydrite obtenus dans cette étude avec des résultats présentés dans la littérature pour la sorption de cuivre sur le même oxyhydroxyde de fer. Dans la seconde, nous discutons de l'influence du temps d'équilibration sur la sorption du cuivre pour l'expérience menée avec la ferrihydrite. Ensuite, nous comparons entre eux les résultats de sorption du cuivre sur les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques utilisés lors des expériences. Finalement, dans la dernière partie nous discutons les résultats de la modélisation des oxyhydroxydes de fer diagénétiques en utilisant les constantes de sorption intrinsèques mesurées sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques.

Pour les fins de la discussion, nous présentons sous forme graphique les données de % sorption de cuivre en fonction du pH apparaissant dans les tableaux 3.2 à 3.8 ou tirées de la littérature. Sur les mêmes graphiques, on représente les courbes prédites par la version couche diffuse du modèle de complexation de surface (MCS) en fixant une valeur appropriée de $\log K_{\text{Cu}}^{\text{int}}$ pour la sorption de Cu sur l'oxyhydroxyde de fer considéré. Dzombak et Morel (1990) ont montré que la sorption de Cu sur la ferrihydrite synthétique pourrait être prédite adéquatement en ne considérant que la formation d'un seul complexe de surface

$\equiv\text{FeOCu}^+$ selon la réaction:



Nous avons fait l'hypothèse ici que ce complexe de surface était également le seul à se former durant la sorption de Cu sur les autres oxyhydroxydes de fer étudiés. Les valeurs de surface spécifique (A), de concentrations de sites (N_s) et de constantes d'acidité intrinsèques ($\log K_{a1}^{\text{int}}$, $\log K_{a2}^{\text{int}}$) utilisées pour les simulations sont données dans le tableau 4.1; pour effectuer les simulations avec la version du MCS utilisé, il est nécessaire de fournir des valeurs pour ces caractéristiques de surface. Le programme informatique utilisé pour les calculs (HYDRAQL) a été développé par Papelis *et al.* (1988).

La valeur de $\log K_{\text{Cu}}^{\text{int}}$ déterminée lors de la simulation est fonction du choix des paramètres utilisés. Ceux-ci ne sont pas nécessairement indépendants entre eux. A titre d'exemple, les valeurs de $\log K_{a1}^{\text{int}}$ et $\log K_{a2}^{\text{int}}$ sont fonction de la valeur de N_s et du MCS utilisé pour leur calcul. Lors de la détermination des $\log K_{\text{Cu}}^{\text{int}}$, il est donc nécessaire d'utiliser, si possible, un ensemble cohérent de paramètres expérimentaux. Pour les modélisations, seules les données pour la ferrihydrite présentées par Dzombak et Morel (1990) démontrent une certaine cohérence. Les différents paramètres utilisés pour la lépidocrocite et la goethite proviennent pour leur part de

Tableau 4.1: Valeurs de surface spécifique (A), concentration de sites (N_s) et constantes d'acidité intrinsèques ($\log K^{int}$) utilisées pour le calcul de la sorption de Cu sur les différents oxyhydroxydes de fer synthétiques avec la version couche diffuse du modèle de complexation de surface (MCS).

	A m ² /g	N_s mol sites/mol Fe	$\log K^{int}_{a1}$	$\log K^{int}_{a2}$
ferrihydrite (1)	600	0.005	-7.29	-8.93
lèpidocrocite	150 (2)	0.21 (3)	-6.14 (4)	-8.31 (4)
goethite	50 (2)	0.1 (5)	-6.40 (6)	-9.25 (6)

- (1) Dzombak et Morel (1990)
 (2) Fortin (1992)
 (3) Sung et Morgan (1981)
 (4) Davies (1986)
 (5) Balistrieri et Murray (1981)
 (6) Sigg (1979)

valeurs moyennes tirées de la littérature puisqu'aucune étude similaire à celle faite sur la ferrihydrite n'a déjà été effectuée.

4.1 Comparaison des résultats de sorption du cuivre pour la ferrihydrite avec ceux de la littérature

La figure 4.1 compare les résultats que nous avons obtenus pour la sorption du cuivre sur la ferrihydrite pour une période de 4 heures (voir le tableau 3.2) avec ceux obtenus par Benjamin (1978) et Davis (1977) pour la sorption de Cu sur ce même oxyhydroxyde de fer. Nous avons choisi ces résultats de la littérature pour fins de comparaison parce qu'ils ont été obtenus dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres. La ferrihydrite a été obtenue de façon similaire et les temps de contact entre le Cu dissous et la ferrihydrite (4 heures) étaient semblables. Benjamin (1978) et Davis (1977) utilisaient des concentrations de Cu et de ferrihydrite de 10^{-6}M et 10^{-3}M , pour un rapport $[\text{Cu}]/[\text{Fe}] = 10^{-3}$, alors que nous avons utilisé des concentrations de Cu ($7.88 \times 10^{-7}\text{M}$) et de Fe ($8.77 \times 10^{-4}\text{M}$), ceci donne un rapport $[\text{Cu}]/[\text{Fe}]$ légèrement plus faible de 0.90×10^{-3} . Nos expériences ont été menées en présence de NaNO_3 0.01N comme électrolyte indifférent, alors que Benjamin (1978) et Davis (1977) ont utilisé des concentrations de 0.1N du même électrolyte. Les courbes de sorption présentées sur le graphique sont calculées à l'aide du MCS en utilisant les valeurs

présentées au tableau 4.1 pour la ferrihydrite et une valeur de K_{Cu}^{int} permettant d'ajuster de façon visuelle le plus grand nombre de points expérimentaux situés sur la gamme de pH comprise entre 20 % et 80 % de sorption. Les valeurs de K_{Cu}^{int} de $10^{2.23}$ pour l'expérience de Davis (1977), de $10^{2.33}$ pour celle de Benjamin (1978) et pour la nôtre nous ont permis de remplir cette condition.

La figure 4.1 montre que nos résultats sont assez semblables à ceux présentés par Davis (1977) et Benjamin (1978). Le déplacement de la courbe de sorption pour notre expérience par rapport à celle de Benjamin (1978) est dû aux forces ioniques utilisées ($NaNO_3$ 0.1M et 0.01M) et au rapport $[Cu]/[Fe]$ légèrement différent dans les deux cas.

4.2 Influence du temps d'équilibration sur la sorption

La figure 4.2 présente le pourcentage de sorption de Cu sur la ferrihydrite en fonction du pH pour deux temps de contact (4 heures et 72 heures) entre le Cu dissous et la ferrihydrite; les valeurs numériques sont données dans le tableau 3.2. Le temps de 4 heures correspond à celui préconisé par Benjamin (1978) et Davis (1977), alors que celui de 72 heures correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption tel que prédit par l'expérience de cinétique de sorption (voir la section 3.1). La figure 4.2 montre qu'à un pH donné on mesure une sorption

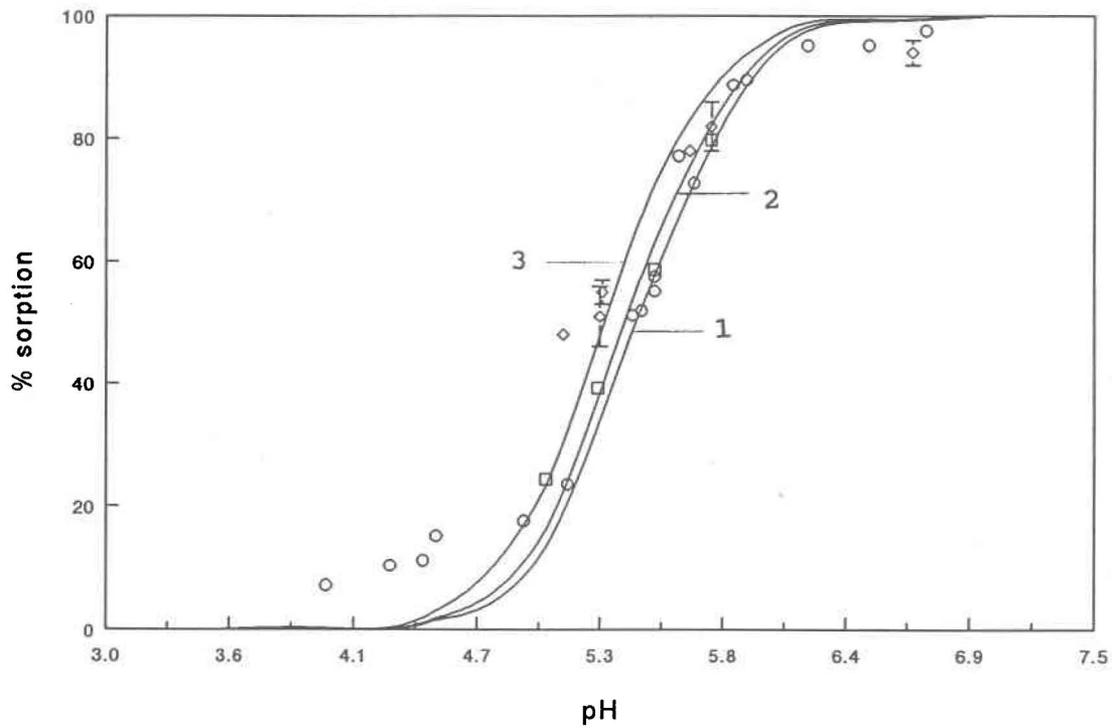


Figure 4.1 Comparaison des résultats obtenus dans ce travail pour la sorption de Cu sur la ferrihydrite avec ceux de la littérature. Mesures de Davis, 1977 (O); mesures de Benjamin, 1978 (□); mesures dans ce travail (◇). Les courbes sont obtenues pour les valeurs de $\log K_{Cu}^{int}$ qui ajustent le mieux les données de Davis, (1977) (1), de Benjamin (2) et les nôtres (3).

plus importante après 72 heures d'attente qu'après seulement 4 heures. Ne disposant que d'une expérience complète, il n'est pas possible de quantifier au moyen d'un test statistique la différence observée entre les deux valeurs de K_{Cu}^{int} déterminées. Les courbes apparaissant sur la figure 4.2 ont été générées de la façon décrite à la section 4.1 et en utilisant des valeurs de K_{Cu}^{int} de $10^{2.33}$ (expérience de 4 heures) et $10^{2.83}$ (expérience de 72 heures). Nous supposons que les autres caractéristiques de surface (surface spécifique (A), concentration de sites (Ns), Kint d'acidité) de la ferrihydrite demeurent constantes durant l'expérience de sorption.

La différence de l'ordre de 0.5 du $\log K_{Cu}^{int}$ (ou de l'ordre d'un facteur 3.17 sur K_{Cu}^{int}) est assez importante. Ceci suggère que les résultats de sorption obtenus dans des systèmes simples et pour de courtes périodes d'équilibration devraient être utilisés avec prudence lorsqu'on veut prédire le comportement de sorption dans le milieu naturel où les temps d'équilibration sont beaucoup plus longs. Ce point a déjà été mentionné dans la littérature pour expliquer en partie les différences entre les K^{app} de sorption obtenues par des mesures *in situ* (équation 1.12) et celles obtenues au laboratoire (Tessier et al., 1985); ces chercheurs ne pouvaient cependant fournir d'ordre de grandeur de cet effet du temps d'équilibration. Par ailleurs, Dzombak et Morel (1990) ont estimé cet effet à $\approx 10\%$ de façon intuitive; nos résultats suggèrent que celui-ci peut être plus grand que cette

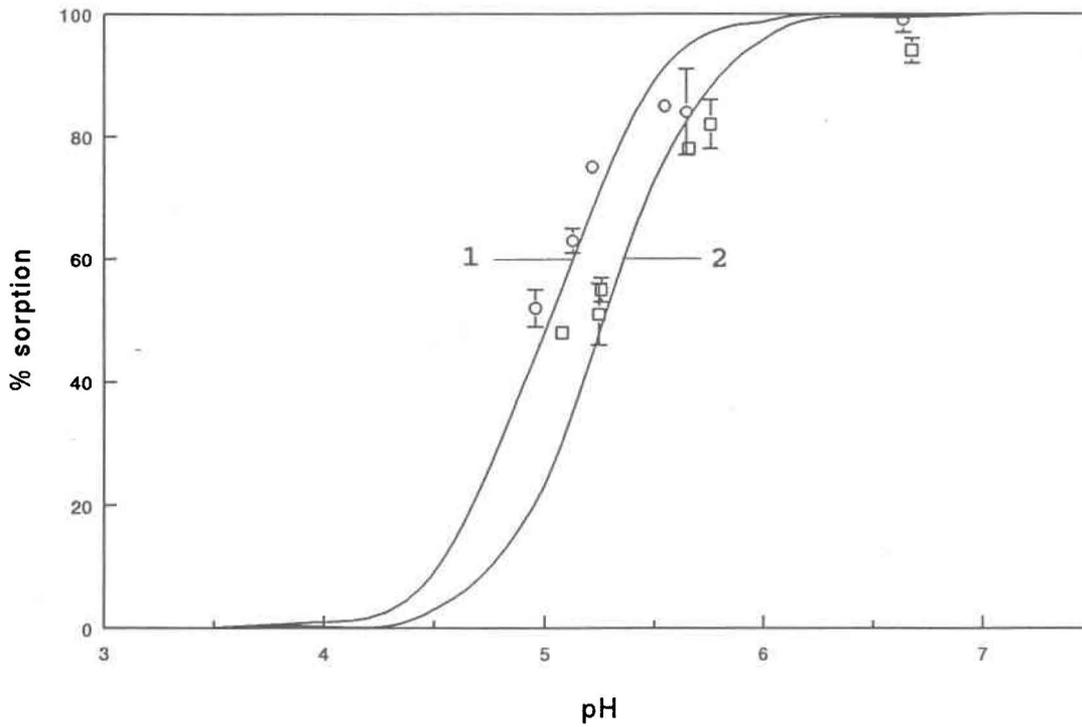


Figure 4.2. Comparaison des résultats de sorption de Cu sur la ferrihydrite obtenus pour un temps d'équilibration de 4 heures (\square ; $K_{Cu}^{int} = 10^{2.33}$; 1) et de 72 heures (\circ ; $K_{Cu}^{int} = 10^{2.83}$; 2).

prédiction.

En résumé, les résultats de notre expérience de sorption du Cu sur la ferrihydrite pour une courte période correspondent assez bien aux valeurs expérimentales déjà présentées dans la littérature pour des conditions semblables. On notera que la version couche diffuse du MCS a tendance à calculer un pourcentage de sorption plus faible aux valeurs de pH inférieures que ce qui est mesuré; ceci est particulièrement évident pour les données de Davis (1977).

4.3 Influence de la forme cristalline de l'oxyhydroxyde de fer sur la sorption

On peut se demander si la sorption de Cu par unité de poids d'oxyhydroxyde de fer varie beaucoup d'une forme cristalline à l'autre. Il est difficile de faire une telle comparaison en utilisant les courbes de % de sorption en fonction du pH obtenues par des chercheurs différents. En effet, des différences notables dans les courbes de sorption peuvent être observées en étudiant les résultats présentés dans la littérature (ferrihydrite; Benjamin et Leckie (1981a,b), Davis (1977), Benjamin (1978), Swallow et al. (1980); lépidocrocite; Okasaki et al. (1986); goethite; Balistriero et Murray (1982), Tipping (1983)). Ces différences peuvent être expliquées en partie par les conditions expérimentales lors de la formation

des oxyhydroxydes de fer. A cet égard, il est nécessaire de considérer entre autres les réactifs et leurs impuretés, la vitesse d'hydrolyse, la température ou le choix des contenants utilisés lors des synthèses. Par exemple, Anderson et Benjamin (1985) ont montré qu'on peut former une ferrihydrite contenant du Si si on utilise des récipients de verre lors de la préparation de celle-ci. Ils ont montré que la présence de Si altérerait beaucoup les caractéristiques de surface de la ferrihydrite et la sorption des métaux. On a observé que les formes peu cristallines (ex.: ferrihydrite) sont particulièrement sensibles aux conditions de préparation (Schwertmann et Cornell, 1991).

On peut aussi considérer que durant les expériences de sorption, des éléments tels que la présence incontrôlée de gaz carbonique, le temps d'équilibration (voir la section 3.1) ou la réactivité des parois et des appareils de mesure vis-à-vis des ions en solution peuvent influencer la sorption du métal sur l'oxyhydroxyde de fer.

Les figures 4.3 et 4.4 présentent respectivement le pourcentage de sorption du cuivre sur la lépidocrocite et la goethite en fonction du pH. Les valeurs numériques sont tirées des tableaux 3.3 et 3.4. Les courbes ont été tracées en utilisant des valeurs respectives de K_{Cu}^{int} de $10^{1.23}$ pour la lépidocrocite et de $10^{0.84}$ pour la goethite, ainsi que les valeurs de surface spécifique,

de concentration de sites et de constantes d'acidité intrinsèques correspondant à chaque phase solide (voir le tableau 4.1). Les courbes obtenues pour la ferrihydrite ont été présentées à la figure 4.2.

Si on veut comparer l'efficacité de chacun des oxyhydroxydes de fer, il faut le faire sur la base de mêmes concentrations de cuivre et de fer; nous avons choisi une concentration de Cu de $10^{-6}M$ et de Fe de $10^{-3}M$ pour obtenir les courbes présentées à la figure 4.5. Ces résultats indiquent que pour des temps de sorption se rapprochant de conditions naturelles et pour un même poids de sorbant, la lépidocrocite et la ferrihydrite sont de meilleurs sorbants pour le Cu que la goethite. La faible performance présentée par la goethite comparée aux deux autres oxyhydroxydes de fer est sans doute attribuable à la nature cristalline de ce solide. Nous observons aussi que la goethite présente une sorption semblable à celle de la ferrihydrite si on ne prend que 4 heures comme temps d'équilibration pour ce dernier solide. Ce résultat ne correspond pas à ce que nous aurions attendu en ne comparant entre elles que les valeurs de K_{Cu}^{int} , qui devraient représenter la force du complexe $\equiv FeOCu^+$ sur un substrat en particulier. Notons que la valeur de K_{Cu}^{int} n'est en fait qu'un des paramètres à considérer pour expliquer l'importance de la sorption; d'autres éléments tels la densité de sites de sorption de même que la surface spécifique des solides doivent eux aussi être utilisés (voir le tableau 4.1).

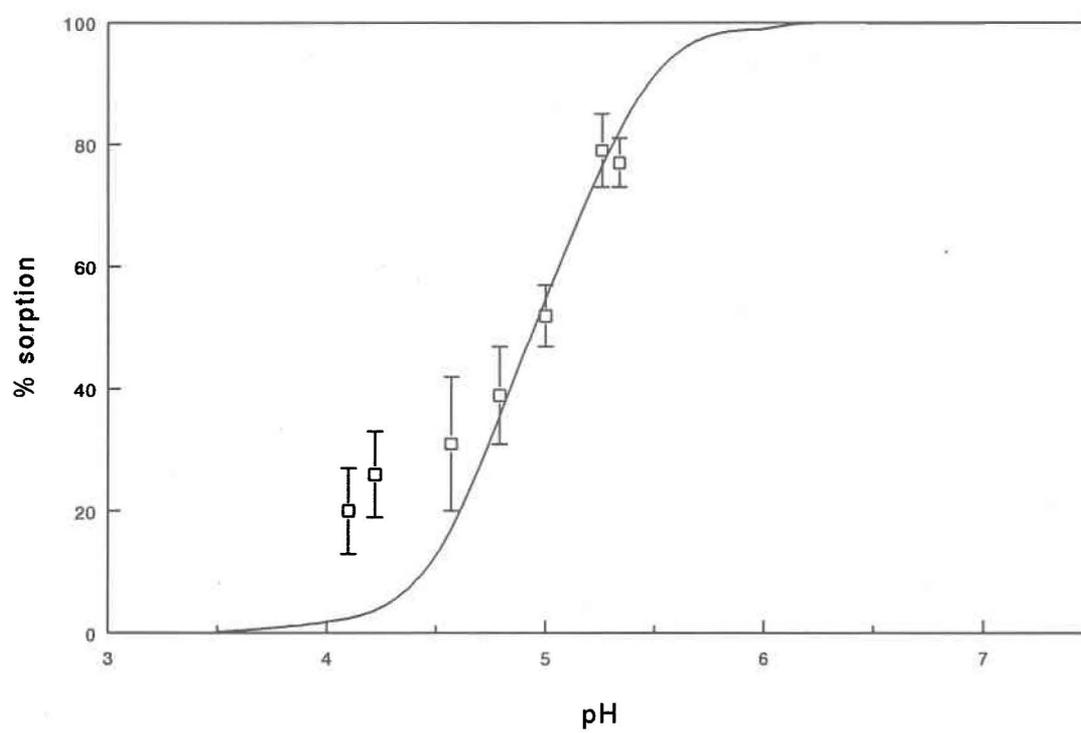


Figure 4.3 Sorption de Cu sur la lépidocrocite. \square : valeurs mesurées; — courbe calculée avec $K_{\text{Cu}}^{\text{int}} = 10^{1.23}$.

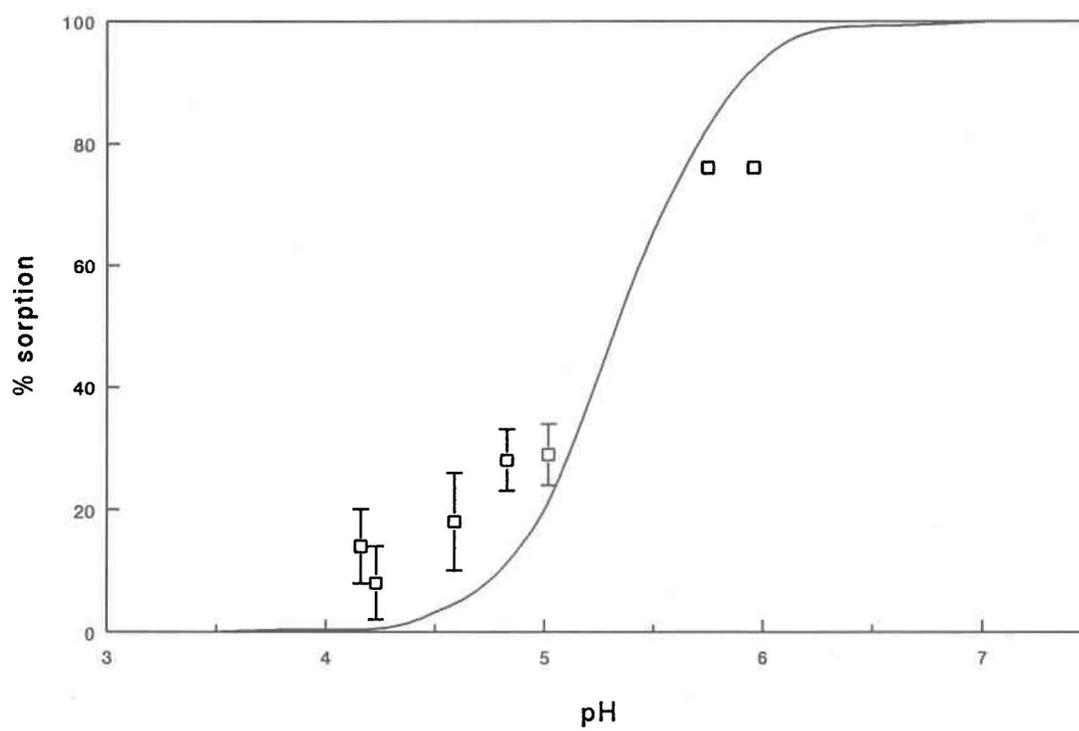


Figure 4.4 Sorption de Cu sur la goethite. \square : valeurs mesurées; — courbe calculée avec $K_{Cu}^{int} = 10^{0.84}$.

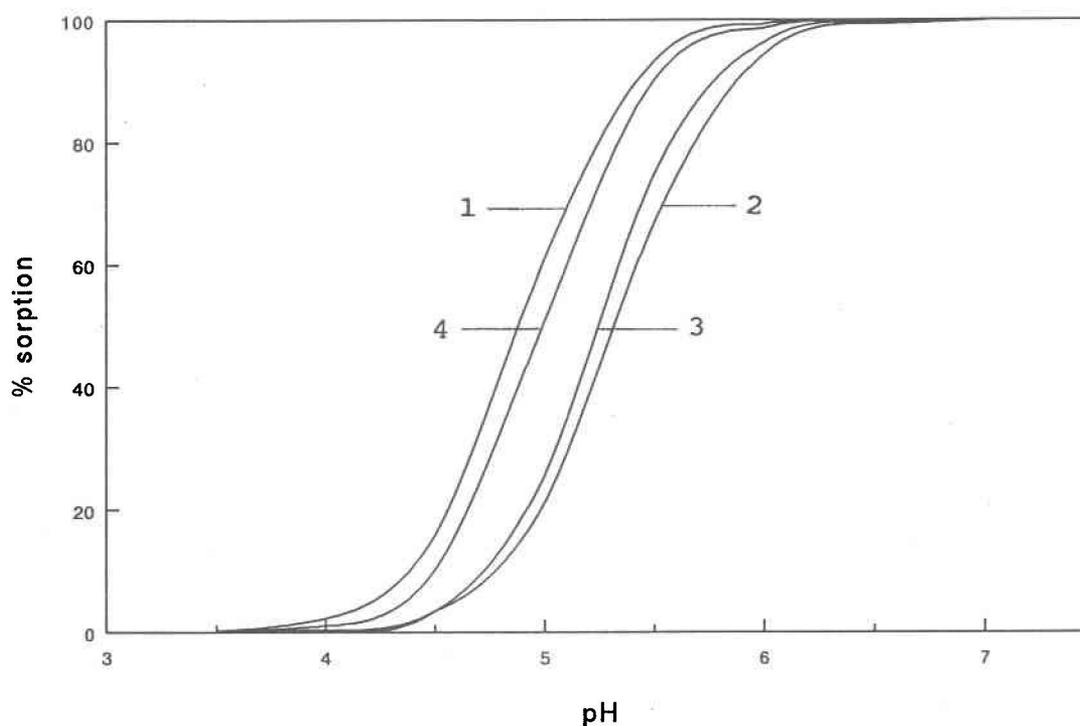


Figure 4.5 Sorption du cuivre sur les différents oxyhydroxydes de fer. Les courbes ont été tracées pour des concentrations de Fe et de Cu de $10^{-3}M$ et $10^{-6}M$. Elles représentent la sorption sur la lépidocrocite (1; $K_{Cu}^{int}=10^{1.23}$), la goéthite (2; $K_{Cu}^{int}=10^{0.84}$) et la ferrihydrite ((3; $K_{Cu}^{int}=10^{2.33}$) après 4 heures de temps d'équilibration; (4; $K_{Cu}^{int}=10^{2.83}$) après 72 heures de temps d'équilibration).

On notera aussi que les valeurs des constantes d'acidité intrinsèques (K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int}) des oxyhydroxydes de fer utilisés dépendent des valeurs de surface spécifique et de concentration de sites ayant servi à leur calcul. Comme discuté précédemment (voir la section 4), on n'a pu trouver dans la littérature aucun ensemble de valeurs consistantes de surface spécifique, de concentration de sites et de constantes d'acidité intrinsèques qu'on puisse utiliser avec la version couche diffuse du MCS pour la lépidocrocite ou la goethite. La disponibilité de tels ensembles pourrait permettre d'estimer des valeurs de K_{Cu}^{int} différentes de celles présentées.

4.4 Modélisation du comportement de sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques.

Dans cette dernière section, nous comparons la sorption du Cu sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques avec celle obtenue pour les oxyhydroxydes de fer synthétiques étudiés. Les figures 4.6 à 4.9 présentent les résultats de % de sorption de Cu sur les quatre oxyhydroxydes de fer diagénétiques (échantillons T1, T2, T3, S1) (voir la section 2.2). Les valeurs numériques sont présentées dans les tableaux 3.5 à 3.9. Comme les concentrations de Fe ont varié au cours des expériences de sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques suite au prélèvement d'échantillons d'eau en cours d'expérience (voir les tableaux 3.5 à 3.9), on a tenu compte de cet effet lors du calcul des

courbes comparatives de sorption de Cu avec les oxyhydroxydes de fer synthétiques. A chaque pH correspondant à une mesure de % de sorption pour les oxyhydroxydes de fer diagénétiques, on a donc calculé quel devrait être le % de sorption de Cu prédit par la version couche diffuse du MCS et ce, pour chacun des trois oxyhydroxydes de fer synthétiques étudiés. Pour ce calcul, on a utilisé les valeurs de [Cu] et [Fe] apparaissant aux tableaux 3.5 à 3.9, les valeurs de surface spécifique, de concentration de sites et de constantes d'acidité intrinsèques apparaissant au tableau 4.1 et les constantes intrinsèques K_{Cu}^{int} estimées pour chacun des oxyhydroxydes de fer synthétiques (voir les sections 4.2 et 4.3; $10^{2.83}$ pour la ferrihydrite, $10^{1.23}$ pour la lépidocrocite, $10^{0.84}$ pour la goethite).

Les figures 4.6 à 4.9 montrent, particulièrement aux pH correspondant à moins de 80 % de sorption de Cu, que la sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques ressemble plus à celle observée pour la ferrihydrite et la lépidocrocite synthétiques qu'à celle observée pour la goethite synthétique. Fait intéressant, soulignons qu'une étude récente (Fortin, 1992) a montré que les oxyhydroxydes de fer diagénétiques sont formés en bonne proportions de lépidocrocite (35%) et de ferrihydrite (65%) pour le lac Tantaré et essentiellement de ferrihydrite pour le lac Silver. La même étude montre que le matériel diagénétique récolté inclut de la matière organique, des rapports molaires moyens de 4.02 et 3.98 entre le C_{org} et le Fe

ont été mesurés pour des oxyhydroxydes de fer diagénétiques récoltés dans les lacs Tantaré et Silver. Une partie de ce carbone organique pouvant être adsorbé par les oxyhydroxydes de fer. Tipping et al. (1983) ont montré qu'à pH faible, les substances humiques s'adsorbaient fortement sur la goethite. La grande affinité de la matière organique naturelle pour le cuivre (Sigg et al., 1987) étant bien connue, les % de sorption plus élevés observés expérimentalement dans cette zone de pH pourraient être expliqués par la formation de complexes ternaires (oxyhydroxyde de fer-acide humique-cuivre).

Par ailleurs, aux valeurs de pH plus élevées, correspondant à une sorption de Cu de plus de 80 % sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques, on note que la sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques est plus faible que celle prédite pour la lépidocrocite et la ferrihydrite. Pour expliquer ce phénomène, on pourrait invoquer une compétition pour la complexation du cuivre entre ligands dissous et l'oxyhydroxyde de fer diagénétique. La faible affinité de la matière organique pour les oxyhydroxydes de fer à pH élevé (Davis, 1984) favoriserait ce comportement. Nous n'avons malheureusement pas mesuré les concentrations de carbone organique dissous lors de nos expériences, ce qui nous aurait permis de disposer d'un ensemble de valeurs expérimentales appropriées pour confirmer ces résultats.

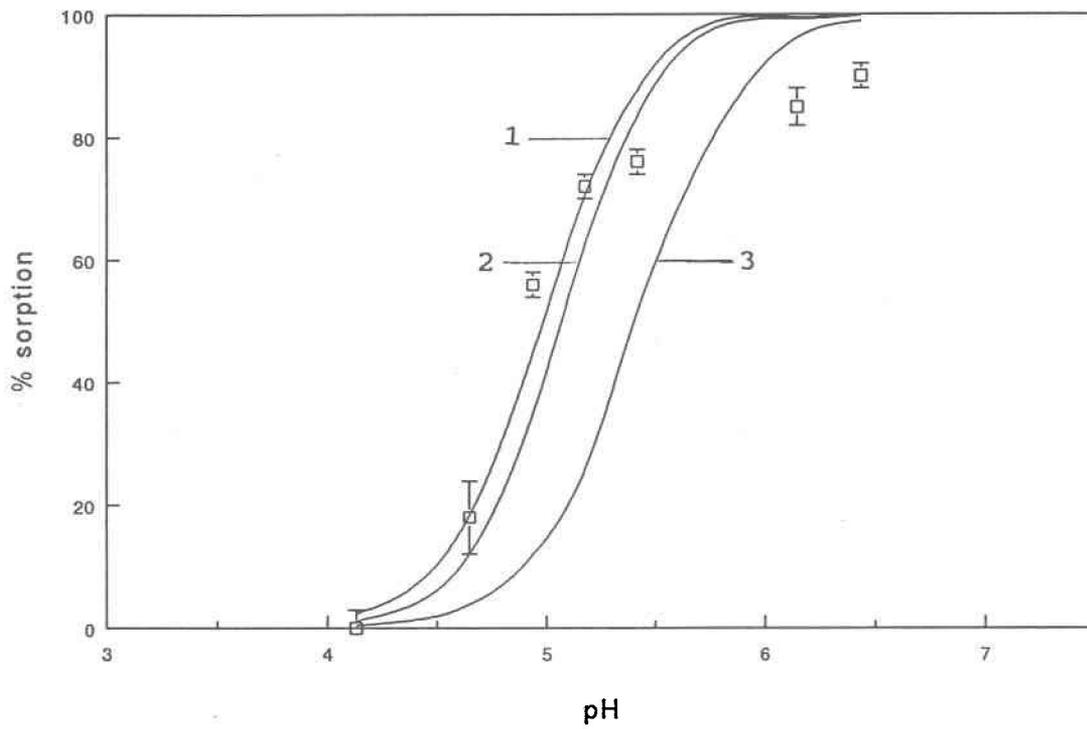


Figure 4.6 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques T1 (\square). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).

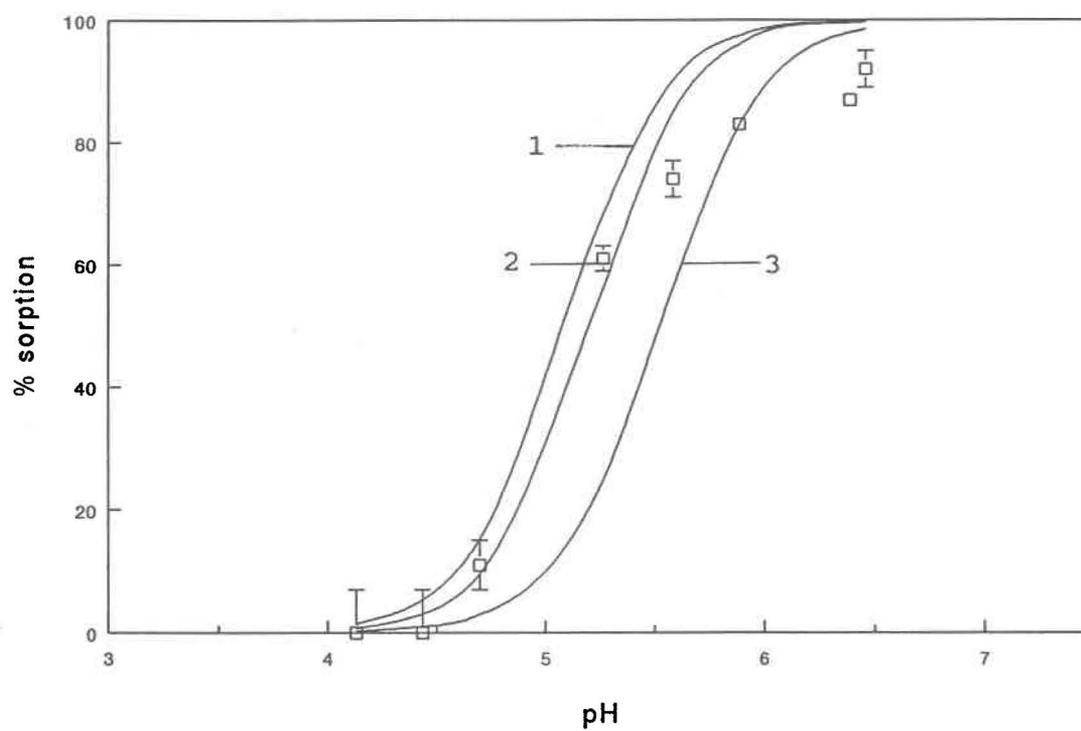


Figure 4.7 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénetiques T2 (\square). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).

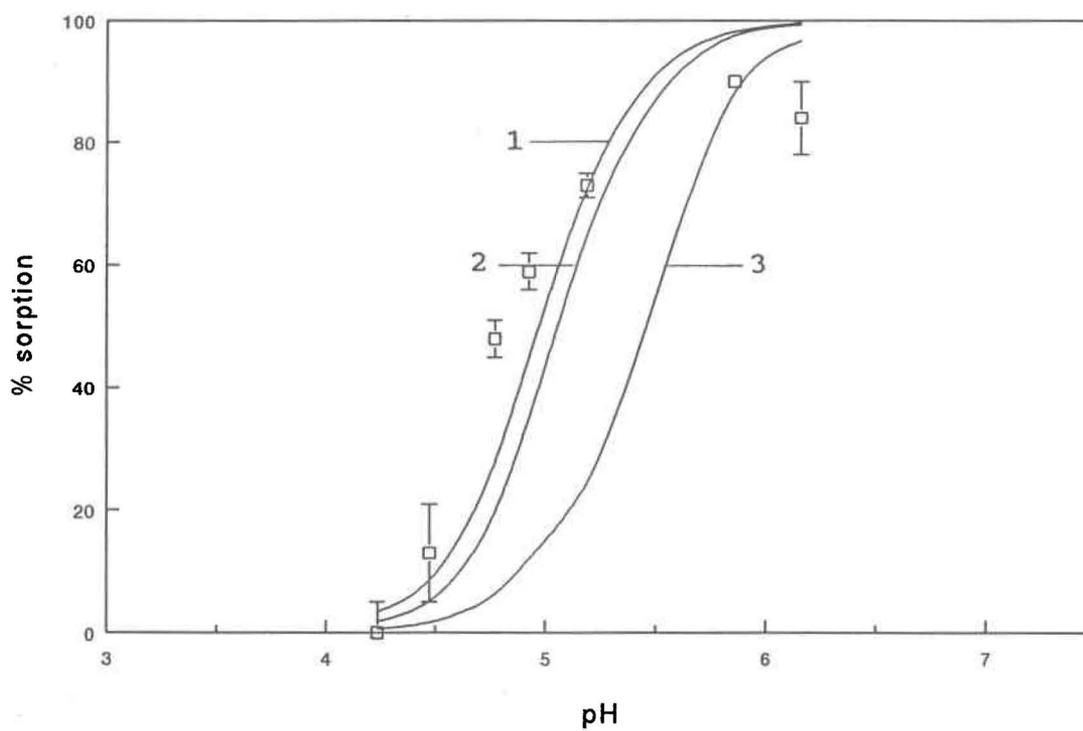


Figure 4.8 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénetiques T3 (□). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).

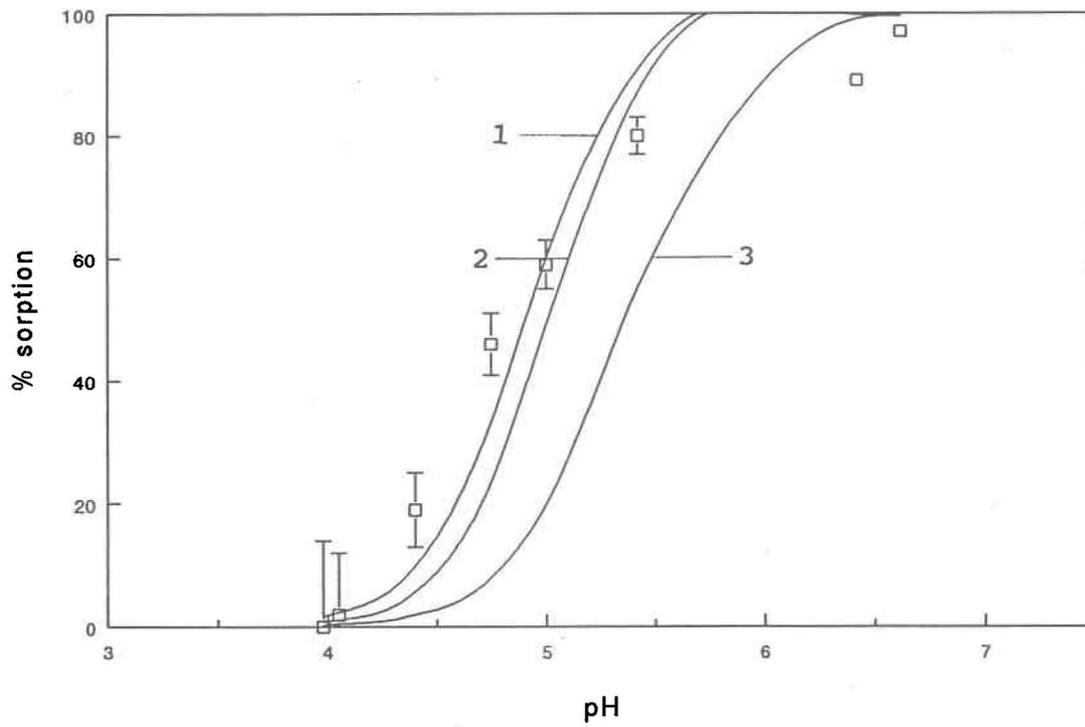


Figure 4.9 Sorption du cuivre sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques S1 (\square). Les courbes correspondant aux mêmes concentrations de Fe et Cu dans le système ont été tracées pour comparaison avec la lépidocrocite (1), la ferrihydrite (2) et la goethite (3).

CHAPITRE 5

CONCLUSION

5. CONCLUSION

La cinétique de sorption du cuivre sur différents oxyhydroxydes de fer est un élément important à considérer lors d'études de sorption cherchant à reproduire les conditions environnementales. Cette étude démontre que l'utilisation d'un temps de contact court sous-estime d'environ 20% la valeur de la constante de sorption intrinsèque ($\log K_{Cu}^{int}$) pour la ferrihydrite.

A un pH donné, la capacité de sorption des différents oxyhydroxydes de fer synthétiques dépend des caractéristiques physiques propres à chacun. Pour un poids égal de sorbant, l'efficacité de sorption du Cu suit la séquence lépidocrocite > ferrihydrite > goethite. Les valeurs des constantes de sorption intrinsèques déterminées dans ce travail doivent être considérées comme le résultat obtenu en utilisant des ensembles de paramètres d'ajustements à l'aide du modèle de complexation de surface (MCS). Pour déterminer plus correctement la valeur de la constante intrinsèque de sorption du Cu (K_{Cu}^{int}) sur chacun des substrats, il faudrait effectuer l'étude du nombre de sites de sorption (N_s), de la surface spécifique (A) et des constantes d'acidité intrinsèques ($\log K^{int}$) pour chacun des substrats utilisés lors des expériences. Ceci nous permettrait alors de disposer pour chacun des substrats d'un ensemble plus cohérent de paramètres d'ajustements pour les modélisations.

Le % de sorption du Cu sur les oxyhydroxydes de fer diagénétiques correspond mieux à celui de la ferrihydrite et de la lépidocrocite qu'à celui de la goethite. Une diminution du % de sorption par rapport aux valeurs prédites est cependant observée aux valeurs de pH élevées (correspondant à des % de sorption élevés). Ces observations pourraient être attribuées à la compétition entre ligands organiques dissous et oxyhydroxydes de fer diagénétiques, la dissolution de matériel organique serait favorisée aux valeurs de pH plus élevées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alfaro, K., 1993. Estimation des constantes de sorption de métaux traces pour différents substrats des sédiments. Thèse de maîtrise, Université du Québec, INRS-eau, Ste-Foy, Canada, (sous presse).
- Anderson, P.R., Benjamin, M.M., 1985. "Effects of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides". Environ. Sci. Technol., vol. 19, pp. 1048-1053.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M. et Quirk, J.P., 1967. "Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface". J. Physical Chemistry, vol. 71, pp. 550-558.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1983. "Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, pp. 1091-1098.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1982. "The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 46, pp. 1253-1265.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1981. "The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater" Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 281, pp. 788-806.
- Belzile, N., De Vitre R. et Tessier, A., 1989. "In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments". Nature, vol. 340, pp. 376-377.
- Benjamin, M.M. et Leckie, J.O., 1981a. "Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide". J. Colloid Interface Sci., vol. 83, pp. 411-419.
- Benjamin, M.M. et Leckie, J.O., 1981b. "Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide". J. Colloid Interface Sci., vol. 83, pp. 209-221.
- Benjamin, M.M., 1978. Effects of competing metals and complexing ligands on trace metal adsorption at the oxide/solution interface. Thèse de doctorat, Stanford University, Stanford CA, 228 p.
- Borgmann, U. et Charlton, C.C., 1984. "Copper complexation and toxicity to Daphnia in natural waters". J. Great Lakes Res., vol. 10, pp. 393-398.

- Bruemmer, G.W., Gerth, J. et Tiller, K.G., 1988. "Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals". J. Soil Sci., vol. 39, pp. 37-52.
- Crosby, S.A., Glasson, D.R., Cuttler, A.H., Butler, I., Turner, D.R., Whitfield, M. et Millward, G.E., 1983. "Surface areas and porosities of Fe(III)- and Fe(II)- derived oxyhydroxides". Environ. Sci. Technol., vol. 17, pp. 709-713.
- Cusimaro, R.F. et Brakke, D.F., 1986. "Effects of pH on the toxicities of Cadmium, Copper, and Zinc to Steelhead Trout (*Salmo gairdneri*)". Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 43, pp. 1497-1503.
- Davies, S.H.R., 1986. "Mn(II) oxidation in the presence of lepidocrocite: the influence of other ions". Dans: J.A. Davis et K.F. Hayes [Eds], Geochemical processes at mineral surfaces. A.C.S. Ser. 323, pp. 2381-2393.
- Davis, J.A., 1984. "Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 48, pp. 679-671.
- Davis, J.A., James, R.O. et Leckie, J.O., 1978b. "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions". J. Coll. Inter. Sci., vol 67, pp. 90-107.
- Davis, J.A., 1977. Adsorption of trace metals and complexing ligands at the oxide/water interface. Thèse de doctorat, Stanford University, Stanford CA, 286 p.
- Dzombak, D.A. et Morel, F.M.M., 1990, Surface complexation modeling. Hydrated ferric oxide. Wiley Interscience, New York, 393 p.
- Engler, R.M., Brannon, J.M. et Rose, J., 1977. "A practical selective extraction procedure for sediment characterization". Dans: Yen T.F. [Ed], Chemistry of marine sediments. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI., pp. 163-171.
- Fortin, D., Leppard, G.G. et Tessier, A., 1993. "Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides". Geochim. Cosmochim. Acta (accepté pour publication).
- Fortin, D., 1992. Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres. Thèse de doctorat, Université du Québec, INRS-eau, Ste-Foy, Canada, 239 p.

- Hoffman, S.J. et Fletcher, W.K., 1979. "Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure". Dans: Watterson J.R. et Theobald P.K. [Eds], Geochemical exploration 1978. Assoc. Explor. Geochem., pp. 289-299.
- Honeyman, B.D. et Santschi, P.H., 1988. "Metals in aquatic systems". Environ. Sci. Technol., vol. 22, pp. 862-871.
- Johnson, C.A., 1986. "The regulation of trace element concentrations in river and estuarine water contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 50, pp. 2433-2438.
- Krauskopf, K.B., 1956. "Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 9, pp. 1-32B.
- Laurén, D.J. et McDonald, D.G., 1986. "Influence of water hardness, pH, and alkalinity on the mechanisms of copper toxicity in juvenile rainbow trout, *Salmo gairdneri*". Can. J. Aquat. Sci., vol. 43, pp. 1488-1496.
- Lion, L.W., Altmann, R.S. et Leckie, J.O., 1982. "Trace-Metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings". Environ. Sci. Technol., vol. 16, pp. 660-666.
- Luoma, S.N., 1983. "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review". Sci. Total Envir., vol. 28, pp. 1-22.
- Luoma, S.N. et Bryan G.W., 1981. "A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants". Sci. Total Environ., vol. 17, pp. 165-196.
- Luoma, S.N. et Davis, J.A., 1983. "Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments". Mar. Chem., vol. 12, pp. 159-181.
- Oakley, S.M., Nelson, P.O. et Williamson, K.J., 1981. "Model of trace-metal partitioning in marine sediments". Environ. Sci. Technol., vol. 15, pp. 474-480.
- Okazaki, M., Takamidoh, K. et Yamane, I., 1986. "Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crystallinities". Soil Sci. Plant Nutr., vol. 32, pp. 523-533.

- Papelis, C., Hayes, K.F. et Leckie, J.O., 1988. "HYDRAOL: a program for the determination of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface". Technical report 306, Dept. Environ. Eng. and Science, Stanford University, Stanford CA, 130 p.
- Schindler, P.W., 1981. "Surface complexes at oxide-water interfaces". Dans: M.A. Anderson et A.J. Rubin [Eds], Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Arbor Science Publishers, Michigan, pp. 1-49.
- Schindler, P.W., Furst, B., Dick, R. et Wolf, P.U., 1976. "Ligand properties of surface silanol groups: I. surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ". J. Colloid Interface Sci., vol. 55, pp. 469-475.
- Schindler, P.W., 1967. "Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxyde carbonates". Dans: W. Stumm [Ed], Equilibrium concepts in natural water systems. Adv. Chem. Ser., vol. 67, pp. 196-221.
- Schwertmann, U. et Cornell, R.M., 1991. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, 137 p.
- Schwertmann, U. et Taylor, R.M., 1979. "Natural and synthetic poorly crystallised lepidocrocite". Clay Minerals, vol. 14, pp. 285-293.
- Sigg, L.M., Sturm, M. et Kistler, D., 1987. "Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich". Limnol. Oceanogr., vol. 32, pp. 112-130.
- Sigg, L.M., 1985. "Metal transfer mechanism in lakes; the role of settling particles". Dans: W. Stumm [Ed], Chemical Processes in Lakes. Wiley-Interscience, New York, pp. 283-310.
- Sigg, L.M., 1979. Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Saeuren mit α -FeOOH (goethit) in waessriger Loesun. Thèse de doctorat, ETH, Zurich, 141 p.
- Stumm, W. et Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry. 2^e ed., Wiley-Interscience, New York, 780 p.
- Stumm, W., Huang, C.P. et Jenkins, S.R., 1970. "Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems". Croat. Chimica Acta, vol. 42, pp. 223-245.
- Sung, W. et Morgan, J.J., 1981. "Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 45, pp. 2377-2383.

Swallow, K.C., Hume, D.N., et Morel, M.M., 1980. "Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide". Environ. Sci. Technol., vol. 14, pp. 1326-1331.

Tessier, A., 1992. "Sorption of trace metals on natural particles in oxic environments". Dans: J. Buffle et H.P. Van Leeuwen [Eds], Environmental Analytical and Physical Chemistry Series: Environmental Particles; volume 1. Lewis Publishers, Boca Raton, FA, pp. 425-453.

Tessier, A., Carignan, R. et Belzile, N., 1990. "Reactions of trace elements near the sediment-water interface in lakes". Dans: J. De Pinto et W. Lick [Eds], Transport and transformation of contaminants near the sediment-water interface. (Springer-Verlag, Berlin; sous presse)

Tessier, A. et Campbell, P.G.C., 1987. "Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability". Hydrobiol., vol. 149, pp. 43-52.

Tessier, A., Rapin, F. et Carignan, R., 1985. "Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, pp. 183-194.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, N., 1979. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". Anal. Chem., vol. 51, pp. 844-851.

Tipping, E., Griffith, J.R. et Hilton, J., 1983. "The effect of adsorbed humic substances on the uptake of Copper(II) by goethite". Croat. Chim. Acta, vol. 56, pp. 613-621.

Westall, J. et Hohl, H., 1980. "A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface". Adv. Colloid Interface Sci., vol.12, pp. 265-294.