

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**Méthode analytique *in situ* pour la mesure des cations métalliques
libres dans les eaux de surface**

Par
Simon Leclair

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur externe	Dominic Larivière Département de Chimie Université Laval
Examineur interne	Charles Gobeil INRS-ETE
Directeur de recherche	Claude Fortin INRS-ETE
Codirecteur de recherche :	Peter G.C. Campbell INRS-ETE
Codirecteur de recherche :	Bernard Vigneault Commission Géologique du Canada

REMERCIEMENTS

Je désire remercier mon directeur M. Claude Fortin pour sa disponibilité, son support et son encouragement. De plus, je tiens à remercier mes co-directeurs Peter Campbell et Bernard Vigneault pour leurs conseils. Je souhaite remercier mes collègues de laboratoire Michel, Anne, Zhongzhi et Jacqueline pour avoir pris le temps de répondre à mes nombreuses questions lorsque je n'étais pas certain de mes manipulations. Je tiens aussi à remercier Isabelle Lavoie pour m'avoir aidé lors de mes analyses statistiques. J'ai beaucoup appris durant ce séjour à l'INRS-ETE.

Je tiens aussi à remercier Stéfane Prémont et Lise Rancourt pour leur aide. Je veux aussi remercier les techniciens de laboratoire de l'INRS, Anissa Bensadoune, René Rodrigue, Julie Perreault, Sébastien Duval et Jean-François Dutil pour avoir pris le temps de répondre à mes questions.

Je veux aussi remercier mes amis et ma famille pour leur support tout au long de ma maîtrise. Ils m'ont grandement encouragé lorsque j'en avais le plus besoin.

Je tiens aussi à remercier nos collègues de Ressources naturelles Canada (RNCAN) et d'Environnement Canada (EC) pour nous avoir aidés lors de nos échantillonnages de la rivière Athabasca. Une partie du soutien financier de ce projet a été octroyé par le Programme du Fonds pour l'énergie propre de RNCAN.

RÉSUMÉ

Il est connu que la biodisponibilité d'un métal dépend principalement de sa concentration sous sa forme libre. Il importe donc d'avoir des méthodes analytiques pour déterminer cette dernière. Une approche consiste à mettre en équilibre une résine avec les métaux dissous mais nécessite actuellement d'apporter l'échantillon du terrain au laboratoire et la manipulation de l'échantillon peut mener à une contamination en métaux. L'objectif de cette étude est de développer une approche *in situ*. Afin de tester cette approche sur le terrain, des échantillonneurs contenant environ 30 mg de résine ont été déployés en mai et septembre 2011 pendant deux semaines à cinq sites différents du bassin versant des rivières Athabasca et Muskeg (Fort McMurray, AB). En parallèle, des échantillons ont été prélevés pour le dosage des métaux libres avec la méthode traditionnelle en laboratoire afin de la comparer avec l'approche *in situ*.

Cette approche *in situ* nécessite une série d'étalonnages en fonction de la composition de la colonne d'eau, le paramètre principal étant la concentration en Ca^{2+} . On a obtenu de très bonnes relations entre le coefficient de distribution (paramètre établissant le lien entre la concentration de métal libre en solution et la quantité de métal lié à la résine) en fonction de la concentration du calcium lié sur la résine divisée par celle du calcium en solution ($R^2 = 0.97, 0.95, 0.91$ et 0.93) pour le Cd, le Co, le Ni et le Zn respectivement. Par contre, notre étalonnage a été effectué à des pH (6.2 à 7.8) inférieurs à celui de la rivière Athabasca en raison de la précipitation possible du calcium au pH naturel de cette rivière (. Comme les résultats suggèrent la présence d'interférences de la part de complexes inorganiques à des pH élevés, l'applicabilité de la méthode à des pH élevés demeure à être vérifiée de façon rigoureuse. La variation du coefficient de distribution avec le pH était plus grande pour le Pb et le Zn que pour celle des trois autres métaux. Les coefficients de distribution du Pb et du Zn étaient respectivement de 37 ± 5 L/g et de 17 ± 3 dans une solution à pH 6.3 ainsi que de 150 ± 50 L/g et de 28 ± 4 dans une solution à pH de 8.3.

Cette étude suggère qu'il n'y avait pas une contamination notable ni de changement de spéciation des métaux à cause de l'exploitation du bitume près de la rivière Athabasca, car les concentrations des métaux dissous en amont des sites d'exploitation étaient souvent égales aux concentrations en aval. Par exemple, les [Ni] en amont des sites d'exploitation, au mois de septembre, étaient de 19 ± 1 et 19.2 ± 0.5 nM tandis que celles en aval se situaient entre 18.6 ± 0.8 et 19.9 ± 0.6 nM. De plus, les pourcentages des métaux libres en aval des sites

d'exploitation du bitume étaient similaires à ceux en amont. Par exemple, les pourcentages du Ni^{2+} , au mois de septembre, avec la méthode *in situ* se situaient entre 39 et 63 % dans la rivière par rapport au Ni total dissous.

Dans les travaux à venir, il serait bon d'augmenter le nombre d'échantillonneurs (>4) par site ainsi que d'apporter certaines améliorations à la technique *in situ* (ex : améliorer les protocoles de manipulation pour réduire la contamination) pour diminuer l'écart-type de la méthode *in situ*. Par la suite, il serait souhaitable de faire une nouvelle comparaison avec la méthode de laboratoire. Néanmoins, les données obtenues pour le Co^{2+} et le Ni^{2+} par la méthode de laboratoire et la méthode *in situ* montrent des résultats similaires et prometteurs. Par exemple, les $[\text{Ni}^{2+}]$ dans la rivière Athabasca, au mois de septembre, données par la TEI en laboratoire se situaient entre 7.0 ± 0.4 et 8.0 ± 0.7 nM tandis que celles de la méthode *in situ* se situaient entre 7.5 ± 0.4 et 12 ± 3 nM. Cette étude aura permis de démontrer qu'une approche *in situ* peut être appliquée à l'échange ionique.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

1	INTRODUCTION.....	1
1.1	LES METAUX ET LEUR SPECIATION	1
1.2	METHODES D'ANALYSE DES IONS METALLIQUES LIBRES.....	4
1.2.1	<i>Comment choisir la meilleure méthode?</i>	4
1.2.2	<i>Méthodes de spéciation</i>	5
1.3	THEORIE DE LA TECHNIQUE D'ÉCHANGE IONIQUE	6
1.3.1	<i>Méthode</i>	6
1.3.2	<i>Effets du pH et des cations majeurs sur le coefficient de distribution</i>	8
1.4	REVUE DE LITTERATURE.....	9
1.4.1	<i>Évolution de la méthode de laboratoire</i>	9
1.4.2	<i>Sélectivité de la méthode</i>	11
1.4.3	<i>Utilisation de la TEI</i>	12
1.4.4	<i>La méthode TEI in situ</i>	13
1.4.5	<i>Problématique liée à la production de pétrole à partir des sables bitumineux</i>	14
1.5	OBJECTIFS.....	16
2	METHODOLOGIE.....	17
2.1	PRODUITS, REACTIFS ET ACCESSOIRES.....	17
2.2	CHOIX DES METAUX ET DES SITES DE LA RIVIERE ATHABASCA	19
2.3	PREPARATION, MISE A L'EAU ET RECUPERATION DES ECHANTILLONNEURS	21
2.3.1	<i>Cellules à diffusion</i>	21
2.3.2	<i>Cassettes à dialyse</i>	23
2.4	TRAITEMENT DES ECHANTILLONNEURS AU LABORATOIRE	27
2.4.1	<i>Cellules à diffusion</i>	27
2.4.2	<i>Cassettes à dialyse</i>	28
2.5	TEI.....	30
2.5.1	<i>Montage expérimental</i>	30
2.5.2	<i>Optimisation de la TEI</i>	31
2.5.3	<i>Étalonnage de la technique d'échange ionique</i>	33
2.5.4	<i>Vérification de la sélectivité de la TEI</i>	35
2.6	MODELES THERMODYNAMIQUES MINEQL ET WHAM VII	36
2.7	TESTS STATISTIQUES.....	37

2.8	APPAREILS ANALYTIQUES.....	38
2.8.1	<i>Témoins ou « blancs »</i>	38
2.8.2	<i>Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Varian)</i>	38
2.8.3	<i>Spéctrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Thermo Element, ICP-MS)</i>	39
2.8.4	<i>Chromatographie ionique (DX-300 Gradient Chromatography Systems, Dionex)</i>	40
2.8.5	<i>Analyseur de carbone (TOC-5000A, Shimadzu)</i>	40
3	RESULTATS ET DISCUSSION.....	41
3.1	TESTS PRELIMINAIRES ET MODIFICATION DE LA TEI	41
3.1.1	<i>Atteinte de l'équilibre entre la résine et la solution à doser</i>	41
3.1.2	<i>Effet des métaux dissous sur les coefficients de distribution</i>	46
3.1.3	<i>Sélectivité de la méthode</i>	49
3.2	ÉTALONNAGES	51
3.3	LIMITE DE DETECTION DE LA TEI.....	56
3.4	RESULTATS DES MASSES DE LA RESINE DANS LES CASSETTES AVEC DIFFERENTES METHODES DE MESURE OU DE CALCULE.	57
3.5	COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RIVIERES ATHABASCA ET MUSKEG AUX MOIS DE MAI ET DE SEPTEMBRE 2011	59
3.5.1	<i>Suivi longitudinal et saisonnier</i>	59
3.5.2	<i>Comparaison des concentrations observées avec les critères de la qualité de l'eau et autres données publiées.</i>	63
3.5.3	<i>Comparaison entre les méthodes de spéciation</i>	64
4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	79
5	BIBLIOGRAPHIE.....	83
6	ANNEXES	89
6.1	ANNEXE A : METHODOLOGIE	89
6.2	ANNEXE B : ÉTALONNAGE DE LA TEI	94
6.3	ANNEXE C : BLANCS.....	108
6.4	ANNEXE D : LIMITES DE DETECTION.....	110
6.5	ANNEXE E : DONNEES DE TERRAIN.....	113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Classement des métaux selon leur toxicité et leur accessibilité (tiré de Wood (1974)).	1
Tableau 2.1 : Concentrations moyennes mesurées en cations majeurs dans les solutions expérimentales pour vérifier le temps d'atteinte de l'équilibre entre la solution et une masse d'environ 30 mg de résine se trouvant dans des cassettes à dialyse ($[] \pm \sigma$).	25
Tableau 2.2 : Concentrations moyennes mesurées en métaux traces dans les solutions expérimentales pour vérifier le temps d'atteinte de l'équilibre entre la solution et une masse d'environ 30 mg de résine se trouvant dans des cassettes à dialyse ($[] \pm \sigma$).	25
Tableau 2.3 : Étapes expérimentales de la TEI (tiré de Crémazy (2008)).	32
Tableau 2.4 : Concentrations des cations dans les solutions étalons.	34
Tableau 3.1 : Inférence sur la pente des coefficients de distribution en fonction des métaux dissous.	48
Tableau 3.2 : Spéciation des métaux dans la solution d'étalonnage à pH 6.3 et 8.3.	51
Tableau 3.3 : Sélectivité relative des métaux traces pour une résine de type sulfonique (tiré de Fortin (1996)).	53
Tableau 3.4 : Rapports de la $[M]_s/[M]_e$ en pourcentage (moyenne $\pm \sigma$).	54
Tableau 3.5 : Valeurs- <i>P</i> pour l'ANOVA à deux facteurs pour les sites, les mois et l'interaction mois avec sites.	59
Tableau 3.6 : « Criterion Continuous Concentration » des métaux étudiés comparées aux concentrations dissoutes dans la rivière Athabasca ($[] \pm \sigma$).	64
Tableau 3.7 : Nombre de réplifications des échantillons de la figure 3.9 pour la TEI <i>in situ</i> .	66
Tableau 3.8 : Pourcentage des métaux libres.	71
Tableau 3.9 : Composition chimique de la rivière Athabasca ($[] \pm \sigma$).	73
Tableau 3.10 : Ratios de $[M]_{\text{dissous}}/[SH]$ ainsi que $[M^{2+}]_{\text{WHAM}}$ (moyenne $\pm \sigma$).	75
Tableau 3.11 : Rapports ($[M]_{\text{dissous}}/[SH]_{\text{mai}} / ([M]_{\text{dissous}}/[SH]_{\text{sept}}$).	75
Tableau 6.1 : pH des étalons.	94
Tableau 6.2 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ et $\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ des étalons.	96
Tableau 6.3 : Volumes d'élution et concentrations dans les éluats des étalons.	99
Tableau 6.4 : Coefficients de distribution des étalons avec variables.	104
Tableau 6.5 : Blancs des métaux traces.	108
Tableau 6.6 : Limites de détection pour chaque échantillon de terrain.	110
Tableau 6.7 : pH des échantillons de terrain.	113
Tableau 6.8 : Comparaison des masses mesurées avec les masses calculées de la TEI <i>in situ</i> .	114
Tableau 6.9 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ des échantillons de terrain.	115
Tableau 6.10 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI en laboratoire.	118
Tableau 6.11 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI <i>in situ</i> .	120
Tableau 6.12 : Coefficients de distribution de la TEI en laboratoire.	122

Tableau 6.13 : Coefficients de distribution de la TEI <i>in situ</i>	124
Tableau 6.14 : Détermination des métaux libres à partir de la DGT.	125

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Spéciation chimique des métaux traces en solution (adaptée de Twiss <i>et al.</i> (2001) et Schulten et Schnitzer (1993)).	2
Figure 1.2 : Modèle du ligand biotique (adaptée de Janssen <i>et al.</i> (2003)).	4
Figure 1.3 : Résine Dowex (adaptée de Crémazy (2008)).	7
Figure 1.4 : Production annuelle de pétrole à partir des sables bitumineux en Alberta (adaptée d'Energy Resource Conservation Board (2012)).	14
Figure 2.1 : Sites d'échantillonnage.	19
Figure 2.2 : Récolte des cellules à diffusion et des cassettes à dialyse après deux semaines.	22
Figure 2.3 : Montage illustrant le mélange résine-eau dans une seringue.	24
Figure 2.4 : Schéma de l'insertion d'une solution dans une cassette à dialyse (tirée des recommandations de Pierce (2010)).	25
Figure 2.5 : Montage expérimental pour évaluer le temps nécessaire de l'atteinte de l'équilibre des métaux liés sur la résine dans la cassette avec ceux de la solution externe.	26
Figure 2.6 : Montage utilisé pour récupérer la résine Dowex.	29
Figure 2.7 : Schéma du montage expérimental de la TEI (tirée de Crémazy (2008)).	31
Figure 2.8 : Montage expérimental de l'étalonnage des solutions à pH 8.3.	36
Figure 3.1 : Volume nécessaire pour atteindre l'équilibre du Cd, du Co, du Ni, du Pb et du Zn (30.9 ± 0.5 ; 200 ± 14 ; 260 ± 11 ; 60 ± 13 ; 230 ± 80 nM respectivement) dans une solution contenant une [Ca] de $630 \mu\text{M}$ et une masse moyenne de résine de 16.58 ± 0.05 mg.	43
Figure 3.2 : Volume nécessaire pour atteindre l'équilibre du Cd, du Co et du Ni (19.3 ± 0.7 , 160 ± 12 et 150 ± 4 nM respectivement) dans une solution contenant une [Ca] de $50 \mu\text{M}$ ainsi qu'une masse moyenne de résine de 8 ± 1 mg.	44
Figure 3.3 : Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (méthode <i>in situ</i> ; [Cd], [Co], [Ni], [Pb] et [Zn] échantillon à jour 0 : 270 ± 5 ; 510 ± 20 ; 540 ± 20 ; 130 ± 30 ; 590 ± 40 nM respectivement). La [Ca] est de $680 \mu\text{M}$ et une masse moyenne de résine de 29 ± 4 mg. Pour tous ces graphiques, l'axe des x commence à 4. Les [Co], [Ni] et [Zn] commencent à 300 nM tandis que les [Cd] et [Pb] commencent à 150 et 0 nM respectivement pour l'axe des y.	45
Figure 3.4 : Effet des métaux dissous sur les coefficients de distribution avec quatre différentes gammes de [Ca].	47
Figure 3.5 : Effet du pH sur les coefficients de distribution.	49
Figure 3.6 : Coefficients de distribution en fonction de la $[\text{R}_2\text{Ca}]/[\text{Ca}]$ (l'axe des x commence à 1).	52
Figure 3.7 : Changement de la spéciation de cinq métaux divalents en fonction du pH. Notez que les courbes des espèces $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et ZnCO_3 se chevauchent et que cette dernière n'est pas	

visible sur la figure. La spéciation a été estimée en présumant qu'il n'y avait aucune précipitation.....	55
Figure 3.8 : Suivi longitudinal et saisonnier des concentrations des métaux en fonction des mois et des sites, où AR-00 et AR-01 sont en amont des sites de l'exploitation des sables bitumineux. (M: échantillonnage du mois de mai et S: échantillonnage du mois de septembre) (Les blancs de terrain pour le Cd, le Co, le Ni, le Pb et le Zn sont de <0.01, <0.05-0.1, 0.4-0.7, 0.03-0.04 et 0.8-6 nM au mois de mai et <0.04, <0.2, <0.3, <0.06 et 2.4-21 nM au mois de septembre respectivement. Ces blancs n'ont pas été soustraits des valeurs présentées dans cette figure.).....	62
Figure 3.9 : Spéciation du Co et du Ni en fonction des sites.	67
Figure 3.10 : Comparaison des $[M^{2+}]_{TEI}$ avec $[M^{2+}]_{WHAM}$ et $[M]_{WHAM}$ inorganique.	76
Figure 6.1 : Synthèse de la méthodologie.	89
Figure 6.2 : Coefficients de distribution en fonction de la $[R_2Ca] + [R_2Mg]/[Ca] + [Mg]$ (l'axe des x commence à 0.8).	107

LISTE DES ABRÉVIATIONS

$\lambda_{o,i,pH}$	Coefficient de distribution (pour un pH et une force ionique donnés)
AB	Alberta
AF	Acide fulvique
ACS	American Chemical Society
AH	Acide humique
ANOVA	Analyse de la variance
bI/j	Barils par jour
CCC	« Criterion Continuous Concentration »
COD	Carbone organique dissous
DE	Diamètre externe
DGT	Technique du gradient de diffusion en couche mince
DGT-D	DGT « diffusif »
DGT-R	DGT « restrictif »
DI	Diamètre interne
EC	Environnement Canada
EPPS	Acide <i>N</i> -(2-Hydroxyéthyle)pipérazine- <i>N'</i> -(3-propanesulfonique)
ESRD	“Alberta Environment and Sustainable Resource Development”
HDPE	Polyéthylène à haute densité
HFPLM	“Hollow fiber permeation liquid membranes”
I	Force ionique
ICP-AES	Spectrométrie d’émission atomique à plasma à couplage inductif
ICP-MS	Spéctrométrie de masse à plasma à couplage inductif
INRS-ETE	Institut national de la Recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement
K	Constante d’équilibre chimique
L	Ligand
LD	Limite de détection
M^{z+}	Ion métallique libre (incluant sa sphère d’hydratation)
$[M]_e$	Concentrations des métaux à l’entrée de la colonne
$[M]_{él}$	Concentration du métal dans l’éluat
$[M]_{ino}$	Concentration du métal inorganique
$[M^{2+}]_{in situ}$	Concentration du métal libre calculée avec la méthode <i>in situ</i>
$[M^{2+}]_{lab}$	Concentration du métal libre calculée avec la méthode de laboratoire
$[M]_s$	Concentration du métal à la sortie de colonne
$[M]_{SE}$	Concentration du métal dans la solution externe de la cassette
$[M]_{SIAR}$	Concentration du métal dans la solution interne de la cassette avec résine
$[M]_{SISR}$	Concentration du métal dans la solution interne de la cassette sans résine

[M] _w	Concentration du métal estimée à partir de WHAM VII
MI	Ions majeurs et nutriments
MIL	Modèle de l'ion libre
ML	Métal complexé
MLB	Modèle du ligand biotique
MOD	Matière organique dissous
MOPS	Acide 3-(N-morpholino)-propanesulfonique
m _r	Masse de la résine
M-X-cell	Métal lié à un ligand cellulaire de la membrane cellulaire
NTA	Acide nitrilotriacétique
PP	Polypropylène
RAMP ¹	“Regional Aquatics Monitoring Program”
R ₂ M	Sites de liaison de la résine occupés par l'ion métallique M ²⁺
RNCAN	Ressources Naturelles Canada
[SH]	Substance humique = [AF] + [AH]
t _{crit}	Statistique t de Student retrouvée dans un tableau de Student avec n-2 degré de liberté et un niveau de confiance de 95 %.
t _{exp}	Statistique t de Student calculée à partir des données
TE	Éléments traces
TEI	Technique d'échange ionique
TFE	Tétrafluoroéthylène
TMD	Technique de la membrane Donnan
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Volume
-X-cell	Ligand de la membrane cellulaire
WHAM	“Windermere Humic Aqueous Model”

¹ Ce contenu est la propriété de Regional Aquatics Monitoring Program (“RAMP”). Il est reproduit sous une licence et une permission de RAMP par l'entremise de son site internet (www.ramp-alberta.org).

1 INTRODUCTION

1.1 Les métaux et leur spéciation

Parmi les 112 éléments du tableau périodique, 88 ont des propriétés métalliques. Les organismes vivants ont besoin de certains métaux pour vivre. On les retrouve soit en quantité importante (ex : Ca, Mg et Na), soit en quantité trace (ex : Co, Cu et Zn) dans les milieux aquatiques. Il existe aussi des métaux non essentiels (ex. : Cd, Hg et Pb). Par contre, tous les métaux peuvent devenir toxiques s'ils sont au-delà d'une concentration tolérable (Olivier, 2009). Le tableau 1.1 propose un classement des métaux selon leur toxicité et disponibilité. Les métaux retrouvés dans l'environnement peuvent provenir de sources anthropiques (ex. : les effluents miniers ou d'usines qui transforment les métaux, les fonderies de métaux et la combustion du pétrole ou du charbon) ou de sources naturelles (ex. : les volcans, les cheminées sous-marine « deep-sea vent », l'altération naturelle des roches) (Luoma et Rainbow, 2008).

Tableau 1.1 : Classement des métaux selon leur toxicité et leur accessibilité (tiré de Wood (1974)).

Éléments inoffensifs		Éléments très toxiques et relativement accessibles			Éléments toxiques, mais insolubles ou très rares	
Ca	Rb	Ag	Al	As	Ba	Ga
Fe	Si	Au	Be	Bi	Hf	In
K	Sr	Cd	Co	Cu	La	Nb
Li		Cr	Hg	Ni	Os	Re
Mg		Pb	Pd	Pt	Rh	Ru
Mn		Sb	Se	Sn	Ta	Ti
Na		Te	Ti	Zn	W	

Les métaux dissous peuvent exister sous plusieurs formes chimiques (espèces). La distribution de ces différentes formes est appelée la spéciation. C'est-à-dire que le même métal peut avoir différents états d'oxydation et former différents complexes, comme le démontre la figure 1.1. Ces réactions sont habituellement réversibles (Pelletier et Campbell, 2008). Ainsi, la spéciation d'un métal donné va dépendre de la physico-chimie du milieu, comme la température, le pH, les concentrations des ligands organiques, les concentrations des cations et les concentrations des anions

inorganiques (Sigg *et al.*, 2000). La spéciation des métaux peut aussi être influencée par la biosynthèse. Un exemple est la biosynthèse du méthylmercure par des microorganismes à partir du mercure inorganique (Randall *et al.*, 2013). Ces paramètres peuvent changer dans le temps. Par exemple, lors de la fonte de la neige au printemps, les pH de trois rivières de la Côte-Nord du Québec (De la Trinité, Aux Rochers et McDonald) diminuent avec l'augmentation de la concentration d'acide organique dans ces rivières. Il y a aussi été observé que durant cette baisse de pH, il y a une mobilisation d'Al et un changement de spéciation de ce métal. (Campbell *et al.*, 1992). Donc, il est fort probable que la spéciation des autres métaux a elle aussi été modifiée durant cette saison.

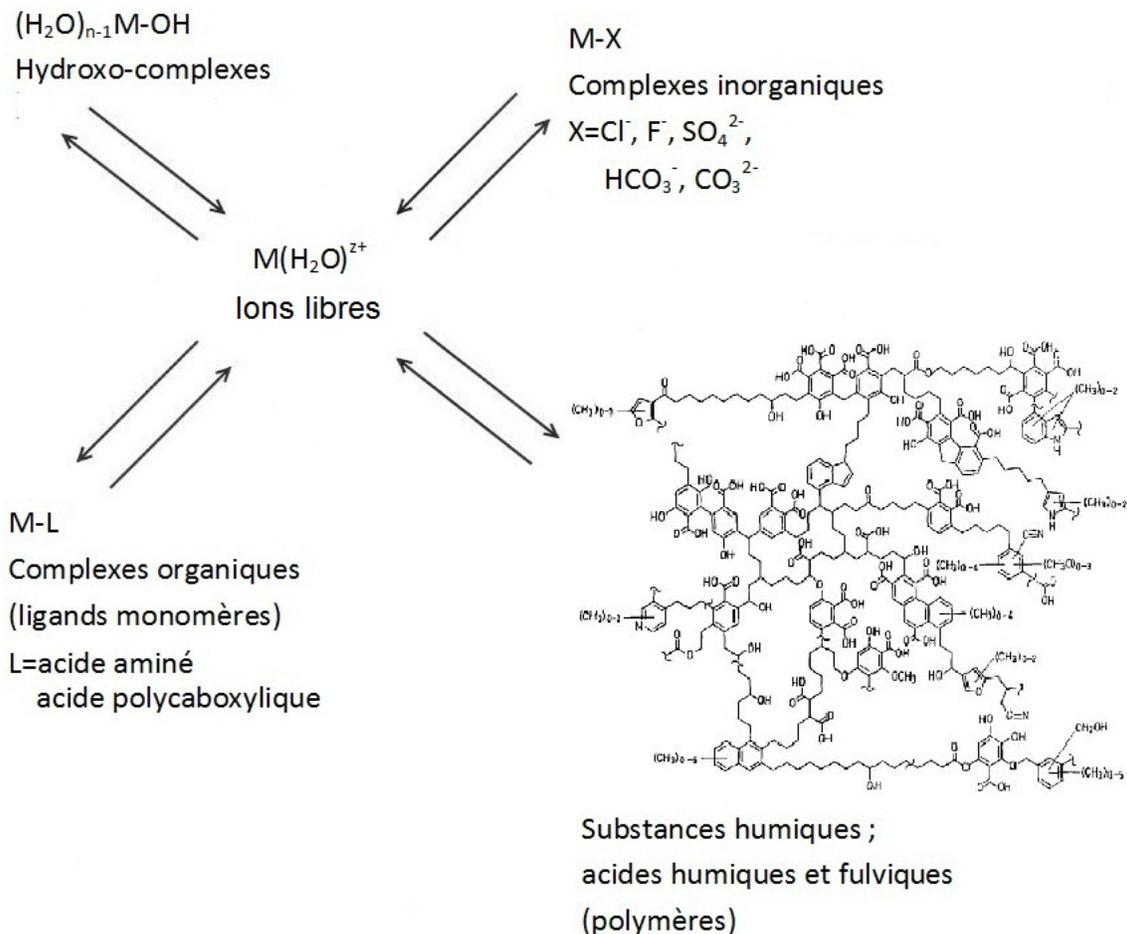


Figure 1.1 : Spéciation chimique des métaux traces en solution (adaptée de Twiss *et al.* (2001) et Schulten et Schnitzer (1993)).

La spéciation des métaux a un rôle important à jouer lorsqu'on étudie la toxicité des métaux. Des études démontrent que l'ion libre (M^{z+}) est un bon indicateur de la toxicité du milieu (Allen *et al.*, 1980; Paquin *et al.*, 2002; Vigneault et Campbell, 2005). Le modèle de l'ion libre (MIL) et le modèle du ligand biotique (MLB) expliquent l'importance de l'ion libre.

Le MIL stipule que la réponse biologique d'un organisme à un métal serait directement proportionnelle à la concentration du métal libre. Pour qu'un métal induise une réponse biologique ou s'accumule dans un organisme, il doit interagir avec la membrane cellulaire ou la traverser. Les deux espèces de métaux, le métal libre (M^{z+}) ou le métal complexé (ML), peuvent interagir avec la membrane. Elles se lient sur un ligand cellulaire de la membrane (-X-cellule) pour former un complexe (M-X-cell). Ces deux réactions sont démontrées par les équations 1.1 et 1.2. Il est possible de démontrer le modèle de l'ion libre à partir de ces équations (Campbell, 1995).



Dans les calculs, le MLB prend en compte les compétitions possibles entre les cations (Ca, Mg, Na, H) avec les métaux libres pour les sites des ligands cellulaires, comme le démontre la figure 1.2. Donc, le MLB reflète davantage la réalité des milieux d'eaux douces que le MIL. En effet, l'application du MLB devient surtout importante dans les eaux douces, car les paramètres physico-chimiques y fluctuent davantage que dans les eaux salées.

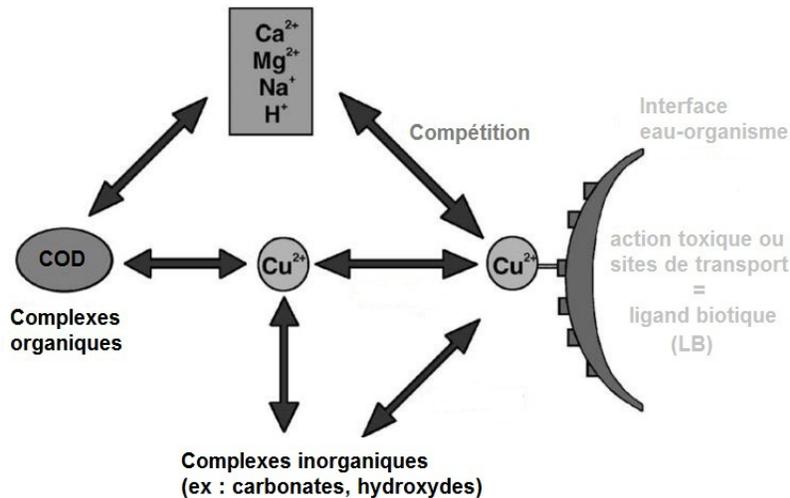


Figure 1.2 : Modèle du ligand biotique (adaptée de Janssen *et al.* (2003)).

Ainsi, il devient important de trouver des méthodes analytiques pour pouvoir doser les métaux libres dans la nature, ce qui permettra de mieux comprendre les effets des métaux sur la toxicité des organismes aquatiques.

1.2 Méthodes d'analyse des ions métalliques libres

1.2.1 Comment choisir la meilleure méthode?

Voici quatre critères importants qu'une nouvelle technique de spéciation des métaux doit respecter. Premièrement, la technique doit être basée sur des principes théoriques bien établis pour prévenir les incertitudes d'effets secondaires mal contrôlés. Deuxièmement, l'équilibre du système doit être perturbé le moins possible par la méthode et les étapes de séparation doivent être évitées. Troisièmement, la technique doit pouvoir doser plusieurs éléments. Quatrièmement, la technique doit être suffisamment sensible pour pouvoir déterminer la spéciation des métaux dans la gamme des concentrations retrouvées en nature Buffle et Staub (1984).

1.2.2 Méthodes de spéciation

Il existe des modèles de spéciation pour évaluer les concentrations des métaux libres, comme WHAM et MINEQL. Par contre, il est difficile de connaître les constantes thermodynamiques des métaux avec la matière organique, due à son hétérogénéité. De plus, les modèles supposent que les équilibres chimiques sont atteints (Batley *et al.*, 2004; Unsworth *et al.*, 2006). Il est donc préférable d'avoir des méthodes analytiques pour déterminer la spéciation des métaux. Malheureusement, la plupart des techniques ne sont pas assez spécifiques aux métaux libres ou ne sont pas assez sensibles pour doser les métaux dans les concentrations retrouvées dans la nature. De plus, elles peuvent souffrir d'interférences dues à l'adsorption de la matière organique sur les appareils analytiques (Fortin *et al.*, 2010).

Par exemple, la voltamétrie, la polarographie et la technique du gradient de diffusion en couche mince (DGT) dosent les complexes labiles et non les métaux libres. La matière organique interfère avec les méthodes polarographiques et les méthodes voltamétriques en s'adsorbant sur la goutte ou sur le film de mercure. Les électrodes sélectives permettent de doser facilement les métaux libres dans un milieu tamponné, mais elles ne sont pas assez sensibles pour les doser aux concentrations retrouvées dans la nature, où ce milieu est très peu tamponné, car les limites de détection habituelles de cette méthode se situent dans les μM . Une exception est celle du Cu, où la limite de détection est de l'ordre de 10^{-8} M. Certains chercheurs ont réussi à atteindre une limite de détection du Cu^{2+} à 10^{-9} M dans une solution sans tampon (Batley *et al.*, 2004; Fortin, 1996; Fortin *et al.*, 2010; Rozan et Benoit, 1999; Zhang et Davison, 1995).

La technique d'échange de ligand couplé avec un détecteur voltamétrique qui utilise un ligand spécifique au métal semble avoir une application intéressante. Par contre, elle est seulement applicable lorsque l'échantillon est bien tamponné. De plus, cette méthode peut nécessiter beaucoup de temps spécialement quand il faut doser plusieurs métaux à la fois. La méthode « hollow fiber permeation liquid membranes » (HFPLM) et la technique de la membrane Donnan (TMD) peuvent aussi être utilisées. Par contre, les résultats obtenus par ces deux méthodes pour le Cd^{2+} sont parfois différents pour le même échantillon d'eau (Sigg *et al.*, 2006). De plus, la TMD n'est pas assez sensible dans la plupart des conditions. La PLM est très difficile à interpréter rigoureusement dans des échantillons environnementaux qui contiennent des ligands hétérogènes et

non uniformes (Worms et Wilkinson, 2008). Il y a aussi l'échantillonneur « gellyfish » qui semble avoir des applications intéressantes. Par contre, il n'a jamais été utilisé dans les eaux douces (Senn *et al.*, 2004). La TEI n'a aucun des problèmes mentionnés ci-dessus et respecte trois des quatre critères spécifiés dans la section 1.2.1, soit sa capacité multiélémentaire, sa sensibilité et sa simplicité (Crémazy, 2008; Fortin et Campbell, 1998; Sweileh *et al.*, 1987; Worms et Wilkinson, 2008). Par contre, la sélectivité à l'ion libre n'est pas parfaite, des complexes neutres ou chargés positivement pouvant parfois se lier de façon significative à la résine et introduire un biais dans la mesure (Sweileh *et al.*, 1987)

1.3 Théorie de la technique d'échange ionique

1.3.1 Méthode

La TEI est basée sur une colonne chromatographique contenant une résine échangeuse de cation permettant de déterminer les concentrations des ions libres en quantité trace dans des échantillons. Le principe de cette méthode est d'obtenir un équilibre de la solution avec la résine. Elle doit aussi respecter les conditions traces, c'est-à-dire que moins de 1 % des sites de la résine doivent être occupés par des métaux. C'est-à-dire que les cations majeurs liés à la résine ($[R_2Ca]$) sont nettement plus abondants que les métaux traces liés à la résine ($[R_2M]$) (Crémazy, 2008). Une résine Dowex a été utilisée durant les expériences. Elle contient un polymère de styrène réticulé à partir du divinylbenzène (DVB) qui possède des groupements fonctionnels benzylsulfoniques ($-SO_3^-$). La structure de cette molécule est montrée à la figure 1.3. Cette résine a été choisie, car les cations s'associent faiblement avec elle. Ainsi, elle risque moins de dissocier les complexes labiles, ce qui est le cas de la résine Chelex qui a une grande affinité pour les métaux bivalents. Ainsi, le maintien des conditions traces sera plus facile avec la résine Dowex qu'avec la résine Chelex (Fortin, 1996). Le choix de la taille de la résine, du degré de réticulation et du grade de la résine joue également un rôle.

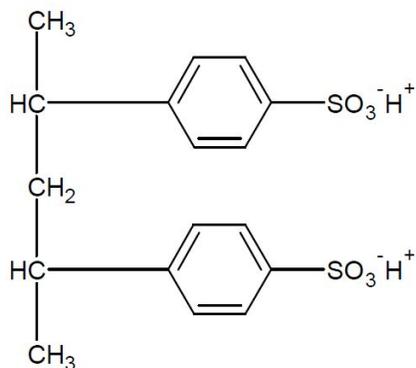


Figure 1.3 : Résine Dowex (adaptée de Crémazy (2008)).

Dans la plupart des cas, plus le diamètre des billes de résine est petit, moins il y a d'espace entre les billes. Un diamètre plus petit augmentera la surface de contact par gramme de résine. Ainsi, il serait plus facile aux ions d'atteindre le centre des billes de résine. Donc, l'atteinte de l'équilibre serait plus rapide. Alors, une plus petite quantité de solution pourrait être utilisée. Le degré de réticulation est un autre facteur important à prendre en considération, car en augmentant, la résine a une limite d'exclusion du poids moléculaire plus petite. Donc, ce facteur augmente la sélectivité de la résine. Par contre, il diminue le taux de diffusion des ions, car la porosité va être plus petite. La résine de grade analytique a une distribution de taille plus homogène que celle d'un grade Dowex. Ainsi, le DOWEX 50W-X8 (50-100 mesh) choisi indique qu'il s'agit d'une résine échangeuse de cations (50W) et que celle-ci a un degré de réticulation de 8 % (Mueller *et al.*, 2012c; Worms et Wilkinson, 2008).

Lorsque la solution est en contact avec la résine sous forme calcique (R_2Ca), les ions libres (M^{2+}) vont déplacer le calcium pour pouvoir atteindre un équilibre, comme le démontre l'équation 1.3. On peut ensuite définir l'équation de la constante d'équilibre pour un pH et une force ionique (I) donnée ($K_{\text{ÉI}}^c$), comme démontrée par l'équation 1.4.



$$K_{\text{ÉI}}^c = \frac{[R_2M][Ca^{2+}]}{[M^{2+}][R_2Ca]} \quad 1.4$$

Si la concentration du contre ion (ex. : Ca) est suffisamment élevée, très peu de métaux traces vont se lier à la résine (R_2M) et les conditions traces seront respectées. Lorsque le pH et la force ionique sont constants, on peut reformuler l'équation 1.4 pour déterminer une constante appelée le coefficient de distribution (λ), comme le démontre l'équation 1.5

$$\lambda_{0,i,pH} = K_{\text{él}}^c \frac{[R_2Ca]}{[Ca^{2+}]} = \frac{[R_2M]}{[M^{2+}]} \quad 1.5$$

Par la suite, il faut faire une élution de la résine, qui signifie de faire passer un volume connu (V) d'une solution de HNO_3 1.5 M sur la résine. Ainsi, les protons qui sont en excès vont déplacer les métaux de la résine en solution. On peut déterminer les concentrations des métaux dans la solution de l'élution ($[M]_{\text{él}}$) en analysant l'éluat par ICP. Il faut aussi connaître la masse de la résine (m_r). À l'aide de l'équation 1.6, on peut connaître $[R_2M]$.

$$[R_2M] = \frac{[M]_{\text{él}} * V}{m_r} \quad 1.6$$

On peut finalement calculer les concentrations des métaux libres en fusionnant les équations 1.5 et 1.6 pour obtenir l'équation 1.7 (Crémazy, 2008).

$$[M^{2+}] = \frac{[M]_{\text{él}} * V}{\lambda_{0,i,pH} * m_r} \quad 1.7$$

1.3.2 Effets du pH et des cations majeurs sur le coefficient de distribution

Le pH peut avoir deux effets sur les coefficients de distribution lors de l'étalonnage. Il peut entrer en compétition avec le métal pour les sites de liaisons de la résine. Lorsque le calcium est présent dans les solutions et qu'il est le principal contre-ion sur la résine, cette compétition est moins importante, car le calcium a une plus grande affinité pour la résine que l'ion hydronium. Ceci a été démontré pour des pH variant entre 4.5 à 8 dans une matrice contenant 0.50 mM Ca, 0.20 mM Mg, 0.03 mM K et 7.87 mM Na avec le Cd et le Zn (Fortin *et al.*, 2010). Crémazy (2008) l'a confirmé entre un pH de 6.2 à 7.5 dans une matrice contenant 0.25 mM Ca et 0.10 mM Mg avec le Cd, le Ni et le Zn. Le pH peut aussi changer la spéciation des métaux. Ainsi, certains complexes inorganiques formés

peuvent s'adsorber sur la résine. Par exemple, le changement du coefficient du Cu en fonction du pH est expliqué par l'adsorption du CuOH^+ sur la résine (Crémazy, 2008).

La [Ca] et la [Mg] jouent un rôle important dans l'étalonnage de la TEI, car ce sont les cations habituellement retrouvés en plus grande concentration dans les eaux douces et ils ont une assez grande affinité pour la résine. Donc, ces deux cations devraient se retrouver en plus grande quantité sur la résine que les autres cations. Ainsi, moins il y a de cations majeurs dans les solutions, plus il y a de sites négatifs accessibles permettant au Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} de se lier à la résine. Donc, plus les concentrations en Ca et Mg sont faibles dans les échantillons, plus le volume d'échantillon nécessaire pour l'atteinte de l'équilibre de la résine avec les métaux sera grand et plus les coefficients de distribution seront élevés (Fortin *et al.*, 2010). Worms et Wilkinson (2008) ont mentionné que l'effet électrostatique et l'effet de compétition pour les sites de la résine dû à la présence des cations majeurs influencent les coefficients de distribution des métaux traces. Ils ont donc suggéré un étalonnage qui prend en compte ces deux facteurs. Cet étalonnage consiste à faire un graphique du coefficient de distribution d'un métal en fonction des concentrations des cations majeurs liés à la résine divisées par les concentrations des cations majeurs en solution.

1.4 Revue de littérature

1.4.1 Évolution de la méthode de laboratoire

Avant 1980, l'échange ionique a été surtout utilisé pour la séparation des métaux selon la force des complexes. Par contre, il a été démontré par Schubert (1948) que les concentrations des métaux libres peuvent être mesurées par l'échange ionique. Ainsi, Cantwell *et al.* (1982) ont utilisé la résine Dowex 50W-X8 (50-100 mesh) en colonne pour doser le Ni^{2+} dans des solutions, où la force ionique avait été ajustée à 0.2 M à l'aide de sels de NaNO_3 . Ensuite, Treit *et al.* (1983) ont miniaturisé et semi-automatisé la technique avec une résine Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) pour doser le Cu^{2+} dans des solutions, où la force ionique a été ajustée à 0.1 M. Ces modifications ont permis de rendre la méthode plus facile et plus rapide à utiliser. De plus, ils ont couplé la colonne avec un spectrophotomètre d'absorption atomique. Ensuite, Sweileh *et al.* (1987) ont aussi utilisé la méthode de Treit *et al.* (1983) avec quelques modifications dans le but de doser le Cu^{2+} en présence de citrate, de glycine, de phtalate, de salicylate, de chlorure

et d'acide fulvique. Par la suite, ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus à l'aide d'une électrode sélective. La grosseur des particules de la résine était de 100-200 mesh. Ensuite, Ren et Kratochvil (1995a) ont pu mesurer le calcium et le magnésium libres dans des échantillons d'urine en modifiant la technique d'échange ionique pour pouvoir utiliser cette méthode (Dowex 50W-X8 ; 200-400 mesh) sans que les conditions traces soient respectées. Les mêmes auteurs ont aussi utilisé cette technique pour doser le magnésium libre en conditions traces (Ren et Kratochvil, 1995b).

Par la suite, Fortin et Campbell (1998) ont utilisé une technique similaire à celle de Ren et Kratochvil (1995b) pour doser le Cd^{2+} et le Zn^{2+} , où la force ionique dans les solutions a été ajustée à 0.2 M avec du NaNO_3 . Ils ont aussi montré que le pH influence le coefficient de distribution. Le couplage de la TEI avec le spectrophotomètre n'a pas été effectué à cause de la faible limite de détection, de l'étalonnage quotidien laborieux, de la variation du signal d'absorbance avec le temps et de la monopolisation du spectrophotomètre. Ensuite, Vigneault et Campbell (2005) ont démontré qu'il est possible d'utiliser la TEI à une force ionique de 0.01 M en présence d'acides humique et fulvique. Par contre, le volume d'équilibre a augmenté de 20 mL à 160 mL (Fortin et Campbell, 1998; Vigneault et Campbell, 2005). Worms et Wilkinson (2008) ont suggéré un étalonnage intéressant qui a été discuté ci-dessus. Fortin *et al.* (2010) ont ensuite démontré que le pH, se situant entre 4.5 et 7.8, n'a pas d'influence sur le coefficient de distribution lorsque le calcium est le contre-ion dominant sur la résine. Finalement, Mueller *et al.* (2012c) a réussi à doser les métaux libres dans des échantillons de terrain avec un ajustement modeste de la force ionique (0.46 mM Ca).

Une autre méthode de TEI qui peut être utilisée est celle « par lot ». Elle consiste à mettre la résine directement dans la solution et de la retirer une fois que l'équilibre a été atteint. Ainsi, Werner (1987) a utilisé cette méthode à l'aide d'une résine Dowex 50W-X4 (200-400 mesh) pour doser le Cd^{2+} et le Zn^{2+} . Dans cette étude, il a utilisé le même principe de calcul que celui de Ren et Kratochvil (1995a) pour déterminer les concentrations des métaux libres. De plus, il semble être le premier à démontrer que cette technique peut fonctionner avec une force ionique de 0.01 M qui est au moins 10x plus faible que les recherches précédentes. Holm *et al.* (1995) ainsi que Desnoyers (1995) ont utilisé la méthode par lot pour doser le Cd^{2+} .

1.4.2 Sélectivité de la méthode

Il y a été démontré de nombreuses fois que la TEI est sélective à l'ion libre en présence de complexes chargés négativement, mais aussi de certains complexes chargés positivement et de complexes formés avec de la matière organique dissous (MOD). Malheureusement, certains complexes neutres ou cationiques peuvent poser problème. Les complexes cationiques peuvent se lier aux groupements sulfoniques négatifs et ceux neutres peuvent potentiellement s'adsorber sur les groupements hydrophobes du polystyrène et du divinylbenzène de la résine Dowex.

Ainsi, Cantwell *et al.* (1982) n'ont pas observé d'interférence de la matière organique. Sweileh *et al.* (1987) ont montré que lorsque le Cu^{2+} est dosé dans des solutions contenant du phtalate, de la glycine ou du salicylate, où ces dernières forment des complexes neutres ou positifs, les concentrations du Cu^{2+} obtenues par l'échange ionique sont significativement plus élevées que celles données par l'électrode sélective. Ils ont aussi discuté de la possibilité de la sorption du CuOH^+ sur la résine. Les résultats de la TEI et de l'électrode sélective sont similaires lorsque les ligands sont le citrate ou l'acide fulvique, où ces complexes avec le Cu sont chargés négativement. Par ailleurs, selon les résultats obtenus pour le Cu^{2+} dans une solution contenant des chloro-complexes (dont la charge nette est positive), ces derniers ne semblent pas interférer avec la résine. Werner (1987) a démontré que dans une solution d'acide nitrilotriacétique (NTA), où les complexes formés avec le Cd et le Zn sont chargés négativement, les concentrations du Cd^{2+} et du Zn^{2+} données par la TEI en lots sont similaires à celles évaluées à partir des constantes de stabilité du NTA. Desnoyers (1995) ainsi que Holm *et al.* (1995) ont montré que la méthode en lot a une bonne sélectivité pour le Cd^{2+} en présence de Cl^- et de SO_4^{2-} , même si ces deux ligands ont tendance à former des complexes dont les charges nettes sont neutres ou positives. Lee et Hong (1995) ont démontré que la phénylalanine et la tyrosine se lient à la résine Dowex 50W-X8, car ces molécules peuvent s'adsorber sur la partie hydrophobe de la résine. Ils ont aussi montré que l'alanine, sans être complexée avec des métaux traces, se lie à la résine à partir du groupement NH_3 protoné.

Pour les complexes dont la charge nette est positive, la TEI n'est pas toujours sélective. Ainsi, il a été démontré que le CdCl^+ et le Cd-alanine^+ n'interfèrent pas avec la méthode. Par contre, les complexes Zn-lysine et Zn-cystéine interfèrent lorsque le pH est bas.

Cette dernière observation a été expliquée par la protonation du groupement amine non complexé par le Zn de ces acides aminés (Fortin et Campbell, 1998). Par la suite, cette même équipe a confirmé qu'en présence de complexes chargés négativement, comme le citrate et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), la TEI a une bonne sélectivité pour le Cd^{2+} et le Zn^{2+} . Ils ont aussi démontré que la matière organique dissoute n'interfère pas avec la méthode lorsque de l'acide fulvique *Laurentian* (10 mg/L) est utilisé (Fortin et Campbell, 1998).

Par la suite, Fortin et Caron (2000) ont montré que même avec une très grande quantité de matière organique dissoute contenant 4 177 mg/L de carbone, il est encore possible de doser les métaux libres. Deux équipes de recherche ont confirmé que la TEI permet de doser le Cd^{2+} , le Cu^{2+} et le Pb^{2+} en présence de citrate (Fortin et Campbell, 1998; Ge *et al.*, 2005). De plus, ils ont confirmé que dans une solution contenant du Cl^- , du Cd et du Pb et une solution contenant du SO_4^{2-} et du Cu, la TEI est sélective vis-à-vis des métaux libres. Worms et Wilkinson (2008) ont vérifié si les complexes neutres interfèrent avec la résine en surestimant la concentration du métal libre, ce qui est le cas, lorsque le diéthylthiocarbamate est le ligand. De plus, ils ont confirmé que les substances humiques, ayant des propriétés amphiphiles, n'interfèrent pas avec la méthode. Ensuite, Crémazy (2008) et Fortin *et al.* (2010) ont repris l'idée de Sweileh *et al.* (1987), qui évoquaient la possible liaison des hydroxo-complexes de Cu avec la résine, pour expliquer l'augmentation du coefficient de distribution du Cu en fonction du pH. Mueller *et al.* (2012c) (voir figure S1 dans le « supplementary material ») ont démontré que certains complexes inorganiques peuvent interférer lorsque le pH est de 8.9, car les coefficients de distribution du Cd, du Ni et du Zn sont plus élevés à pH 8.9 que dans la gamme de pH de 5.3 à 7.9.

1.4.3 Utilisation de la TEI

Il y a plusieurs applications pour cette technique. D'abord, la TEI a été utile pour doser des ions divalents dans les eaux de surface des lacs du Bouclier canadien pour le Cd^{2+} , le Cu^{2+} , le Ni^{2+} et le Zn^{2+} , dans des solutions de sol pour le Cd^{2+} , le Cu^{2+} et le Pb^{2+} ainsi que dans des effluents miniers et municipaux pour le Ni^{2+} (Crémazy, 2008; Fortin *et al.*, 2010; Ge *et al.*, 2005; Gopalapillai *et al.*, 2008; Mueller, 2012a). De plus, cette méthode a été utilisée pour mesurer les concentrations en Cd^{2+} , Ni^{2+} ou Pb^{2+} dans des milieux d'exposition d'algues unicellulaires (Boily, 2004; Spierings *et al.*, 2011; Vigneault et

Campbell, 2005; Worms *et al.*, 2007; Worms *et al.*, 2010). On note aussi une recherche qui a étudié la spéciation du Ni en présence de matière organique dissoute à des [Ni] toxiques pour l'amphipode *Hyalella azteca* en dosant le Ni²⁺ à l'aide de la TEI (Doig et Liber, 2007). Pour finir, la constante de stabilité du complexe acide malonique avec le magnésium (Ren et Kratochvil, 1995b) et une constante conditionnelle du Cd avec le glutathion et une phytochélatine dans une solution contenant un pH de 7.3 et une force ionique de 0.2 M ont été déterminées à l'aide de la TEI (Jumarie *et al.*, 2001).

Quelques études ont fait appel à la TEI pour doser l'ion Ag⁺. Par contre, l'AgCl peut possiblement interférer avec la méthode en faisant un complexe ternaire avec la résine tandis que le complexe Ag-thiosulfate ne semble pas se lier à la résine. Le dosage de l'Ag⁺ a permis d'obtenir des informations utiles sur la spéciation de ce métal en absence de constante de complexation fiable sur les réactions de l'acide humique avec l'argent (Chen *et al.*, 2012). Il y a aussi une autre étude qui a utilisé la TEI pour quantifier l'Ag⁺ relargué en solution par des nanoparticules d'argent (Hadioui *et al.*, 2013). Pour finir, le dosage de l'Ag⁺ a été utilisé pour essayer de mieux comprendre la relation existante entre la spéciation de l'argent avec sa biodisponibilité et sa toxicité dans des eaux douces (Chen *et al.*, 2013; Paquet, 2007).

1.4.4 La méthode TEI *in situ*

Crémazy (2008) a adapté une méthode *in situ* à l'aide des cassettes à dialyse qui a été testée sur le terrain. Sa méthodologie sera expliquée plus loin. Mabilat (2009) a comparé les dialyseurs de type cassette avec celui de type cylindrique. Les dialyseurs de type cylindrique n'ont pas bien fonctionné, car la résine n'a pas été toujours en contact avec la solution interne du dialyseur. L'intérêt de développer une méthode *in situ* est qu'elle va diminuer le risque d'artéfacts durant l'échantillonnage et la manipulation des échantillons (ex. : la contamination des échantillons par filtration, l'adsorption des métaux sur les parois des échantillonneurs et le changement de la spéciation des métaux lors du transport). Aussi, la méthode *in situ* permet de diminuer l'effet de la variation quotidienne des concentrations des métaux, car l'échantillonnage se passe durant plusieurs jours. De plus, de telles méthodes *in situ* sont en général moins dispendieuses et plus simples à utiliser que les méthodes de laboratoire (Buffle et

Horvai, 2000). Pour la TEI, la limite de détection devrait être plus basse que celle de la méthode de laboratoire, car on peut se permettre de mettre une plus grande masse de résine. Par contre, la cinétique d'équilibre de la méthode *in situ* est moins bien caractérisée que la méthode de laboratoire. Il y a donc encore du développement à faire concernant cette méthode.

1.4.5 Problématique liée à la production de pétrole à partir des sables bitumineux

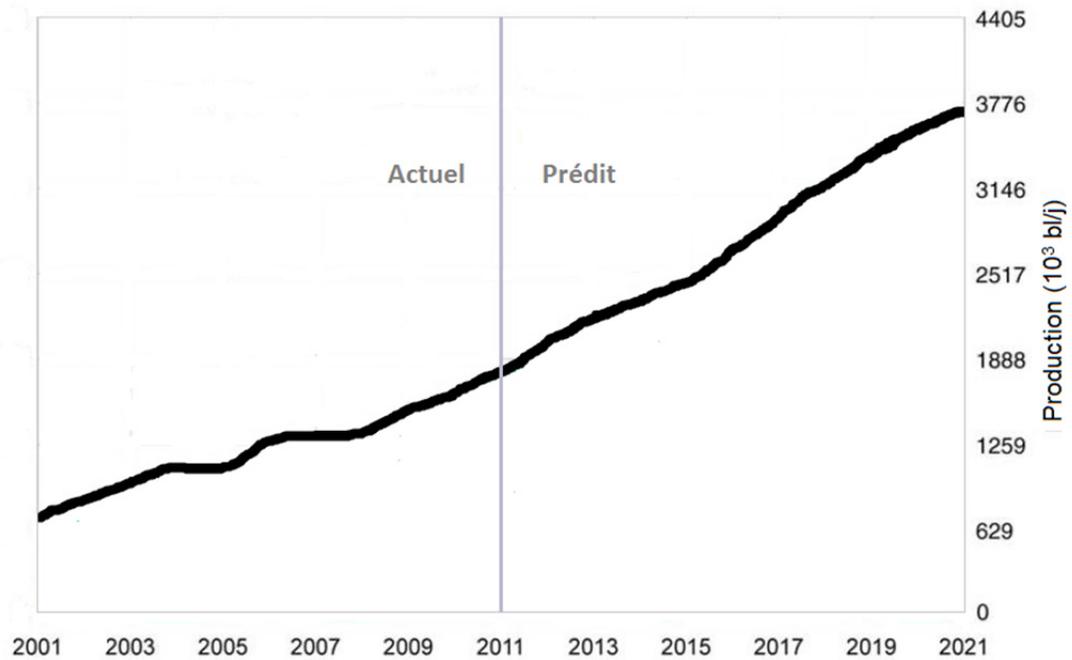


Figure 1.4 : Production annuelle de pétrole à partir des sables bitumineux en Alberta (adaptée d'Energy Resource Conservation Board (2012)).

Il est estimé que le nord-est de l'Alberta contient le tiers des sables bitumineux récupérables connus dans le monde (van den Heuvel *et al.*, 1999). Les sables bitumineux sont situés dans trois différentes régions : l'Athabasca, le lac Cold et la rivière Peace. L'Athabasca, la région étudiée, est la plus grande des trois régions (Cho *et al.*, 2014). D'après la figure 1.4, la production de pétrole en Alberta a augmenté de 0.6 à 1.9 millions de barils par jour (bl/j) de 2001 à 2011. Il est aussi estimé que la

production atteindra 3.8 millions bl/j en 2021 (Energy Ressource Conservation Board, 2012).

Ainsi, l'exploitation des sables bitumineux amène des inquiétudes sur la possibilité de rejet de contaminants dans l'environnement, comme dans la rivière Athabasca. Selon deux études basées sur des échantillons d'eau ou de neige fondue près ou en aval des sites d'exploitation dans la région de la rivière Athabasca et de ses tributaires, les concentrations de quelques métaux (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) sont plus élevées que les seuils établis par le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) pour la protection de la vie aquatique (Guéguen *et al.*, 2011; Kelly *et al.*, 2010). Ces études semblent démontrer que l'exploitation des sables bitumineux peut apporter des contaminants dans l'environnement. Par contre, elles ne donnent aucune information sur les facteurs influençant le devenir et l'impact des métaux dans la rivière Athabasca et ses tributaires. Donc, une approche pour mieux connaître la spéciation des métaux dans la rivière Athabasca était proposée.

1.5 Objectifs

L'objectif principal de ce projet était de tester une nouvelle approche *in situ* de la technique d'échange ionique pour doser le Cd^{2+} , le Co^{2+} , le Ni^{2+} , le Pb^{2+} et le Zn^{2+} et de comparer sa performance avec la méthode de dosage au laboratoire. Pour ce faire, un site d'étude était nécessaire. RNCAN lançait alors une étude sur la mobilité des métaux dans la région de Fort McMurray et on a été invité à participer à ce projet. Cette région convenait bien aux objectifs, car on y retrouve des concentrations relativement élevées de Ca et de Mg. Tel que démontré dans la section 1.3, ces deux éléments jouent un rôle important dans le temps d'équilibre de la résine avec la colonne d'eau. En effet, plus les concentrations en Ca et Mg sont élevées, plus il y a de compétition pour les sites de liaison sur la résine, ce qui réduit l'adsorption de métaux et rend l'atteinte de l'équilibre entre la solution et la résine plus rapide. En revanche, la concentration de métal élué de la résine sera plus faible lorsque la dureté est élevée que lorsqu'elle est faible. Donc, il aura une limite de détection plus élevée.

Les autres objectifs étaient de connaître les paramètres de fonctionnement et les limites de cette méthode. Ainsi, le volume nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la résine et la solution, à la concentration de calcium la plus faible dans la rivière Athabasca, a été déterminé avec la méthode de laboratoire. Le temps nécessaire pour qu'il y ait équilibre de la matrice de la rivière Athabasca avec la résine dans les cassettes à dialyses a aussi été déterminé. Les effets des métaux dissous et du pH sur les coefficients de distribution ont été étudiés. Une courbe d'étalonnage a été établie pour chaque métal. Les résultats donnés par les DGT (analyses effectuées par des collègues de RNCAN) et le modèle thermodynamique WHAM VII (« Windermere Humic Aqueous Model ») ont été comparés avec les données de la TEI en laboratoire et *in situ*. L'hypothèse de départ était que les estimations de WHAM soient similaires à ceux de la TEI tandis que les données de la DGT soient plus élevées que celles de la TEI, car la DGT dose les métaux labiles.

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 Produits, réactifs et accessoires

Tous les contenants utilisés pour conserver et préparer des solutions pour le dosage des métaux étaient composés de polyéthylène à haute densité (HDPE), de polypropylène (PP) ou de tétrafluoroéthylène (TFE). Le TFE était employé lorsque les concentrations des métaux se retrouvaient en quantité trace², car les métaux s'adsorbent très peu sur ce type de plastique. La majorité du matériel (les contenants, les seringues, les erlenmeyers Büchner, etc.) utilisé lors des expériences pour le dosage des métaux traces était mis à tremper dans un bac d'acide nitrique (HNO₃ 15 % v/v) pendant 24 h. Par contre, les pinces, les couvercles en silicone avec un orifice et les joints coniques en silicone (ils assurent l'étanchéité des systèmes de filtration sous vide) étaient déposés dans les bacs d'acide pendant 40 minutes, car s'ils restaient trop longtemps dans l'acide, ces accessoires pouvaient être endommagés. Ensuite, ce matériel était rincé cinq fois avec de l'eau déminéralisée et deux fois avec de l'eau ultrapure (résistivité : ~18 MΩ·cm). Ensuite, le matériel était séché sous une hotte à flux laminaire. Une paire de gants sans poudre (Fisher) était portée lors des manipulations en laboratoire. Les échantillons contenant une quantité trace de métal étaient manipulés sous une hotte à flux laminaire pour diminuer le risque de contamination. Les membranes en polycarbonate de 0.2 µm servaient à filtrer les solutions et les échantillons de terrain. Par contre, les solutions de NaOH 1 M étaient filtrées sur des membranes en polysulfone de 0.2 µm (Pall Corporation), car ces solutions sont trop corrosives pour les membranes en polycarbonate. Pour nettoyer ces deux types de membranes, environ 300 mL d'eau ultrapure était filtrée sur les membranes. Ces membranes n'étaient pas rincées avec de l'acide nitrique. Le pH était mesuré à l'aide d'une électrode Orion 9106 BNWP et d'un pH-mètre pHM 240 Radiometer. Lorsque le pH des échantillons était plus bas que 7, des tampons de pH 4 et 7 étaient utilisés pour

² Dans ce travail, on considère que les concentrations sont faibles ou en traces lorsque la concentration de Cd, de Co, de Ni, de Pb ou de Zn était moins élevée ou égale à 10, 140, 140, 50, 150 nM respectivement.

l'étalonnage, tandis que lorsque le pH était plus élevé que 7, des tampons de pH 7 et 10 étaient utilisés pour l'étalonnage. Par contre, à l'occasion, en absence de tampon de pH 10 dont la durée de vie est limitée, l'étalonnage était effectué avec des tampons de pH 4 et 7, même pour les solutions dont le pH était plus élevé que 7.

Les produits chimiques utilisés lors des expériences étaient le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (grade SigmaUltra $\geq 99\%$ ou Sigma, grade ACS), le $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Fisher, grade ACS), le KNO_3 (Fisher, grade ACS), le NaNO_3 (Fisher, grade ACS), le NaHCO_3 (grade SigmaUltra $\geq 99\%$ ou Sigma, grade ACS), le Na_2CO_3 (Sigma, grade ACS), le NaOH (grade SigmaUltra ou Fisher, grade ACS), l'EPPS [acide *N*-(2-Hydroxyéthyle)pipérazine-*N'*-(3-propanesulfonique)] (grade Sigma $\geq 99.5\%$) et le MOPS [acide 3-(*N*-morpholino)-propanesulfoniques] (*low moisture content*, grade Sigma $\geq 99.5\%$). Lorsqu'un choix s'imposait entre deux grades pour le même produit chimique, les grades les plus purs étaient utilisés pour les solutions contenant de faibles concentrations de métaux pour diminuer le risque de contamination des solutions due à la présence de métaux dans les produits de moindre qualité. De l'acide nitrique de trois différents grades étaient employés lors de ce projet. Le grade ACS était utilisé pour les lavages à l'acide, le grade *Trace Metal* était utilisé pour l'acidification des échantillons lorsque les concentrations des métaux n'étaient pas en quantité trace et le grade Optima était utilisé pour l'acidification des échantillons lorsque les concentrations des métaux étaient en quantité trace. Des solutions étalons MS PlasmaCAL de SCP SCIENCE étaient utilisées pour l'ajout de métaux dans les solutions d'étalonnage de la TEI (Cd, Co, Ni, Pb et Zn). La résine était de type Dowex 50W-X8 (50-100 mesh), et le fournisseur était Sigma-Aldrich.

2.2 Choix des métaux et des sites de la rivière Athabasca

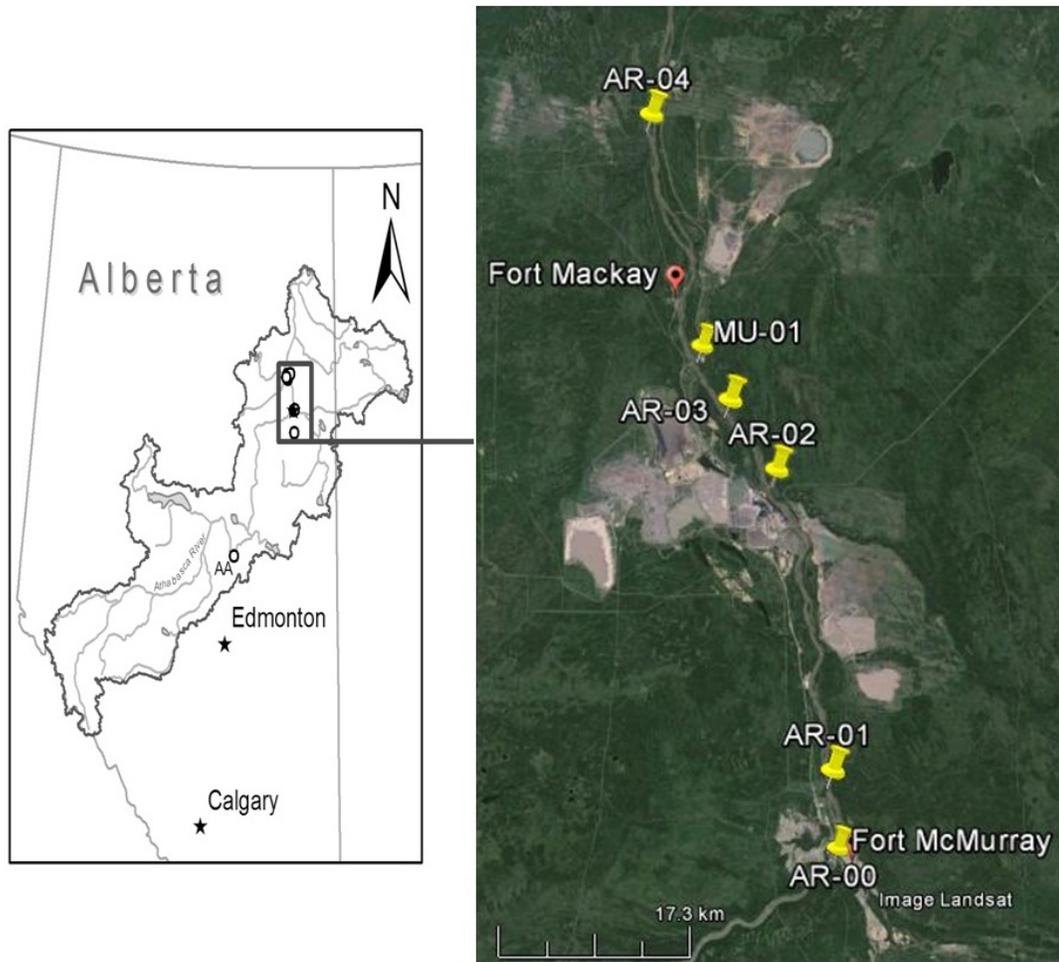


Figure 2.1 : Sites d'échantillonnage.

Les eaux de surface de la rivière Athabasca et d'un de ses tributaires, la rivière Muskeg, étaient échantillonnées à six endroits différents (figure 2.1). D'abord au printemps 2011, les échantillonneurs étaient mis en place les 10 et 11 mai et récoltés les 26 et 27 mai. Ensuite à l'automne 2011, les échantillonneurs étaient déposés les 20 et 21 septembre et recueillis les 3 et 4 octobre. Les choix des sites étaient déterminés par l'équipe de RNCAN. Ainsi, le site AR-00 est en amont des effluents de la ville de Fort McMurray (AB). Donc, il ne devrait y avoir aucune contamination directe provenant de la ville ou des sites d'exploitation des sables bitumineux à ce site. Par contre, ce n'était pas un site

témoin idéal, car la profondeur de l'eau est moindre et le débit est plus fort à ce site qu'à tous les autres sites. Le site AR-01 est en aval des effluents de la ville de Fort McMurray, mais en amont des sites d'exploitations minières. Ce site a été choisi pour vérifier si les effluents de la ville pouvaient être une source de contamination en métaux traces. Les sites AR-02 à AR-04 se situent en aval des sites d'exploitations minières. Ces sites ont été choisis pour vérifier si l'exploitation des sables bitumineux était une source de contamination en métaux traces. Le site MU-01 se situe sur la rivière Muskeg, un tributaire de la rivière Athabasca.

Le choix de doser les ions Cd^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par TEI a été fait en raison de leur importance écotoxicologique et aussi parce que ces métaux ont déjà été dosés par cet appareil dans des études antérieures (Doig et Liber, 2007; Fortin *et al.*, 2010). On a jugé intéressant de doser les concentrations de Co^{2+} , car elles ne sont pas incluses dans les critères de qualité de l'eau du « United States Environmental Protection Agency » (USEPA) et du CCME. Le Cu n'a pas été choisi, car la méthode de la TEI ne semblait pas être spécifique à l'ion Cu^{2+} aux pH élevés (interférences des hydroxo-complexes) (Fortin *et al.*, 2010; Sweileh *et al.*, 1987). Le Pb^{2+} a été ajouté à la liste afin de tester la sélectivité de la méthode pour cet ion.

Les concentrations moyennes des cations de la rivière Athabasca selon la banque de données du *Alberta Environment and Sustainable Resource Development* (ESRD ; de février 1987 à mars 2009) pour les cations majeurs sont de $1000 \pm 300 \mu\text{M}$ de Ca, $400 \pm 100 \mu\text{M}$ de Mg, $600 \pm 400 \mu\text{M}$ de Na, et $30 \pm 20 \mu\text{M}$ de K. Des données très variables en métaux traces sont disponibles par la banque de données du RAMP³ (de mai 1997 à septembre 2009), soit $3 \pm 20 \text{ nM}$ de Cd, $3 \pm 10 \text{ nM}$ de Co, $20 \pm 20 \text{ nM}$ de Ni, $5 \pm 40 \text{ nM}$ de Pb et de $130 \pm 400 \text{ nM}$ de Zn.

³ Ce contenu est la propriété de Regional Aquatics Monitoring Program ("RAMP"). Il est reproduit sous une licence et une permission de RAMP par l'entremise de son site internet (www.ramp-alberta.org).

2.3 Préparation, mise à l'eau et récupération des échantillonneurs

Durant l'échantillonnage de la rivière Athabasca, deux types d'échantillonneurs étaient déployés dans la rivière pendant environ 14 jours pour pouvoir doser les métaux libres. Ils sont présentés dans cette partie.

2.3.1 Cellules à diffusion

La première approche a été utilisée plusieurs fois dans le passé (Fortin *et al.*, 2010; Mueller *et al.*, 2012b). L'échantillonneur est appelé une cellule à diffusion. Cette cellule est un contenant de polypropylène (Nalgene) pouvant contenir un volume total de 300 mL de solution avec un couvercle construit sur mesure. Ce couvercle est composé de deux parties entre lesquelles une membrane en polysulfone de 0.2 µm (HT Tuffryn, Pall) était insérée. Lorsque ces cellules étaient déployées dans la rivière, il y avait diffusion de la matière dissoute contenue dans l'eau vers l'intérieur du contenant de 300 mL.

Les couvercles et les contenants étaient lavés à l'acide nitrique tel que décrit précédemment. Les membranes étaient découpées en carrés de dimension de 10.5 cm × 10.5 cm. Par la suite, les couvercles construits sur mesure étaient mis dans des contenants remplis d'eau ultrapure pendant 5 jours. L'eau ultrapure était changée tous les jours. Cette manipulation avait pour but de désorber les protons des parois des couvercles. Les membranes ont subi les mêmes traitements pour s'assurer qu'il n'y avait plus de surfactant sur les membranes.

Dans la rivière, les cellules à diffusion étaient enveloppées dans des treillis de plastique (maillage de 1 cm) sur place et fixés par des attaches en plastique (*Ty-Rap*®) pour les protéger des débris susceptibles d'abîmer les membranes (figure 2.2). Par la suite, les cellules à diffusion étaient fixées sur un câble retenant un piège à sédiment ancré au fond de la rivière, comme l'illustre la figure 2.2. Ce piège à sédiment était utilisé pour recueillir les particules en suspension dans le but de faire le test de transformation / dissolution et l'extraction séquentielle des métaux par Environnement Canada. Ces données ne sont pas discutées dans ce mémoire, car elle ne faisait pas partie des objectifs. Quatre échantillonneurs étaient mis en place à chaque site. Par contre, six cellules à diffusion étaient placées au site AR-01 à l'automne puisqu'il y avait des

échantillonneurs en surplus. Cette technique d'échantillonnage était choisie au lieu de la filtration en laboratoire, car l'échantillonnage par diffusion offre plusieurs avantages.

1. Il y a moins de manipulation de l'échantillon une fois récolté, donc il y a moins de chance de contamination.
2. Le risque d'adsorption est diminué, car l'échantillonneur s'équilibre avec un volume quasi-infini d'eau dans la rivière.
3. L'échantillonnage pendant plusieurs jours diminue l'effet de la variation quotidienne des concentrations des métaux.
4. Il permet de s'affranchir des problèmes liés à la diminution de la porosité effective du filtre dû au colmatage (Horowitz *et al.*, 1996).

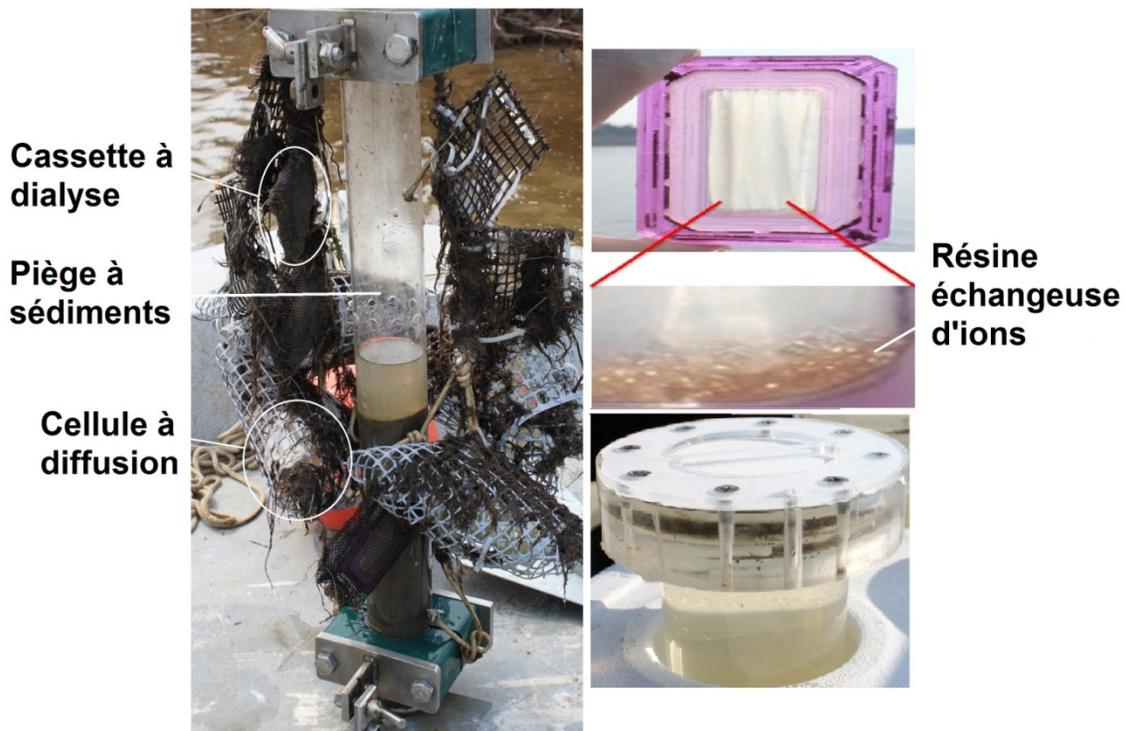


Figure 2.2 : Récolte des cellules à diffusion et des cassettes à dialyse après deux semaines.

Lors de la récupération des cellules, afin d'éviter la succion de l'eau prise dans les sillons du couvercle lorsque celui-ci était enlevé, la membrane est d'abord percée. Par la suite, le couvercle sur mesure est enlevé pour être immédiatement remplacé par son couvercle original.

2.3.2 Cassettes à dialyse

La deuxième technique est plus récente, mais elle est basée sur les mêmes principes d'équilibre que la première. L'échantillonneur est une cassette à dialyse de type Slide-A-Lyzer[®] (Pierce Biotechnology) avec un seuil d'exclusion des molécules de 20 000 daltons. Il peut contenir entre 3 et 12 mL de volume. Cette cassette contient deux membranes semi-perméables en cellulose entourées d'un cadre rectangulaire en plastique, formant une cavité entre elles. Dans les quatre coins du cadre, il y a des ports servant à insérer / retirer la solution voulue dans la cassette à l'aide d'une seringue de 10 mL de type BH avec une aiguille hypodermique de dimension 18g-38mm. Le g signifie *gauge*. Ce dernier terme définit le diamètre externe (DE) et interne (DI) de la seringue. Dans notre cas, 18g signifie un DE = 1.27 mm et un DI = 0.84 mm (Sigma-Aldrich, 2014). L'aiguille en acier inoxydable n'a pas subi de lavage acide. La cavité était hermétiquement scellée une fois que l'aiguille était retirée du port.

Avant d'utiliser ces cassettes sur le terrain, il était important de connaître le temps d'équilibre entre la résine dans les cassettes et la matrice de la rivière Athabasca. Pour ce faire, trois solutions de 20 L, dont les concentrations moyennes en cations sont identifiées par CM1 et MT1 aux tableaux 2.1 et 2.2, étaient préparées dans trois différents bassins d'environ 25 L. Dans ces bassins, les concentrations de calcium et de magnésium se situaient dans la même gamme que celles de la rivière Athabasca retrouvées dans les échantillons du mois de mai 2011. Le pH des bassins était ajusté à 7.2. La concentration nominale en Na n'était pas mentionnée, car sa concentration réelle variant selon la quantité de NaHCO₃ et de NaOH nécessaire pour ajuster le pH. Néanmoins, le sodium contribue peu à la force ionique et sa présence sur la résine est négligeable dans ces conditions.

Les concentrations en métaux de la solution MT1 étaient plus hautes que celles de la rivière Athabasca afin d'en faciliter le dosage par ICP-AES et pour s'affranchir d'une possible contamination des échantillons (Tableau 2.2). Un grand volume était mis dans les bassins pour éviter une diminution de la concentration dissoute en cations, car ceux-ci migrent du bassin vers la résine.

La résine était séchée dans une étuve à 45 °C pendant 24 h. La seringue n°1 de 10 mL sans piston était mise sur la balance tarée. Environ 30 mg de résine était insérée dans cette dernière pour mesurer sa masse. Cette masse était choisie pour s'assurer qu'après deux semaines dans la rivière, l'équilibre était atteint puisqu'une masse de 50 mg de résine semblait être trop élevée (Crémazy, 2008). Par la suite, le piston était remis dans la seringue n°1. La seringue n°2 de 10 mL contenant une aiguille hypodermique était remplie de 10 mL d'eau ultrapure. Ce liquide était mis dans la seringue n°1 contenant la résine pour avoir un mélange résine-eau, tel que présenté à la figure 2.3.

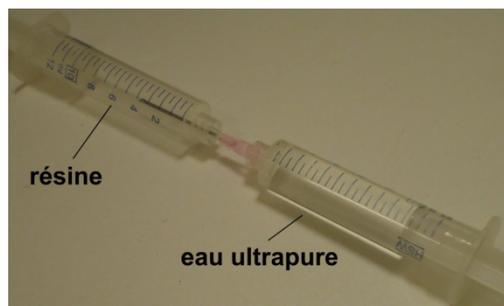


Figure 2.3 : Montage illustrant le mélange résine-eau dans une seringue.

La membrane des cassettes à dialyse était d'abord mise dans l'eau ultrapure pendant 2 minutes pour qu'elle soit hydratée. Ainsi, la membrane était plus flexible. Une aiguille hypodermique était ajoutée sur la seringue n°1 contenant le mélange résine-eau. Cette aiguille était insérée lentement dans un des quatre ports de la cassette pour injecter le mélange résine-eau, tel qu'illustré à la figure 2.4. Avant de retirer l'aiguille dans la cassette, l'air restant dans cette dernière était aspiré.



Figure 2.4 : Schéma de l'insertion d'une solution dans une cassette à dialyse (tirée des recommandations de Pierce (2010)).

Tableau 2.1 : Concentrations moyennes mesurées en cations majeurs dans les solutions expérimentales pour vérifier le temps d'atteinte de l'équilibre entre la solution et une masse d'environ 30 mg de résine se trouvant dans des cassettes à dialyse ($[] \pm \sigma$).

Étalon	Ca μM	Mg μM	K μM	Na μM
CM1	680 ± 10	270 ± 30	29 ± 3	1800 ± 70

Tableau 2.2 : Concentrations moyennes mesurées en métaux traces dans les solutions expérimentales pour vérifier le temps d'atteinte de l'équilibre entre la solution et une masse d'environ 30 mg de résine se trouvant dans des cassettes à dialyse ($[] \pm \sigma$).

Étalon	Cd nM	Co nM	Ni nM	Pb nM	Zn nM
MT1	270 ± 5	510 ± 20	540 ± 20	125 ± 30	590 ± 40

Une cassette avec résine et une autre sans résine étaient mises dans chacun des trois bassins à l'aide de flotteurs, comme démontré à la figure 2.5 Les cassettes sans résine servaient à confirmer l'équilibre entre la solution externe et la solution interne de la cassette. Au 5^e, 8^e, 12^e et 14^e jours, un volume de 2 mL de la solution interne des cassettes était récupéré. Pour remplacer cette perte de solution dans les cassettes, un volume de 2 mL d'une solution, contenant approximativement les concentrations indiquées dans le tableau 2.1, était injecté dans chaque cassette. Ainsi, le temps d'équilibre entre la résine et la solution devrait être possiblement surestimé, car les concentrations des métaux traces étaient diluées après chaque échantillonnage de la solution interne des cassettes.



Figure 2.5 : Montage expérimental pour évaluer le temps nécessaire de l'atteinte de l'équilibre des métaux liés sur la résine dans la cassette avec ceux de la solution externe.

Au 14^e jour, la récupération et l'élu­tion de la résine étaient effectuées afin de pouvoir calculer le coefficient de distribution. Pour ce faire, une seringue de 10 mL avec une aiguille hypodermique était remplie avec 3 mL d'air. Cet air était injecté dans la cassette pour séparer les membranes. Ainsi, l'aiguille avait moins de chance de percer les membranes. Par la suite, environ 5 mL de l'échantillon étaient retirés de la cassette avec la seringue et injectés dans un tube de 13 mL. Dans un port différent, l'aiguille de la seringue était encore une fois introduite dans la cassette pour ajouter de l'air. Ensuite, la résine était récupérée avec un petit volume d'échantillon interne à l'aide de la seringue; le pourcentage de récupération était de $40 \pm 30 \%$ en mai et de $80 \pm 20 \%$ en septembre. Ces manipulations étaient exécutées à partir des recommandations de Pierce (2010). Le mélange résine-échantillon était ensuite déposé dans un tube de 13 mL contenant une solution de 10 mL de 1.5 M de HNO_3 . La méthodologie pour mesurer la masse de la résine sera expliquée à la section 2.4.2.

Pour le conditionnement de ces échantillonneurs, une solution était préparée, dans laquelle les concentrations nominales des cations majeurs étaient fixées à partir de la composition connue des eaux de la rivière Athabasca lors de l'échantillonnage du printemps (ESRD; 1000 μM de Ca, 400 μM de Mg, 600 μM de Na et 30 μM de K). Celles ajoutées dans les cassettes lors de l'échantillonnage de l'automne contenaient des concentrations de 650 μM de Ca, 260 μM de Mg et 48 μM de K, concentrations observées dans la rivière Athabasca au mois de mai 2011. Un volume de 10 mL de cette solution avec une masse de 30 mg de résine étaient mis dans les cassettes en suivant les mêmes recommandations instructions que celles mentionnées précédemment. À l'automne, du silicone était ajouté par-dessus les ports des cassettes pour éviter l'accumulation de particules à ces endroits.

Ensuite, ces cassettes étaient placées dans des sacs à fermeture hermétique (Ziploc®) de 26.8 cm par 27.3 cm. Les sacs étaient remplis avec environ 330 mL d'une solution qui avait les mêmes concentrations de cations que la solution insérée à l'intérieur des cassettes. Chaque sac contenait quatre cassettes. Ces sacs étaient mis dans une glacière d'environ 14 L. Sur le terrain, les cassettes étaient insérées dans un filet de plastique taillé sur mesure et plié en deux (cousu ensemble avec du fil) formant une poche rectangulaire d'environ 9 cm par 13 cm. La poche rectangulaire était attachée sur le piège à sédiment à l'aide de *Ty-Rap*®, comme présenté à la figure 2.2. Au mois de septembre, quatre cassettes étaient mises sur chaque site de la rivière, sauf sur les sites AR-01 (six échantillonneurs) et AR-02 (cinq échantillonneurs) puisqu'il y avait des échantillonneurs en surplus. Le fil, le filet, les cassettes et les aiguilles hypodermiques n'étaient pas lavés à l'acide.

Lors de la récupération de ces cassettes, la résine était recueillie sur le terrain. Pour le printemps, la méthodologie était la même que celle utilisée lors de l'expérience visant à déterminer l'atteinte de l'équilibre *in situ*. Pour l'automne, un contenant HDPE de 8 mL au lieu d'un tube de PP de 13 mL était utilisé pour recueillir l'échantillon interne de la cassette et la résine était mise dans un tube de 13 mL sans HNO₃ (un volume de 10 mL de 1.5 M HNO₃ était ajouté au laboratoire).

2.4 Traitement des échantillonneurs au laboratoire

2.4.1 Cellules à diffusion

Malgré les efforts pour éviter la filtration sous vide, il était impossible de la contourner dans le cas des deux saisons d'échantillonnages. Lors de l'échantillonnage du printemps, des particules en suspension s'étaient infiltrées dans les sillons des couvercles, tel qu'illustré à la figure 2.2. Lorsque le couvercle était ouvert, les particules étaient aspirées dans l'échantillon. Lors de l'échantillonnage de l'automne, du silicone était ajouté pour colmater l'espace se trouvant entre le couvercle et le flacon. Par contre, des débris de silicone sont tombés dans certaines cellules lorsque le couvercle a été ouvert. Ainsi, les échantillons étaient filtrés sous vide sous une hotte à flux laminaire par mesure de précaution. Par contre, les échantillons de l'automne ne contenant aucune particule de silicone n'ont pas été filtrés (SAR-00d, SAR-01d, SAR-01e, SAR-02a, SAR-03b, SAR-04a, SAR-04d, SMU-01a). Avant la filtration sous vide, des sous-

échantillons étaient recueillis dans des *Dilu-vial* à l'aide d'une seringue contenant un filtre de 0.2 μm pour le dosage des anions et du carbone organique dissous (COD). Après la filtration sous vide, des sous-échantillons étaient mis dans des contenants de HDPE de 20 mL pour le dosage des métaux. Par la suite, les échantillons étaient analysés par la TEI en laboratoire.

2.4.2 Cassettes à dialyse

Il était important de récupérer le maximum de résine contenu dans le mélange de 10 mL d'éluat et d'environ 30 mg de résine dans chaque tube pour pouvoir mesurer sa masse. Pour ce faire, trois différentes méthodes ont été comparées. La première était semblable à celle de Crémazy (2008). Premièrement, environ 8 mL des 10 mL de l'éluat dans le mélange éluat-résine était transféré dans un tube de 13 mL pour le dosage des métaux traces et des cations majeurs. Ensuite, un tube Tygon[®] mauve-blanc relié à un tube Tygon[®] vert-vert était inséré sur le bas d'une colonne chromatographique Poly-Prep[®] de 10 mL préalablement pesé. Le tube Tygon[®] vert-vert était mis sur la pompe péristaltique. Par la suite, le mélange de 2 mL d'éluat-résine était filtré dans la colonne chromatographique en utilisant la pompe péristaltique. Le montage est illustré à la figure 2.6. Par la suite, la résine était séchée à 45°C dans un four pendant 24 h. Pour finir, la masse de la colonne chromatographique contenant la résine était mesurée.

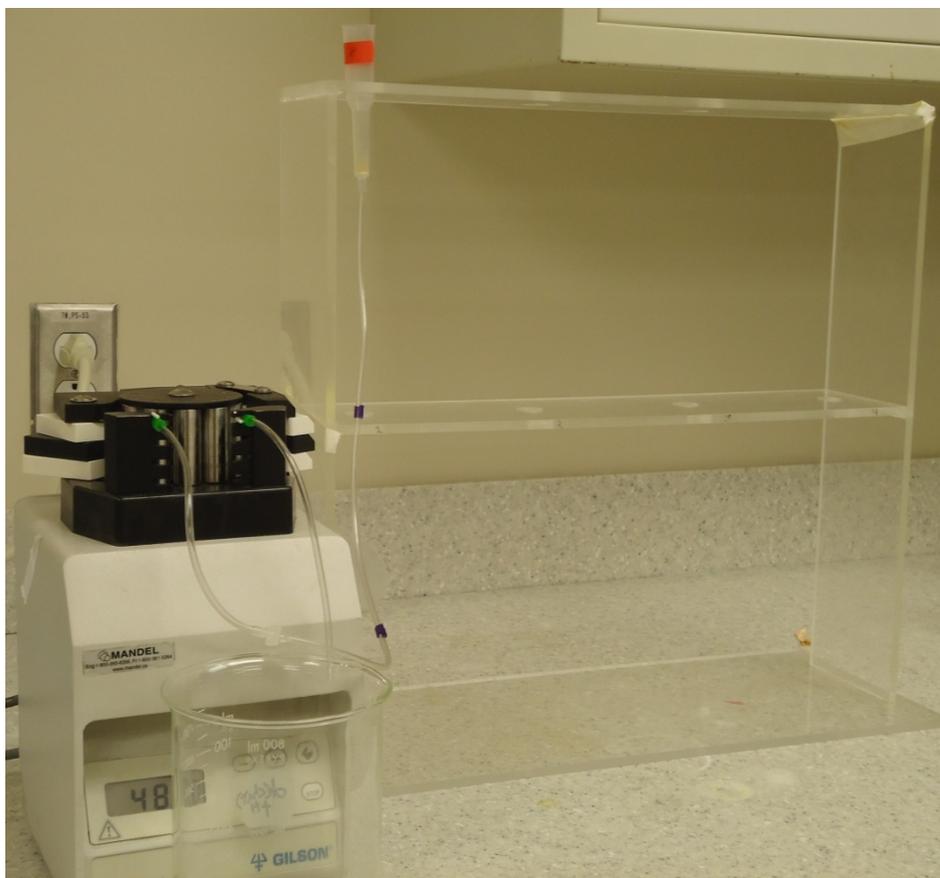


Figure 2.6 : Montage utilisé pour récupérer la résine Dowex.

La deuxième méthode consistait à faire une dilution d'environ un facteur 30 du 2 mL restant du mélange éluat-résine. Un volume de 8 mL d'eau ultrapure était ajouté dans le tube contenant la résine. Par la suite, ce volume d'eau était enlevé du tube à l'aide d'une pipette de 10 mL. L'étape de mettre et d'enlever l'eau ultrapure était répétée entre 7-11 fois pour éviter la formation de sels de nitrate lors du séchage de la résine. Par la suite, la résine était séchée et pesée.

Les principaux désavantages de ces approches est que les deux récipients utilisés pour contenir la résine étaient beaucoup plus lourds que cette dernière. Pour la première méthode, il était possible de perdre des billes de résine lors du transfert du tube à la colonne chromatographique. Pour la deuxième méthode, il était possible de perdre des billes de résine dans le 8 mL de l'éluat analysé par l'ICP-MS. Il était aussi possible de perdre des billes de résine lorsque l'eau ultrapure était transférée et jetée du tube.

L'approche qui a été retenue pour connaître la masse de la résine était de la calculer à partir de la capacité d'échange de la résine. Celle-ci était calculée à partir des concentrations des cations majeurs dans l'éluat ($[CM]_{\text{él}}$) des étalons et des échantillons dosés par la TEI en laboratoire. Pour ce faire, la $[CM]_{\text{él}}$ était multipliée par son volume (V) pour connaître sa quantité de cations majeurs (CM_{qte}), comme indiqué par les équations 2.1 et 2.2. Par la suite, la CM_{qte} était divisée par la masse de la résine pour connaître le nombre de sites occupés par les cations majeurs par mg de résine ($[RCM]$), comme exprimé par l'équation 2.3. Ensuite, la moyenne de tous les $[RCM]$ était calculée et renommée $[RCM]_{\text{moy}}$. Pour finir, il était possible de déterminer une masse théorique $[m_r(\text{théo})]$ en divisant CM_{qte} de l'éluat des cassettes sur la constante $[RCM]_{\text{moy}}$, comme exprimé par l'équation 2.4.

$$[CM]_{\text{él}} \left(\frac{\mu\text{éq}}{\text{L}} \right) = [Ca]_{\text{él}} + [Mg]_{\text{él}} + [K]_{\text{él}} + [Na]_{\text{él}} \quad 2.1$$

$$CM_{\text{qte}}(\mu\text{éq}) = [CM]_{\text{él}} \left(\frac{\mu\text{éq}}{\text{L}} \right) * V (\text{L}) \quad 2.2$$

$$[RCM] \left(\frac{\mu\text{éq}}{\text{mg}} \right) = \frac{CM_{\text{qte}}(\mu\text{éq})}{m_r (\text{mg})} \quad 2.3$$

$$m_r(\text{théo})(\text{mg}) = \frac{CM_{\text{qte}}}{[RCM]_{\text{moy}}} \quad 2.4$$

2.5 TEI

2.5.1 Montage expérimental

Le montage du système de la TEI est illustré à la figure 2.7. Il comporte une pompe péristaltique (Miniplus3, Gilson) unie à quatre valves rotatives à six positions par quatre tubes (Milton Roy) permettant d'acheminer des solutions vers les colonnes contenant la résine. Durant ce travail, trois valves et trois résines étaient employées pour effectuer trois mesures simultanées sauf pour les mois de novembre à décembre 2011 pendant lesquelles seulement deux valves étaient fonctionnelles. Ces valves s'opèrent par un système informatique pour contrôler l'ordre et la durée de passage de chaque solution. Les cinq solutions utilisées sont le NaOH 1 M, le HNO₃ 10 %, l'eau ultrapure,

l'échantillon et la matrice (la composition chimique de l'échantillon sans les métaux traces). Le rôle et le temps de passage sur la résine de ces cinq solutions et de l'air sont indiqués dans le tableau 2.3.

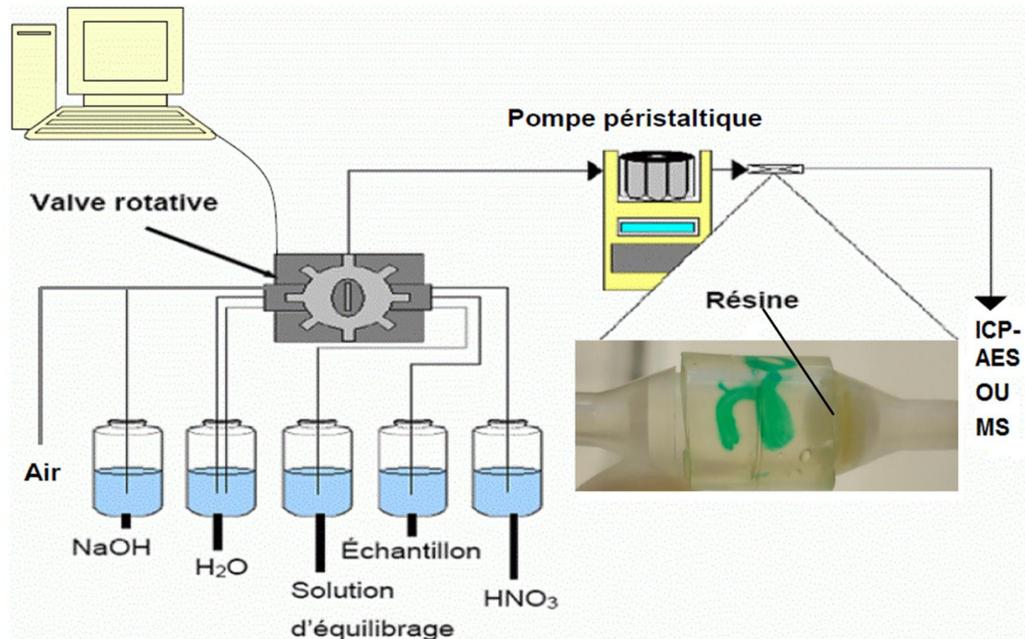


Figure 2.7 : Schéma du montage expérimental de la TEI (tirée de Crémazy (2008)).

2.5.2 Optimisation de la TEI

D'après des expériences antérieures, la masse de la résine était d'environ 7 mg pour des échantillons contenant une [Ca] entre 50 et 460 μM (Crémazy, 2008; Fortin *et al.*, 2010; Mabilat, 2009). Durant notre recherche, la [Ca] se situait entre 584 et 1404 μM . Elle représentait la gamme de [Ca] retrouvée dans les rivières Athabasca et Muskeg. Donc, une masse de 14 mg de résine a été choisie dans la colonne pour compenser la diminution de l'affinité de la résine pour les métaux en raison de l'importante concentration en contre-ion (Ca).

Dans les expériences réalisées dans le cadre de ce mémoire, il n'y avait aucun tampon à pH d'ajouté aux étalons, sauf pour quelques cas (voir plus bas), afin d'éviter la possible complexation des métaux avec ces tampons et ainsi biaiser les résultats. Le

NaHCO₃ et le NaOH étaient utilisés pour ajuster le pH. Les concentrations de bicarbonate en équilibre avec l'atmosphère à ajouter dans les solutions étaient évaluées à partir de MINEQL. Si le NaHCO₃ ne suffisait pas, de petites quantités d'une solution de NaOH 0.1 M étaient ajoutées pour ajuster le pH au niveau voulu. Ensuite, les solutions étaient agitées toute une soirée avec les couvercles entrouverts pour les équilibrer avec l'atmosphère.

Tableau 2.3 : Étapes expérimentales de la TEI (tiré de Crémazy (2008)).

Étape	Solution	Durée (min)	Débit (mL/min)	Volume utilisé (mL)	Rôle
1	HNO ₃ 1.5M	2	5	10	Lavage du système
2	H ₂ O ultrapure	4	5	20	Rinçage
3	NaOH 1M	4	5	20	Conversion de la résine sous forme Na ⁺
4	H ₂ O ultrapure	2-20	5	10	Rinçage
5	Matrice	20-30	5		Conversion de la résine sous forme de Ca ²⁺ et Mg ²⁺ pour stabiliser le pH et la force ionique.
6	Échantillon	40-60	5		Équilibre de la résine avec les métaux de l'échantillon.
7	H ₂ O ultrapure	0.5	5	2.5	Rinçage
8	Air	1	5	-	Expulsion de l'eau de la résine
9	HNO ₃ 1.5M	12	0.5	7.5	Élution de la résine (volume de HNO ₃ récupéré, appelé éluat, et dosé à l'ICP)

Avant d'utiliser la TEI, il faut connaître le volume d'équilibre de l'échantillon avec la résine en fonction de la matrice utilisée (c'est-à-dire la concentration en Ca). L'équilibre est atteint lorsque les concentrations des métaux de l'échantillon avant et après le passage sur la résine sont égales. Par contre, si la majorité des métaux sont complexés, cette vérification n'est pas suffisante, car l'adsorption des M²⁺ ne réduiraient pas de façon significative les [M]_{total}. Pour connaître le volume d'équilibre, une [Ca] de 630 a été utilisée, se situant au bas de la gamme retrouvée dans la rivière Athabasca et la [M] à différents volumes de passage de la solution sur la résine a été suivie. Les concentrations des métaux obtenues étaient comparées avec celles de la solution avant passage sur la résine. Cette expérience était effectuée avec différentes concentrations

expérimentales de cations appelées ET-1 et pH-1 qui sont indiquées au tableau 2.4. Par la suite, un volume d'approximativement 12 mL d'une solution de 1.5 M HNO₃ était passé dans la colonne afin d'éluer la résine.

2.5.3 Étalonage de la technique d'échange ionique

Pour pouvoir calculer les concentrations des métaux libres, il est nécessaire de connaître le coefficient de distribution d'un métal avec la résine et ce en fonction de la [Ca]. Donc, une courbe d'étalonnage était réalisée selon une approche proposée par Worms et Wilkinson (2008) qui met en relation les coefficients de distribution en fonction de la $[C-R]/[C^{2+}]$ ($[C-R]$ = cations compétiteurs qui se lient à la résine et $[C^{2+}]$ = cations compétiteurs libres). Dans cette étude, ils ont fait deux courbes d'étalonnage pour doser la $[Ni^{2+}]$ dans des solutions tamponnées à un pH de 6 à l'aide du 2-[N-morpholino]-ethanesulfonate de sodium (NaMES), où la $[Na]$ était de 10⁻² M, la gamme de $[Ca]$ entre 10⁻⁴ et 10⁻³ M et la gamme de $[Mg]$ entre 10⁻⁴ et 10⁻³ M.

L'étalonnage était réalisé dans une gamme de concentrations de métaux plus élevées que celles observées dans la rivière Athabasca pour faciliter le dosage des métaux en diminuant le risque de contamination des étalons. Les concentrations des cations et le pH des solutions étalons sont identifiés par ET-1 à ET-17 dans le tableau 2.4. Il y avait 1 mM de MOPS dans les solutions de ET-2 et ET-3 pour contrôler le pH à 7.5. Durant les premiers étalonnages, le pH était approximativement fixé à 8. Par la suite, il était diminué à environ 6.3, car à ce pH le calcium et le magnésium ont moins de probabilité de précipiter. Les pH mesurés avant le dosage de la TEI, après le dosage de la TEI (échantillons qui n'avaient pas passé dans la colonne) et à la sortie de colonne de la TEI sont indiqués au tableau 6.1 de l'annexe B. Lorsque la concentration mesurée de métal était 20 % plus petite ou plus grande que la concentration nominale, les données étaient rejetées et n'étaient pas utilisées pour déterminer les coefficients de distribution. Ce critère de qualité était choisi, car il y a permis d'éliminer la plupart des coefficients qui semblaient problématiques (identifiés en rouge dans le tableau 2.4) tout en conservant la majorité des données. Pour valider la courbe d'étalonnage effectuée avec des solutions de hautes concentrations en métaux, des étalonnages étaient aussi effectués avec des concentrations en quantité trace. Les concentrations des métaux de ces expériences sont indiquées dans le tableau 2.4, identifiées par MT-1 et MT-2. Seule la $[Ni]$ était du même ordre de grandeur que celle de la rivière.

Tableau 2.4 : Concentrations des cations dans les solutions étalons.

Étalon	pH	Ca μM	K μM	Mg μM	Na μM	Cd nM	Co nM	Ni nM	Pb nM	Zn nM
ET-1	7.8	630	26.0	260	920	31	190	260	56	230
ET-2	7.5	680	27.0	280	950	350	680	680	145	640
ET-3	7.5	680	27.0	280	1700	270	520	550	79	510
ET-4	7.7	560	43.0	230	640	91	330	350	48	330
ET-5	7.7	560	43.0	230	630	78	330	310	48	290
ET-6	6.3	530	16.0	380	470	590	1140	1120	108	1020
ET-7	6.3	570	29.0	240	490	400	780	720	190	690
ET-8	6.4	530	16.0	370	450	116	230	220	39	230
ET-9	6.4	700	29.0	310	480	650	1280	1200	220	1130
ET-10	6.3	700	30.0	310	470	400	770	720	165	730
ET-11	6.3	690	29.0	310	470	133	270	240	116	230
ET-12	6.2	930	29.0	410	480	660	1270	1210	290	1300
ET-13	6.2	920	28.0	400	470	400	780	720	190	670
ET-14	6.2	920	29.0	400	460	133	260	250	123	220
ET-15	6.3	1340	27.0	580	480	650	1290	1180	240	1100
ET-16	6.3	1400	29.0	590	500	410	810	730	190	710
ET-17	6.3	1380	29.0	590	490	136	290	260	124	240
MT-1	6.2	680	29	290	400	1.16	9.5	20	0.36	116
MT-2	6.2	690	29	290	410	1.11	9.3	20	0.34	51
pH-1a	6.3	51	31.0	21	10800	20	151	149	-	-
pH-1b	6.3	50	30.0	20	10500	19	147	145	-	-
pH-1c	6.4	53	32.0	21	10400	20	170	153	-	-
pH-2a	8.3	49	31.0	20	11200	19	141	147	-	-
pH-2b	8.3	58	33.0	21	11100	18	142	180	-	-
pH-2c	8.3	50	31.0	21	10800	17	155	160	-	-
pH-3a	6.0	49	30.0	20	10500	-	-	-	56	214
pH-3b	6.2	48	30.0	20	10800	-	-	-	43	236
pH-3c	6.1	48	30.0	20	10400	-	-	-	48	211
pH-4a	8.2	50			11300	-	-	-	34	332
pH-4b	8.3	49	29.0	20	11400	-	-	-	36	222
pH-4c	8.3	49	30.0	20	11300	-	-	-	36	231

2.5.4 Vérification de la sélectivité de la TEI

Il est important de vérifier la sélectivité de la TEI pour les métaux libres. Étant donné que certains des métaux forment des hydroxo- et des carbonato-complexes en des proportions qui deviennent importantes à des pH au-dessus de 7, les coefficients de distribution des cinq métaux obtenus à pH 6.3 étaient comparés à ceux déterminés à pH 8.3. Les concentrations des cations et du pH des étalons sont identifiés par pH-1 à pH-4 au tableau 2.4.

Lors de l'étalonnage avec les solutions de pH 8.3, une concentration de 10 mM du tampon EPPS était utilisée dans les solutions pour stabiliser le pH. La longueur d'onde utilisée pour le Ca dans les échantillons, nommés pH-x, était de 396.847, car les matériaux de références mesurés par l'ICP-AES étaient plus proches de la valeur réelle avec cette longueur d'onde. Aussi, l'échantillon pH-4a a seulement pu être mesuré par ICP-MS, car le volume était très petit. Donc, les concentrations du Pb et du Zn étaient mesurées par ICP-MS dans tous les échantillons nommés pH-x pour être cohérents.

Pour cette expérience complémentaire à pH élevé, des concentrations de Ca et de Mg plus faibles que celles de la rivière Athabasca étaient utilisées afin d'éviter une possible précipitation. La méthodologie était semblable à celle mentionnée dans les sections 2.5.1 à 2.5.3. Par contre, la masse de la résine était de 7 mg pour diminuer le temps d'atteinte de l'équilibre. Le volume nécessaire pour atteindre cet équilibre était tout de même de 1 L et le temps de passage de la matrice a augmenté de 20 à 180 minutes. Pour éviter que le CO₂ atmosphérique n'entre dans les solutions de matrice et d'échantillon et modifie le pH, de l'azote était utilisé. Pour ce faire, un côté d'un tube Tygon[®] était attaché sur une bouteille d'azote et l'autre côté du tube était relié à un bulleur contenant quatre valves. Ensuite, trois autres tubes Tygon[®] étaient connectés sur trois des quatre valves ouvertes du bulleur. Pour s'assurer que le volume mort soit occupé par de l'azote, trois pellicules de plastique avec un trou dans le milieu étaient fixées aux goulots des bouteilles à l'aide d'un élastique. Ensuite, le régulateur de la bouteille d'azote était ouvert. Le côté libre des tubes Tygon[®] attachés au bulleur était mis dans les trous des morceaux de plastique sans toucher à la solution, comme l'illustre la figure 2.8. Lors du début de passage des trois échantillons dans la colonne, les trois tubes Tygon[®] et les pellicules de plastiques étaient transférées aux bouteilles des échantillons. Pour confirmer que le carbone inorganique dissous ne changeait pas

durant l'analyse, un sous échantillon était pris dans chacun des trois échantillons à pH 8.3 avant et après l'analyse à la TEI pour son dosage. Pour résumer les sections 2.2 à 2.5 de la méthodologie, la figure 6.1 a été mise dans l'annexe A.



Figure 2.8 : Montage expérimental de l'étalonnage des solutions à pH 8.3.

2.6 Modèles thermodynamiques MINEQL et WHAM VII

Il est possible d'utiliser des logiciels pour estimer la spéciation des métaux dans les milieux aquatiques. Durant cette étude, deux logiciels étaient utilisés. Le premier est appelé MINEQL (v4.6). Dans ce cas, il permettait d'évaluer les concentrations des différentes espèces de métaux à l'aide des paramètres suivants (1) les concentrations des métaux traces dissous (Cd, Co, Ni, Pb et Zn), (2) les concentrations des cations majeurs dissous (Ca, Mg, Na, K), (3) les concentrations des anions (NO_3 , SO_4 , F, Cl), (4) la pression partielle du CO_2 et (5) le pH. Ainsi, MINEQL était utilisé pour prédire les

concentrations des métaux libres lors de l'étalonnage. Toutefois, ce modèle ne permet pas d'évaluer les concentrations en métaux libres en présence de la matière organique naturelle. Pour ces cas spécifiques, le logiciel WHAM VII était utilisé pour estimer les concentrations des métaux libres des échantillons de terrain. Ces résultats étaient comparés avec les résultats donnés par les deux méthodes. Pour évaluer la spéciation des métaux à partir de ce logiciel, en plus des paramètres utilisés avec MINEQL, il fallait introduire les concentrations du Fe, du Mn et de l'Al, car ces métaux traces pouvaient entrer en compétition avec les autres métaux pour les sites de complexation de la matière organique dissoute (MOD) (Tipping *et al.*, 2002). Les derniers paramètres à connaître étaient les concentrations de l'acide fulvique (AF) et de l'acide humique (AH). Pour ce faire, les conditions suivantes étaient appliquées : (1) la concentration de la MOD est deux fois celle du COD ; (2) environ 60 % de la MOD est composée d'acide fulvique et humique ; et (3) le rapport AH:AF est de 1 sur 3 (Fortin *et al.*, 2010). Ces conditions ont été déterminées par Perdue et Ritchie (2003) en compilant des données de plusieurs études concernant les concentrations de COD et de substances humiques (acides fulviques et acides humiques) dans des eaux douces de différentes régions du monde.

2.7 Tests statistiques

Le test de l'inférence de la pente a été effectué avec Excel (section 3.1.2). Le test-t (section 3.1.3), l'analyse de la variance (ANOVA) à un facteur (sections 3.5.1 et 3.5.3) et l'ANOVA à deux facteurs (section 3.5.1) ont été réalisés à l'aide du logiciel statistique JMP9. Lorsque l'ANOVA indiquait des différences significatives entre les données, le test post-hoc de Tukey-Kramer HSD a été utilisé pour savoir quelles données étaient significativement différentes. Tous ces tests ont été effectués avec le programme JMP9. Sur les figures 3.5, 3.8 et 3.9, les différences significatives sont identifiées soit par des lettres différentes ou soit en écrivant une valeur- $P < 0.05$. Si les lettres sont identiques ou s'il n'y avait aucune lettre sur les données à comparer, il n'y a aucune différence significative entre ces dernières. De plus, les barres d'erreur dans les figures 3.1 à 3.3, 3.5, 3.8 à 3.10 représentent l'écart-type.

La normalité des variables a été calculée à partir du test de Shapiro-Wilk. Le test de Levene a été utilisé pour vérifier l'homogénéité des variances. Ces tests ont été exécutés à l'aide du programme JMP9. Ces deux conditions doivent être respectées afin de pouvoir utiliser des tests paramétriques. Dans la plupart des cas, ces deux conditions n'étaient pas respectées, malgré les efforts à les transformer sous forme logarithmique, racine carrée ou réciproque. Les tests paramétriques ont tout de même été choisis à défaut d'avoir des tests non paramétriques adéquats. Il est préférable d'avoir un niveau de réplication d'au moins cinq pour chaque échantillon pour confirmer les tests vérifiant l'homogénéité des variances avec certitude, ce qui était rarement le cas pour les échantillons. Alors, les résultats des tests statistiques sont à interpréter avec prudence.

2.8 Appareils analytiques

2.8.1 Témoins ou « blancs »

Tous les blancs ont subi les mêmes manipulations que les échantillons. Il n'y avait aucun blanc qui était soustrait des échantillons. Lors de l'échantillonnage de terrain, les blancs composés d'eau ultrapure étaient laissés en contact avec l'atmosphère de la rivière Athabasca pour quelques secondes avant d'être échantillonné de la même façon que les autres échantillons. Sur le terrain, pour vérifier si l'aiguille hypodermique contaminait les échantillons, l'eau ultrapure était aspirée par une seringue contenant ce type d'aiguille. Durant l'échantillonnage de l'automne, la contamination possible causée par la membrane filtrante utilisée en laboratoire était vérifiée en filtrant 20 mL (n = 4), 200 mL (n = 1) et 250 mL (n = 3) d'eau ultrapure sur celle-ci. Tous ces blancs sont indiqués au tableau 6.5 de l'annexe C.

2.8.2 Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Varian)

Le dosage du Ca, Mg, Na, K, Al, Fe et Mn était effectué par l'ICP-AES, où les longueurs d'onde d'analyses étaient respectivement de 318.127(ou 396.847), 280.270, 588.995, 766.491, 396.152, 238.204 et 257.610 nm. Lorsque les concentrations nominales en Cd, Co, Ni, Pb et Zn étaient respectivement plus élevées que 10, 140, 140, 50 et 150 nM dans les étalons, les métaux traces étaient mesurés par ICP-AES. Les longueurs d'onde

utilisées étaient 214.439 nm pour le Cd, 228.615 nm pour le Co, 231.604 nm pour le Ni, 220.353 nm pour le Pb et 213.857 nm pour le Zn. Pour chaque différente méthode d'analyse, une limite de détection était déterminée pour chaque métal. Elle consiste à trois fois l'écart-type de dix solutions contenant des concentrations des analytes qui donnent approximativement deux à trois fois le signal du blanc. L'yttrium était utilisé comme étalon interne. À chaque journée d'analyse, les matériaux de référence (le 900-Q30-100 de SCP SCIENCE et les valeurs des études interlaboratoires (TE-88, -89, -95 et MI-89, -91, -101)), les blancs (10 % HNO₃ ou 0.2 % HNO₃ dans de l'eau ultrapure) et les ajouts dosés étaient analysés pour valider les courbes d'étalonnage, vérifier les contaminations possibles et vérifier s'il y avait des interférences. Les blancs et les matériaux de référence étaient analysés à environ tous les 15 échantillons. Les échantillons inter-laboratoires proviennent d'Environnement Canada. Ils étaient envoyés à différents laboratoires pour connaître les performances de ces laboratoires et pour améliorer la qualité des données environnementales. Ces échantillons étaient recueillis dans des lacs, des rivières ou de l'eau de pluie. MI signifie les ions majeurs et nutriments tandis que TE signifie les éléments traces. Les TE étaient parfois enrichis pour obtenir des gammes de concentrations élevées et faibles (Environnement Canada (EC), 2013).

2.8.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Thermo Element, ICP-MS)

Le Cd, le Co, le Ni, le Pb et le Zn dans les étalons à des concentrations nominales moins élevées ou égales à 10, 140, 140, 50, 150 nM respectivement étaient mesurés par ICP-MS. Dans les échantillons de terrain, toutes les concentrations des métaux (Cd, Co, Ni, Pb et Zn) étaient analysées par ICP-MS. Par contre, les concentrations étaient en traces, sauf pour le Zn. Les isotopes Cd 111, Co 59, Ni 60, Pb 208 et Zn 66 étaient utilisés. Il y avait seulement un isotope qui était utilisé par métal, car il est très peu probable d'avoir des interférences dans des échantillons d'eau de surface (contrairement à ce que l'on peut observer avec des sédiments). Les limites de détection étaient calculées de la même façon qu'à la section 2.8.2, mais étaient déterminées à chaque journée d'analyse. Les étalons internes étaient le rhodium pour les atomes de faibles masses atomiques (<150) et le rhénium pour les atomes de hautes masses atomiques. Lors de chaque journée d'analyse, les matériaux de référence (le 900

Q30-100 de SCP et les valeurs des études interlaboratoires TE-95) et les blancs (10 % HNO₃ ou 0.2 % HNO₃ dans de l'eau ultrapure) étaient analysés à tous les 10 à 15 échantillons.

2.8.4 Chromatographie ionique (DX-300 Gradient Chromatography Systems, Dionex)

Les anions des échantillons de terrain (F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻) étaient dosés par chromatographie ionique. Les blancs étaient préparés de la même façon que les échantillons. Trois blancs ont été préparés au printemps et six à l'automne. Les limites de détection étaient déterminées de la même façon qu'à la section 2.8.2. Pour l'échantillonnage du mois de septembre, un ajout dosé a été effectué. Pour chaque journée d'analyse, les matériaux de référence (le SCP 2 % dilué 50x, contenant 5.00; 16.90; 21.10; 32.25 et 20.82 µM de Br⁻, de Cl⁻, de F⁻, de NO₃⁻ et de SO₄²⁻ respectivement, le matériel de référence NO₂ dilué 20x, contenant 2.17 µM et l'étalon n° 3, contenant 6.3; 70.2; 26.8; 11.1; 23.5; 26.1 µM de Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ respectivement) étaient analysés pour valider les courbes d'étalonnage.

2.8.5 Analyseur de carbone (TOC-5000A, Shimadzu)

Le dosage du COD des échantillons de terrain était effectué avec un analyseur de carbone. Les blancs de laboratoire utilisés pour le dosage du COD étaient les mêmes que ceux utilisés dans la section 2.8.4. La limite de détection était déterminée de la même façon que celles de l'ICP-AES et était toujours de 0.05 mg/L. Il y avait toujours au moins un matériel de référence qui était dosé par journée (« Demand 4013 » de 101 mg/L (90.7 – 117) n° de lot 144141 fourni par la compagnie « ERA A Water Company »). Un étalon dont la concentration se trouvait au milieu de la courbe d'étalonnage et un blanc à tous les 10-12 échantillons étaient dosés pour vérifier la stabilité de l'appareil.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Tests préliminaires et modification de la TEI

Pour utiliser la TEI dans les milieux choisis, il était important d'apporter certaines modifications et faire des tests préliminaires. En effet, la méthode était appliquée dans une eau plus basique et plus dure que dans les études antérieures (Fortin *et al.*, 2010; Mueller *et al.*, 2012c).

3.1.1 Atteinte de l'équilibre entre la résine et la solution à doser

Deux expériences similaires ont été réalisées pour connaître le volume d'équilibre métal-résine des cinq métaux étudiés. Cette évolution est démontrée dans les figures 3.1 et 3.2. Les concentrations des métaux à l'entrée de la colonne avec résine ($[M]_e$) avaient un $n = 1$ dans la figure 3.1, mais cette solution a été dosée trois fois à l'ICP-AES tandis que dans la figure 3.2, le $n = 3$. Les concentrations des métaux à la sortie de la colonne avec résine ($[M]_s$) avaient un $n = 3$ dans les figures 3.1 et 3.2.

D'après la figure 3.1, l'équilibre était atteint pour le Cd, le Co et le Ni à un volume de solution de 155 mL, comme indiquée par les flèches. Il était impossible de déterminer le volume d'équilibre du Pb et du Zn, car il y avait trop de bruit dans les données pour ces deux métaux. Le Pb, dont la concentration expérimentale était assez basse comparativement à celle nominale (60 ± 10 nM ; 100 nM respectivement), aurait pu être adsorbé sur les parois de la bouteille de HDPE. Les concentrations nominales et expérimentales étaient respectivement de 40 et 30.9 ± 0.5 nM pour le Cd, 260 et 200 ± 10 nM pour le Co, 300 nM et 260 ± 10 nM pour le Ni et 110 et 230 ± 80 nM pour le Zn. De plus, les concentrations en Pb étaient plus basses ou proches de la limite de quantification (45 nM). Le bruit élevé du Zn pourrait être expliqué par une contamination.

Ainsi, l'hypothèse proposée était que le volume d'équilibre pour le Zn était le même que celui du Cd, du Co et du Ni puisque l'affinité de ces métaux pour la résine est similaire. Par contre, le Pb a une affinité plus élevée pour la résine que les quatre autres métaux. Alors, il n'était pas adéquat de proposer cette hypothèse pour ce métal. Par contre, il a été impossible de doser le Pb, car le volume nécessaire pour atteindre l'équilibre avec la résine dépassait les 250 mL des échantillons de terrain. Durant les premiers

étalonnages, un volume de 200 mL de solution a été passé sur la résine pour s'assurer que l'équilibre était atteint. Après le dosage des métaux libres des échantillons de terrain, on a remarqué que la [Ca] la plus faible était de 530 μM et non de 630 μM . Donc, le volume d'équilibre a été augmenté à 250 mL par mesure de précaution afin de s'assurer que l'équilibre de la résine avec la solution était atteint dans ces conditions.

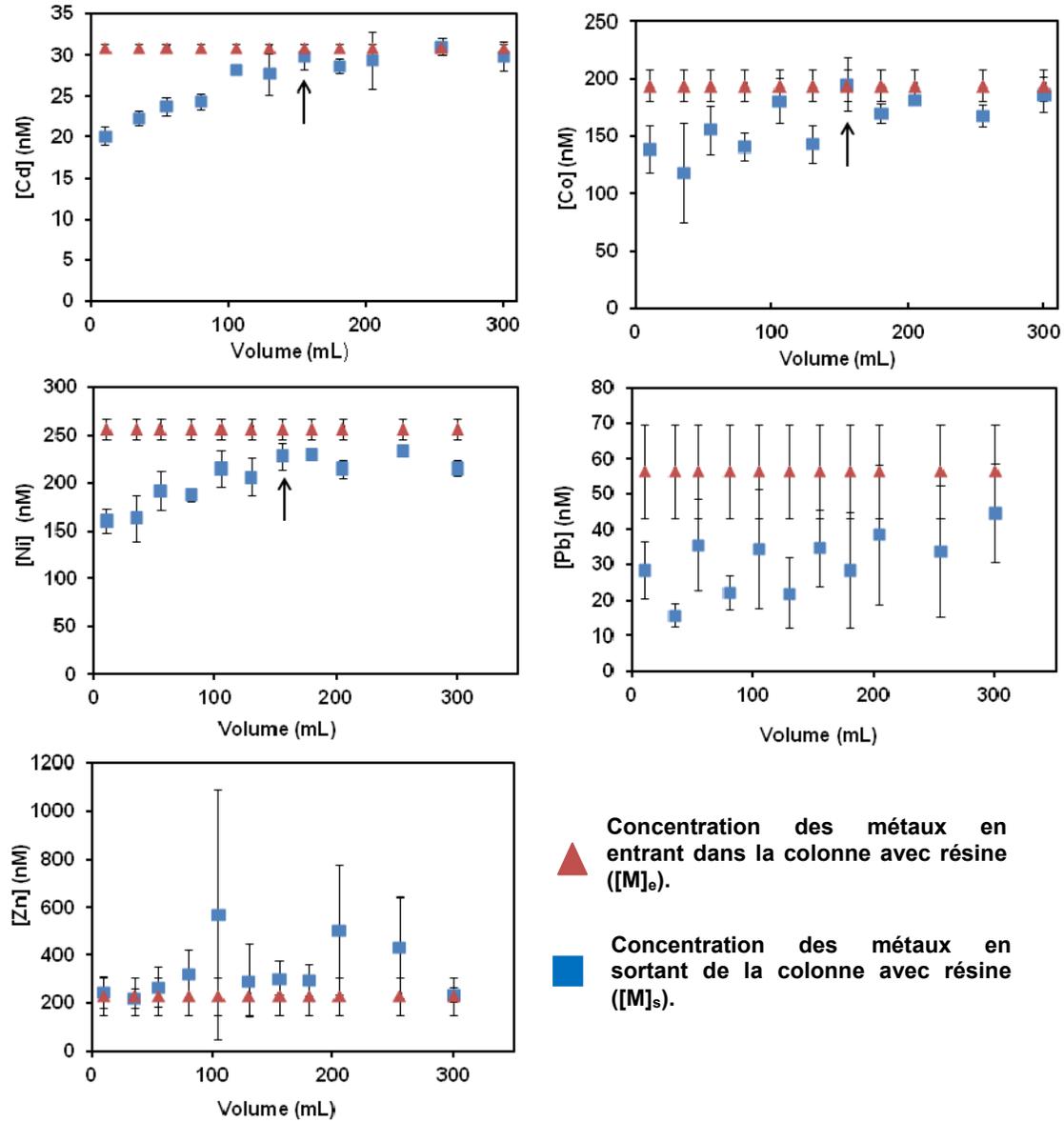


Figure 3.1 : Volume nécessaire pour atteindre l'équilibre du Cd, du Co, du Ni, du Pb et du Zn (30.9 ± 0.5 ; 200 ± 14 ; 260 ± 11 ; 60 ± 13 ; 230 ± 80 nM respectivement) dans une solution contenant une $[Ca]$ de $630 \mu M$ et une masse moyenne de résine de 16.58 ± 0.05 mg.

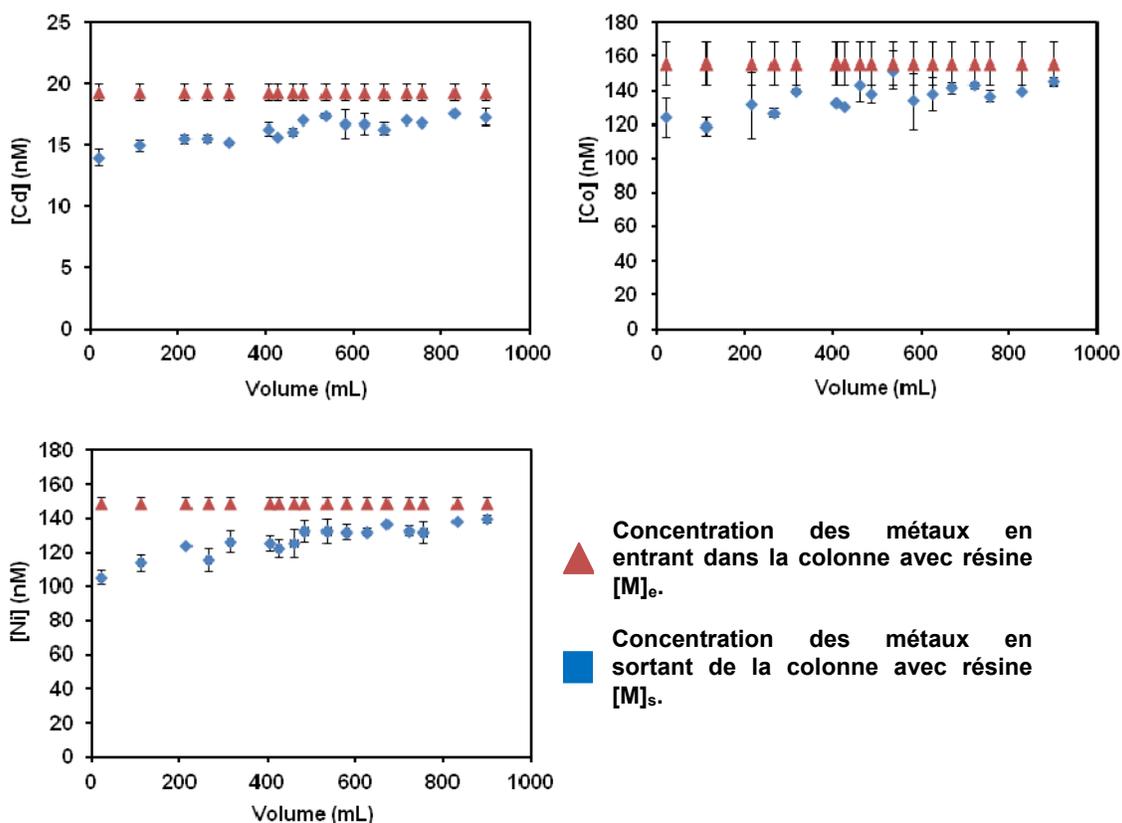


Figure 3.2 : Volume nécessaire pour atteindre l'équilibre du Cd, du Co et du Ni (19.3 ± 0.7 , 160 ± 12 et 150 ± 4 nM respectivement) dans une solution contenant une [Ca] de $50 \mu\text{M}$ ainsi qu'une masse moyenne de résine de 8 ± 1 mg.

D'après la figure 3.2, le volume d'équilibre entre la résine et une solution contenant $50 \mu\text{M}$ de Ca était de 900 mL. Tel qu'anticipé, ce volume d'équilibre était beaucoup plus élevé que celui avec une solution de [Ca] de $630 \mu\text{M}$. Dans ces expériences, un volume de 1800 mL d'échantillon a été passé sur la résine. On avait jugé non essentiel de pré-équilibrer la résine avec une solution de matrice similaire, contenant les mêmes [Ca], [K], [Mg] et [Na] que celles de l'échantillon, lorsqu'un grand volume de solution devait être passé sur la résine.

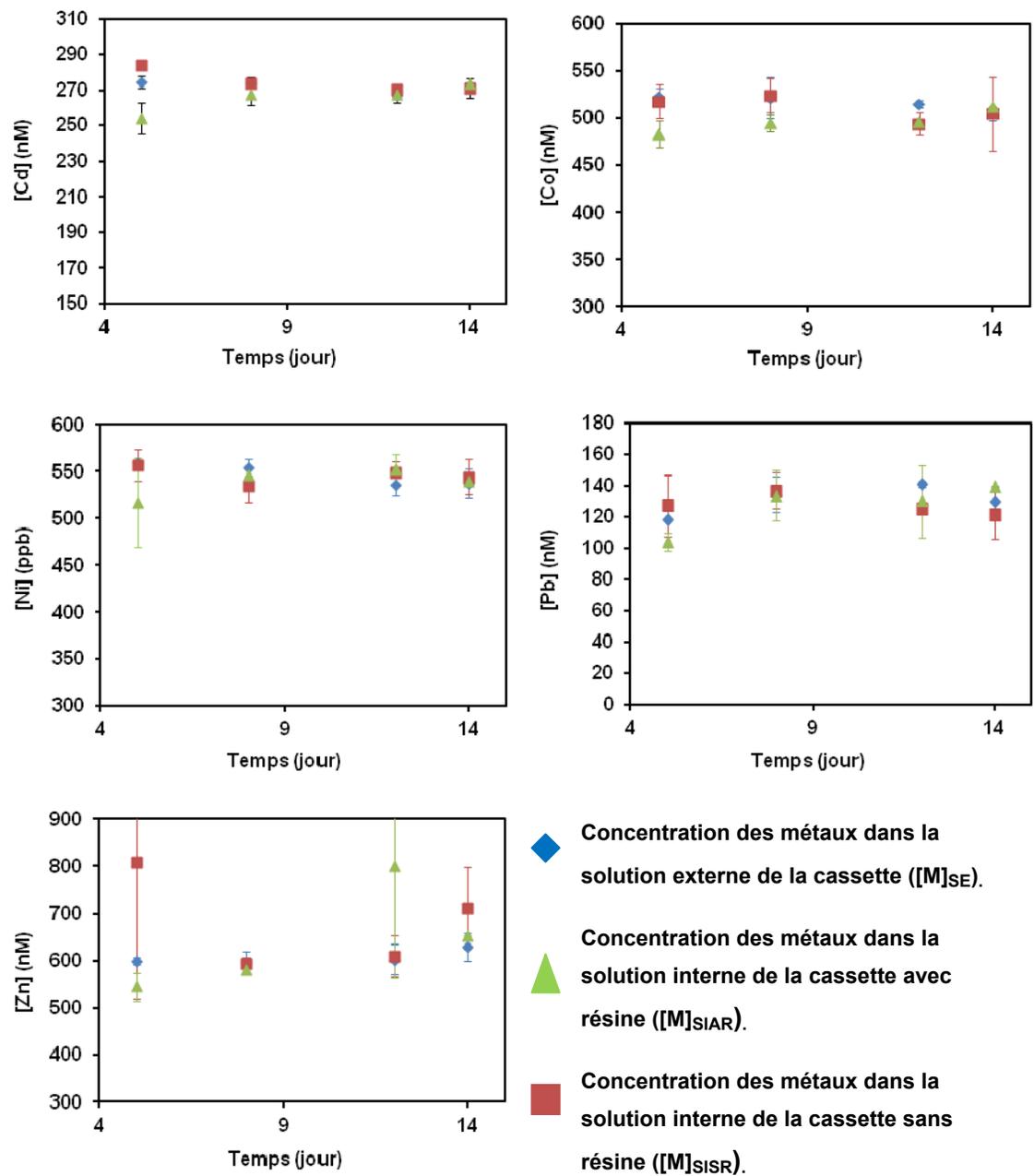


Figure 3.3 : Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (méthode *in situ*; [Cd], [Co], [Ni], [Pb] et [Zn] échantillon à jour 0 : 270 ± 5 ; 510 ± 20 ; 540 ± 20 ; 130 ± 30 ; 590 ± 40 nM respectivement). La [Ca] est de $680 \mu\text{M}$ et une masse moyenne de résine de 29 ± 4 mg. Pour tous ces graphiques, l'axe des x commence à 4. Les [Co], [Ni] et [Zn] commencent à 300 nM tandis que les [Cd] et [Pb] commencent à 150 et 0 nM respectivement pour l'axe des y.

Les expériences des jours 8 et 14 ont été réalisées en triple ($n = 3$), sauf pour l'échantillon $[M]_{\text{SIAR}}$ du jour 14 qui avait un $n = 2$. Pour les jours 5 et 12, les $n = 2$. Lorsque $n < 3$, les échantillons ont mal été identifiés lors du dosage par ICP-AES.

La figure 3.3 suggère qu'il y avait équilibre de la solution externe avec la solution interne puisque les concentrations des métaux dans les cassettes sans résine étaient similaires à celles de la solution externe. De plus, il semblait y avoir équilibre de la solution interne avec la solution externe avant 14 jours pour les cinq métaux étudiés. Ceci a permis de déterminer combien de temps les échantillons devaient être laissés en place en rivière. Ainsi, les cassettes avaient assez de temps pour s'équilibrer avec les métaux dans la rivière Athabasca et Muskeg, car les échantillonneurs avaient seulement été récupérés entre 12 et 16 jours après les avoir déposés. Dans le cas des cellules à diffusion, il y a déjà été montré qu'après 15 jours, 93 à 104 % de la $[M]$ des lacs étudiés se retrouvaient dans les cellules (Fortin *et al.*, 2010).

3.1.2 Effet des métaux dissous sur les coefficients de distribution

Lors de cette expérience, il a été démontré que les concentrations de la majorité des métaux traces n'avaient aucun effet sur leurs coefficients de distribution lorsque la $[Ca]$ était constante.

D'après la figure 3.4, tous les coefficients de distribution des métaux diminuaient avec l'augmentation du Ca. Cette observation est en accord avec les principes théoriques énoncés plus tôt. Lorsque la $[Ca]$ était constante, les coefficients de distribution ne semblaient pas augmenter avec les concentrations des métaux. Les seules exceptions étaient à 1300-1400 μM de Ca pour les coefficients de Pb qui augmentaient avec sa concentration. Ces coefficients étaient plus élevés dans cette gamme de Ca que dans les gammes plus faibles. On n'a pas pu identifier la cause de ce phénomène. De plus, le pourcentage des concentrations des métaux sur la résine divisée par celle des cations majeurs sur la résine $\left(\frac{[R_2M]}{[RCM]}\right)$ se retrouvait entre 0.05 et 0.40 % (tableau 6.2 de l'annexe B). Cela respectait les conditions traces mentionnées à la section 1.3 (les métaux traces devraient occuper moins de 1 % des sites sur la résine).

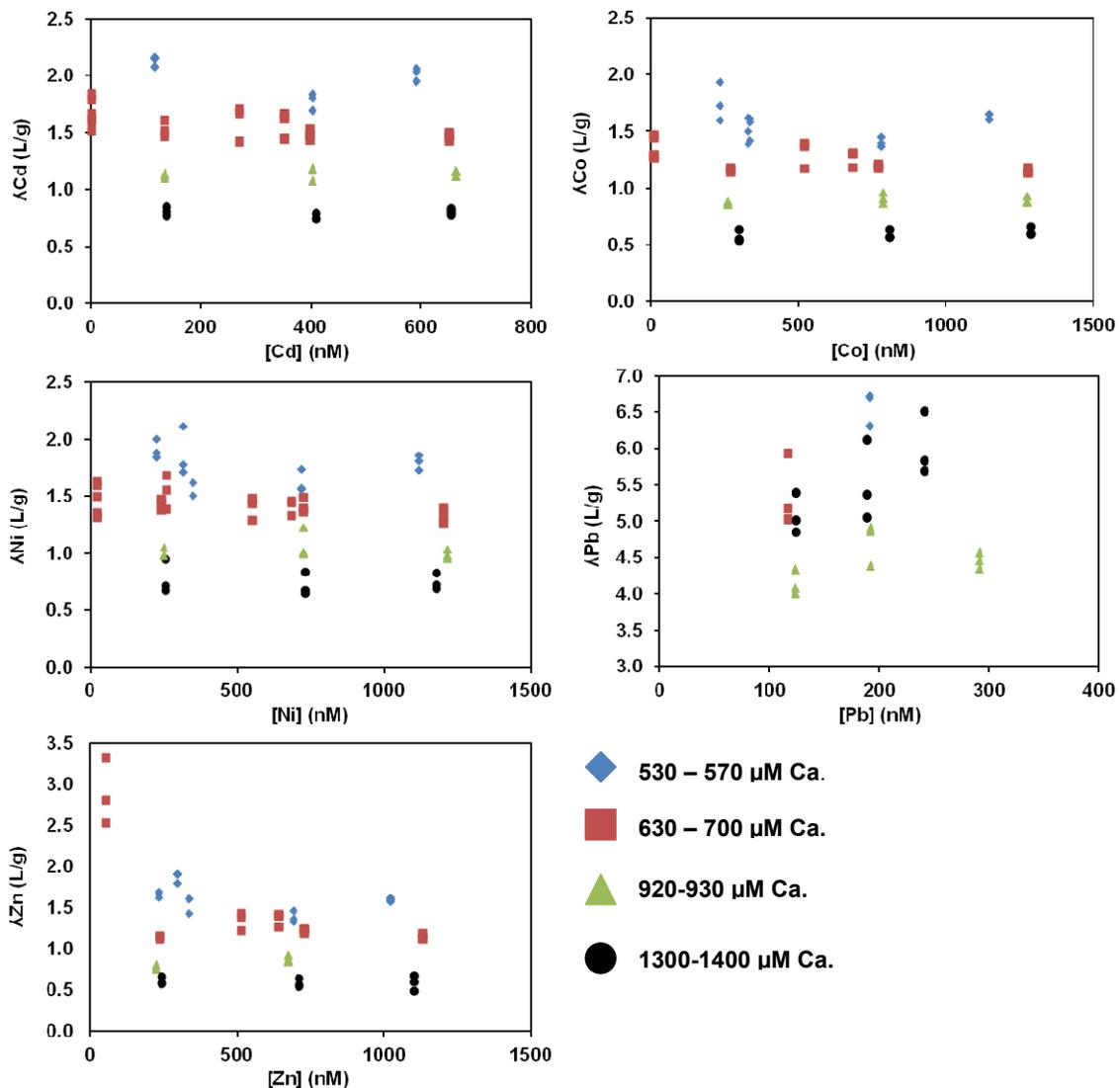


Figure 3.4 : Effet des métaux dissous sur les coefficients de distribution avec quatre différentes gammes de [Ca].

Les tests statistiques (tableau 3.1) confirment les observations mentionnées dans le paragraphe précédent. Il n'y avait pas d'augmentation des coefficients de distribution en fonction d'une augmentation de la concentration des métaux dissous, sauf pour le Pb lorsque la [Ca] était de 1300-1400 μM . Le nombre de répétitions (n) pouvait varier en fonction des métaux, car les critères de qualité discutés à la section 2.5.3 n'étaient pas respectés dans certains cas (la concentration mesurée de métal était 20 % plus petite ou plus grande que la concentration nominale).

Tableau 3.1 : Inférence sur la pente des coefficients de distribution en fonction des métaux dissous.

Métal	[Ca] μM	n	pente	t _{exp}	t _{crit}	pente = 0 ?
Cd	500	9	-3.2*10 ⁻⁴	-1.2	1.9	oui
Cd	700	21	-3.0*10 ⁻⁴	-3.0	1.7	oui
Cd	900	9	4.5*10 ⁻⁵	0.8	1.9	oui
Cd	1000	9	-1.9*10 ⁻⁰⁵	-0.3	1.9	oui
Co	500	15	-7.6*10 ⁻⁵	-0.7	1.8	oui
Co	700	21	-1.2*10 ⁻⁴	-2.7	1.7	oui
Co	900	9	3.3*10 ⁻⁵	1.2	1.9	oui
Co	1000	9	4.3*10 ⁻⁵	-0.3	1.9	oui
Ni	500	15	-1.2*10 ⁻⁴	-0.9	1.8	oui
Ni	700	24	-1.1*10 ⁻⁴	-2.1	1.7	oui
Ni	900	9	-1.7*10 ⁻⁵	-0.2	1.9	oui
Ni	1000	9	-3.8*10 ⁻⁵	-0.4	1.9	oui
Pb	900	9	1.5*10 ⁻³	1.1	1.9	oui
Pb	1000	9	7.9*10 ⁻³	2.8	1.9	non
Zn	500	15	-2.3*10 ⁻⁴	-1.7	1.8	oui
Zn	700	18	-1.2*10 ⁻³	-3.3	1.7	oui
Zn	900	6	NA	NA	NA	NA
Zn	1000	9	-2.4*10 ⁻⁵	-0.4	1.9	oui

t_{exp} : Statistique t de Student calculée à partir des données.

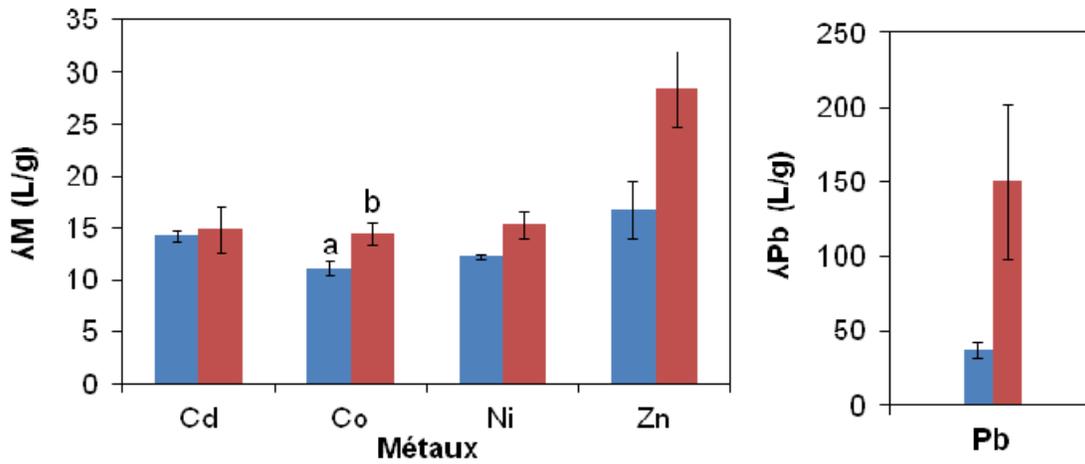
t_{crit} : Statistique t de Student retrouvée dans un tableau de Student avec n-2 degré de liberté et un niveau de confiance de 95 %.

NA : Non applicable, car il y a seulement deux concentrations de Zn dissous qui étaient utilisées.

Lorsque t_{exp} < t_{crit}, cela signifie qu'il n'y a pas de preuve suffisante pour démontrer que le coefficient de distribution augmente en fonction des concentrations des métaux.

3.1.3 Sélectivité de la méthode

Une expérience a été préparée pour savoir si les complexes métalliques inorganiques avaient une affinité pour la résine (section 2.5.4), car il a déjà été suggéré que les hydroxo-complexes peuvent se lier à la résine (Fortin *et al.*, 2010; Sweileh *et al.*, 1987). Le rapport de $[Ca]/[Mg]$ était de 2.28 ± 0.09 dans les solutions utilisées pour cette expérience. Il est à noter que même si le coefficient de distribution du Pb à pH 8.3 est montré à la figure 3.5, aucun des trois étalons ne respectaient le critère de qualité discuté dans la section 2.5.3. Le nombre de répétitions était de trois pour chaque solution, sauf pour le $\lambda_{8.3}$ du Zn, où n était de deux.



Barre bleue : Coefficient de distribution (λ) déterminé à partir d'une solution de pH de 6.3 et d'une $[Ca]_{nominal} = 50 \mu M$ ($\lambda_{6.3}$).

Barre rouge : λ déterminé à partir de solution à pH = 8.3 et $[Ca]_{nominale} = 50 \mu M$ ($\lambda_{8.3}$).

Figure 3.5 : Effet du pH sur les coefficients de distribution.

D'après la figure 3.5, les $\lambda_{6.3}$ n'étaient pas significativement différents des $\lambda_{8.3}$ pour les métaux étudiés, sauf pour le Co. Par contre, le non-respect des hypothèses (homogénéité des variances et normalité) du test-t aurait pu biaiser ces résultats. Aussi, le seuil de la différence significative était de 0.05. Les différences entre $\lambda_{6.3}$ et $\lambda_{8.3}$ pour le Ni ($P = 0.05$), le Pb ($P = 0.06$) et le Zn ($P = 0.08$) n'étaient pas significatives, selon le seuil de $P < 0.05$, mais qu'avec un seuil un peu moins exigeant les différences auraient été jugées significatives. Par contre, la valeur- P du Cd ($P = 0.7$) était assez élevée. Ainsi, les coefficients moyens des cinq métaux étaient tous plus élevés avec une solution contenant un pH de 8.3 que ceux de 6.3. Par contre, la différence entre les deux coefficients était plus grande pour le Pb et le Zn que pour celle des trois autres métaux. Les coefficients de distribution du Pb et du Zn étaient respectivement de 37 ± 5 L/g et de 17 ± 3 L/g dans une solution de pH 6.3 comparativement à 150 ± 50 L/g et 28 ± 4 L/g dans une solution de pH 8.3. Ce qui pourrait suggérer que les complexes inorganiques peuvent interagir avec la résine, car ils sont tous neutres ou positifs (sauf pour le $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; voir tableau 3.2). Ceci est en accord avec les observations de Mueller *et al.* (2012c) (voir figure S1 du « supplementary material ») où les coefficients de distribution étaient plus élevés pour le Cd, le Ni et le Zn lorsque le pH de la solution était de 8.9 comparativement à une gamme de pH se situant entre 5.3 et 7.9.

La variabilité de la [Ca] dans les solutions pouvait aussi jouer un rôle sur le changement du coefficient en particulier lorsque la [Ca] était faible, comme dans notre cas. Le tableau 2.4 démontre cette variabilité en particulier pour l'échantillon pH-2b, où la [Ca] expérimentale était 1.2x plus élevée que la [Ca] nominale. Par contre, les écarts-types de la figure 3.5 ne semblaient pas démontrer de grandes variations des coefficients.

Ceci dit, cette seule expérience est insuffisante pour tirer des conclusions sur la sélectivité de la résine à l'ion libre, mais indique néanmoins une contrainte possible à explorer plus en détail. Cette contrainte est particulièrement importante dans des eaux basiques, car les concentrations des complexes inorganiques deviennent importantes, comme dans les rivières Athabasca et Muskeg.

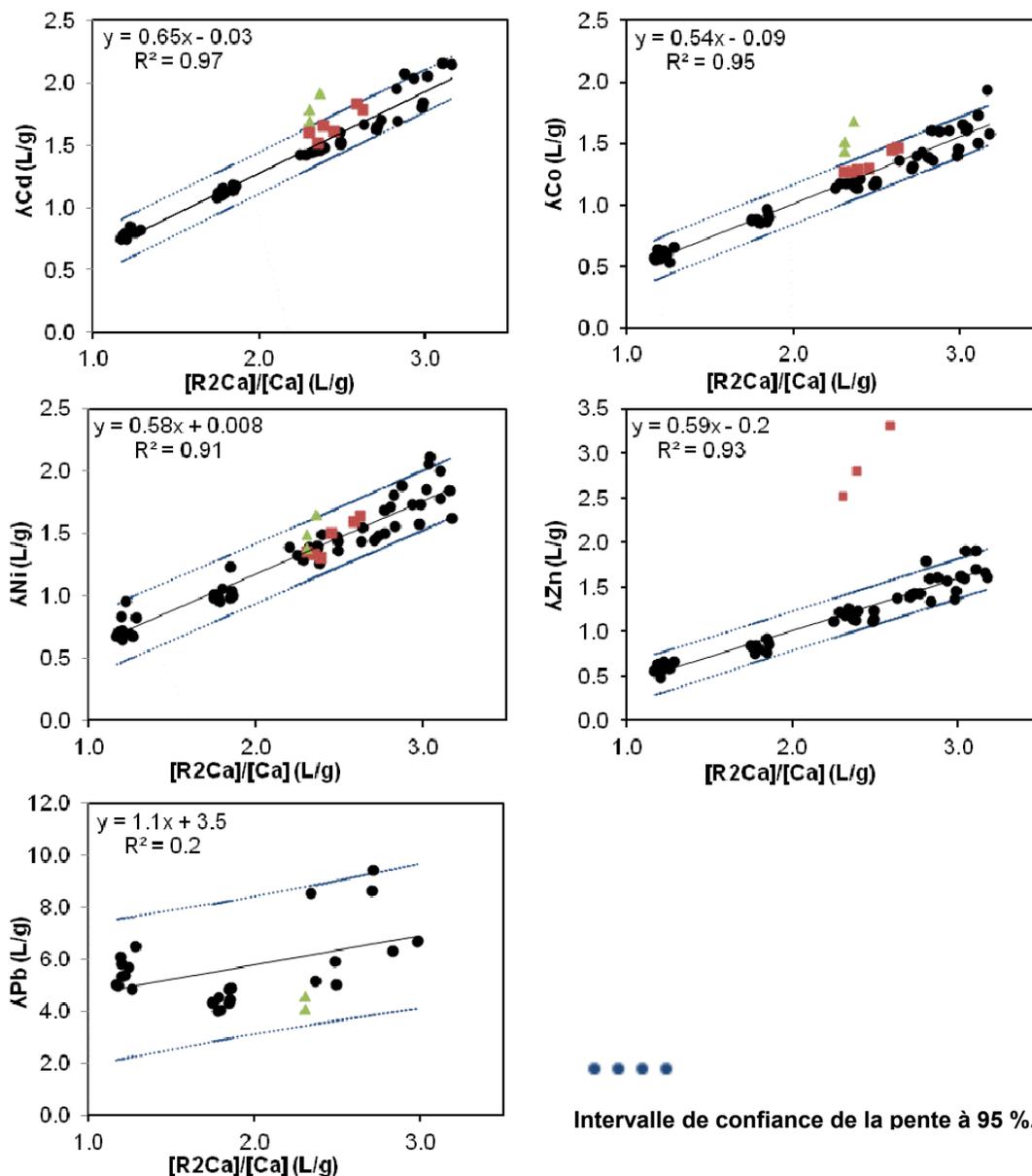
Tableau 3.2 : Spéciation des métaux dans la solution d'étalonnage à pH 6.3 et 8.3.

Espèce pH=6.3	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
M ²⁺	99	100	99	92	99
MNO ₃ ⁺	0	0	0	3.8	0
M(OH) ⁺	0	0	0	3.5	0
M(OH) ₂	0	0	0	0	0
MHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0
MCO ₃	0	0	0	0	0
MCO ₃ ²⁻	0	0	0	0	0

Espèce pH =8.3	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
M ²⁺	85.4	86.2	74.3	3.2	53.3
MNO ₃ ⁺	0	0	0	0	0
M(OH) ⁺	1	2.6	1.4	12.2	8
M(OH) ₂	0	0	0	0	18.2
MHCO ₃ ⁺	0	4.8	6.6	1.7	1.2
MCO ₃	12.5	5.6	17	79	18.8
MCO ₃ ²⁻	0	0	0	3	0

3.2 Étalonages

Une fois que les tests ont été effectués, les courbes d'étalonnage étaient utilisées pour doser les métaux libres. Toutes les informations nécessaires pour faire cette courbe sont indiquées aux tableaux 6.3 et 6.4 de l'annexe B. Ainsi, la figure 3.6 indique que les courbes d'étalonnage avaient une régression linéaire pour le Cd, le Co, le Ni et le Zn. Les coefficients de déterminations des graphiques de la figure 3.6 étaient de 0.97 pour le Cd; 0.95 pour le Co; 0.91 pour le Ni et 0.93 pour le Zn. Le nombre de réplifications du Cd, Co, Ni, Pb et Zn était respectivement de 42, 48, 51, 27 et 48 pour les λ_{ET} (concentrations élevées), de 3 (Cd, Co et Ni), 2 (Pb) et 0 (Zn) pour les λ_{CA} et de 6 (Cd, Co et Ni), 0 (Pb) et 3 (Zn) pour les λ_{MT} , à cause du non-respect des critères de qualité mentionnés dans la section 2.5.3. Les rapports moyens de la [Ca]/[Mg] pour les λ_{ET} , les λ_{CA} et les λ_{MT} étaient respectivement de 2.2 ± 0.3 (n = 49), 2.6 ± 0.4 (n = 3) et 2.38 ± 0.01 (n = 6). Ces valeurs étaient assez similaires à celles des échantillons de terrain (2.4 ± 0.2).



- ▲ Étalons des cassettes à dialyse avec 270, 510, 510, 145 et 460 nM de Cd, Co, Ni, Pb et Zn respectivement (λ_{CA}).
- Courbe d'étalonnage établie à partir de la TEI_{lab} avec des concentrations variant entre, 31-660, 190-1290, 220-1210, 39-290 et 220-1300 nM pour le Cd, Co, le Ni, le Pb et le Zn respectivement (λ_{ET}).
- Étalons déterminés à partir de la TEI_{lab} , où les concentrations des métaux sont en quantité trace avec 1.16 et 1.11, 9.5 et 9.3; 20; 0.36 et 0.34; 51 nM de Cd, de Co, de Ni, de Pb et de Zn respectivement (λ_{MT}).

Figure 3.6 : Coefficients de distribution en fonction de la $[R_2Ca]/[Ca]$ (l'axe des x commence à 1).

De plus, les pentes des courbes d'étalonnage étaient très similaires pour le Cd, le Co, le Ni et le Zn, où leurs pentes étaient de 0.65 ; 0.54 ; 0.58 et 0.59 respectivement, car l'affinité de la résine de type sulfonique pour ces métaux est similaire, comme démontrée par le tableau 3.3. Par contre, la tendance observée pour le Pb était nettement plus éclatée, avec un coefficient de détermination de 0.2. Pour améliorer la courbe d'étalonnage du Pb, il faudra faire une courbe avec des solutions tamponnées pour éliminer l'effet du pH sur les coefficients à cause du changement de la spéciation du Pb dans la gamme de pH utilisée. Toutefois, les valeurs résiduelles n'étaient pas distribuées normalement et la variance des résidus n'était pas homogène. On pense malgré tout que ces régressions linéaires sont pertinentes pour tous les métaux, sauf le Pb.

Tableau 3.3 : Sélectivité relative des métaux traces pour une résine de type sulfonique (tiré de Fortin (1996)).

Contre-ion	Sélectivité relative
Cd	2.95
Co	2.8
Ni	3
Pb	7.5
Zn	2.7

La figure 3.6 indique aussi que les coefficients de distribution (carré rouge) déterminés à partir de solutions contenant des concentrations en quantité traces du Cd, du Co et du Ni étaient similaires à ceux obtenus à l'aide de concentrations de métaux plus élevées. Cela démontre une fois de plus (voir section 3.1.2) que les concentrations des métaux dissous n'influençaient pas les coefficients de distribution. Donc, les courbes d'étalonnage devraient pouvoir permettre, par extrapolation, de déterminer les coefficients de distribution applicable aux échantillons de terrain dans lesquelles les concentrations des métaux étaient très faibles. Pour le Zn, il y avait un problème de contamination, car il était très difficile de travailler en laboratoire avec ce métal à de faibles concentrations.

La figure 3.6 indique que les coefficients de la méthode *in situ* pour le Cd et le Co étaient de 1.21 ± 0.06 et 1.30 ± 0.09 et semblaient légèrement plus élevés que ceux de la méthode de laboratoire tandis que ceux du Ni étaient similaires à ceux de la méthode de laboratoire mais le nombre limité de données ne permet pas de conclure qu'une différence réelle existe. Les graphiques du Pb et du Zn n'avaient aucun carré rouge et triangle vert respectivement, car le critère de qualité discuté dans la section 2.5.3 n'était pas respecté.

D'après le tableau 3.4 et le tableau 6.2 de l'annexe B, les rapports des $[M]_s/[M]_e$ (figure 3.1 pour la signification de ces symboles) étaient très proches de 1, sauf pour le Pb, où son rapport était plus faible que les autres pour la méthode de laboratoire et plus élevé pour la méthode *in situ*. Donc, l'équilibre était atteint pour les métaux étudiés lorsque la méthode de laboratoire était utilisée, sauf pour le Pb. Cela peut s'expliquer par l'affinité du Pb nettement plus grande pour une résine de type sulfonique que pour les autres métaux étudiés. Les coefficients de distribution du Pb étaient entre 3 à 9x plus élevés que ceux des autres métaux. L'application de la TEI au Pb nécessite donc des conditions de mises en équilibre différentes des autres métaux étudiés.

Tableau 3.4 : Rapports de la $[M]_s/[M]_e$ en pourcentage (moyenne $\pm \sigma$).

λ	$[Cd]_s/[Cd]_e$ %	$[Co]_s/[Co]_e$ %	$[Ni]_s/[Ni]_e$ %	$[Pb]_s/[Pb]_e$ %	$[Zn]_s/[Zn]_e$ %
$\lambda_{ÉT}$	100 ± 7	101 ± 6	100 ± 8	84 ± 15	101 ± 7
λ_{MT}	98 ± 2	98.3 ± 0.4	98.6 ± 0.7	77 ± 8	102 ± 2
λ_{CA}	101	101	101	120	108

Les pourcentages des rapports $[M]_s/[M]_e$ des échantillons de terrain avec la méthode de laboratoire étaient de 115 ± 40 % pour le Co et 100 ± 17 % pour le Ni (tableau 6.9 de l'annexe E), ce qui indique qu'il y avait possiblement une légère contamination des échantillons lors de leur cueillette en sortie de colonne. Dans le cas de la méthode *in situ*, les rapports entre les concentrations observées à l'intérieur et à l'extérieur des cassettes étaient de 137 ± 79 % pour le Co et 133 ± 31 % pour le Ni (tableau 6.9 de l'annexe E). En revanche, ces rapports sont plus difficiles à interpréter, car il est probable que des billes de résine aient été entraînées dans les échantillons de l'intérieur des cassettes, ce qui fausserait les résultats.

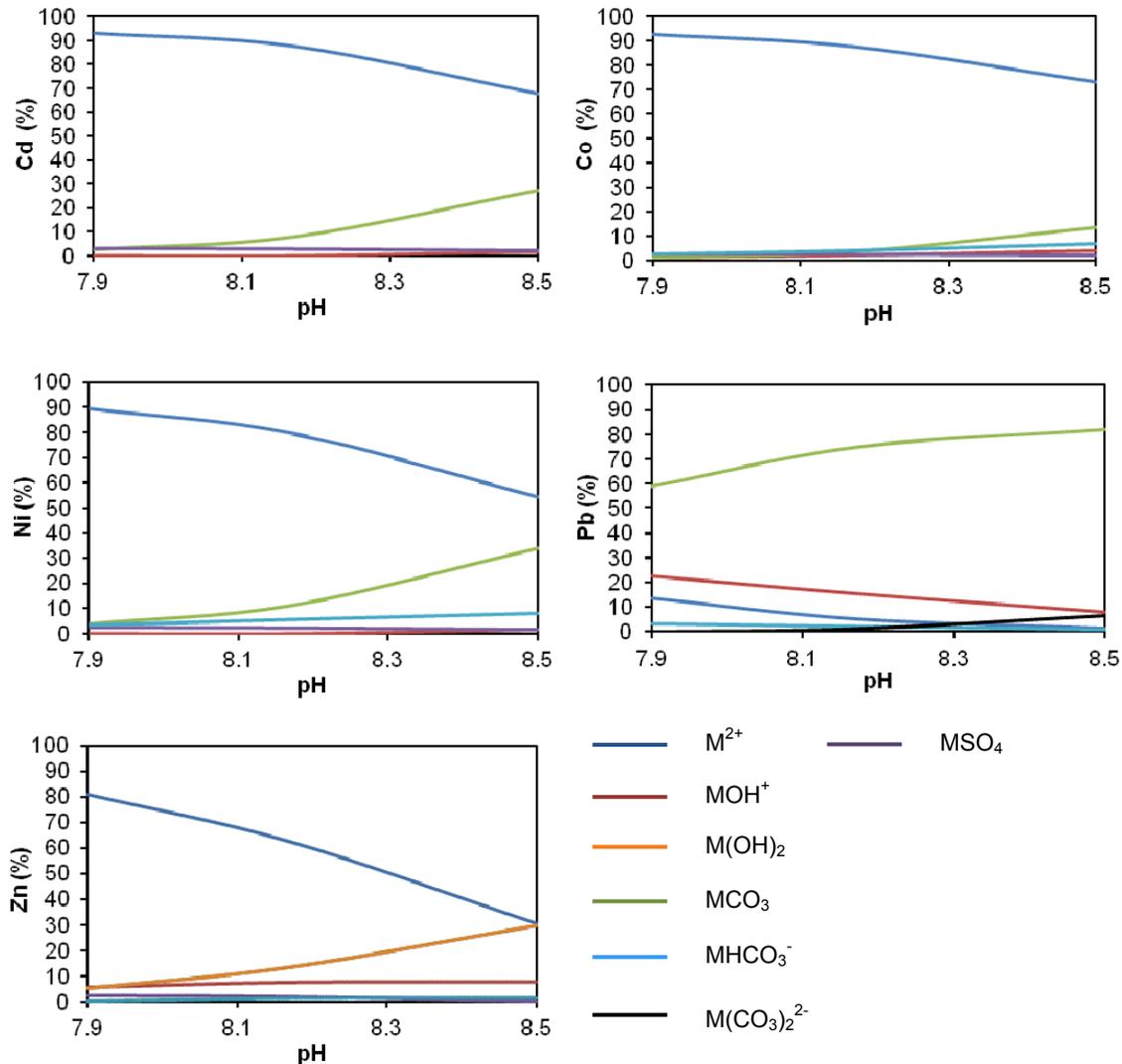


Figure 3.7 : Changement de la spéciation de cinq métaux divalents en fonction du pH. Notez que les courbes des espèces $Zn(OH)_2$ et $ZnCO_3$ se chevauchent et que cette dernière n'est pas visible sur la figure. La spéciation a été estimée en présumant qu'il n'y avait aucune précipitation.

Par contre, les matrices utilisées pour faire les courbes d'étalonnage n'étaient pas parfaitement représentatives des conditions de terrain. En effet, on a travaillé à un pH se situait entre 6.2 à 7.8 tandis que le pH observé sur le terrain était entre 7.8 à 8.5. De plus, comme démontré dans la figure 3.7 obtenue à l'aide de MINEQL, il y avait changement de la spéciation des métaux dans la gamme de pH de la rivière Athabasca. Les complexes formés dans cette gamme de pH pouvaient interférer avec la résine, comme évoqué à la section 3.1.3. Donc, il serait intéressant de refaire une courbe d'étalonnage avec des solutions de pH similaire à ceux de la rivière. Bien qu'on ait eu

l'intention de procéder de cette façon, on a dû y renoncer en raison de la précipitation possible du calcium dans les conditions de pH élevé. D'ailleurs, les eaux de la rivière Athabasca étaient proches de la saturation par rapport à la calcite au printemps (indice de solubilité de 0.5 ± 0.1) et souvent sur-saturées à l'automne (1.5 ± 1.2). Pour éviter la précipitation dans les solutions étalons, il faudrait diminuer la concentration de Ca ou celle du carbonate dans les solutions, ce qui implique toujours de s'éloigner des conditions naturelles observées. De plus, les concentrations du magnésium éluées et celles dans les étalons n'étaient pas prises en considération, car la régression linéaire était moins bonne lorsque les coefficients étaient mis en fonction de $[R_2Ca]+[R_2Mg]/[Ca]+[Mg]$ (figure 6.2 de l'annexe B pour ces courbes d'étalonnage).

3.3 Limite de détection de la TEI

La limite de détection de la méthode (LDM) est la concentration du métal libre la plus faible pouvant être mesurée. L'équation 1.7 de la section 1.3 indique les variables ($[M]_{\text{éluat}}$, λ , m_r , V) qui influencent la concentration du métal libre, par le fait même la limite de détection de la méthode aussi. Ainsi pour calculer la limite de détection de notre série de données, on a eu besoin de la limite de détection de la $[M]$ de l'ICP-MS qui a été introduite à la place de la $[M]_{\text{éluat}}$ lors du calcul de la limite de détection de la méthode de TEI. Par la suite, il fallait connaître le rapport de la $[R_2Ca]/[Ca]$ pour pouvoir calculer le coefficient de distribution de chaque métal. Pour finir, il fallait connaître le volume élué et la masse de la résine. Ces quatre paramètres variaient pour chaque échantillon. Donc, il y avait plus qu'une limite de détection par métal.

Les limites de détection de la méthode de laboratoire et *in situ* étaient respectivement de 0.0076 à 0.032 nM et 0.0055 à 0.064 nM pour le Cd, 0.019 à 0.14 nM et 0.014 à 0.16 nM pour le Co, 0.045 à 0.13 nM et 0.032 à 0.37 nM pour le Ni et 0.13 à 0.56 nM et 0.093 à 1.1 nM pour le Zn (tableau 6.6 de l'annexe D). La limite de détection du Pb n'est pas indiquée, car on n'a pas pu trouver une régression linéaire pour ce métal lors de l'étalonnage de la méthode (section 3.2).

Les limites de détection des deux méthodes étaient assez proches l'une de l'autre, bien que celles de la méthode *in situ* étaient un peu plus faibles. Cette similarité pouvait être expliquée par les rapports volume/masse (directement proportionnel à la $[M^{2+}]$) qui, aux mois de mai et septembre, étaient respectivement de 0.7 ± 0.1 ($n = 24$) et 0.6 ± 0.1

(n = 24) pour la méthode de laboratoire et 1 ± 1 (n = 17) et 0.6 ± 0.3 (n = 27) pour la méthode *in situ*. Donc, on pouvait voir qu'au mois de mai, ces rapports étaient plus élevés pour la méthode *in situ* que la méthode de laboratoire, car les masses recueillies dans les cassettes étaient pour la plupart des cas moins que 15 mg. Ce qui explique pourquoi les limites de détection les plus élevées étaient celles de la méthode *in situ*. Au mois de septembre, les deux rapports moyens étaient les mêmes. Ce qui explique pourquoi les limites les plus faibles de la méthode de laboratoire étaient de 1.4x plus élevées que celles de la méthode *in situ*. Par contre, il est toujours possible d'augmenter la limite de détection de la méthode *in situ*, par exemple en augmentant la masse de la résine de 30 à 50 mg et de diminuer le volume de 10 à 5 mL.

Il ne faut pas oublier qu'au mois de septembre, tous les échantillons de la méthode de laboratoire et une partie des échantillons de la méthode *in situ* (SAR-00 à SAR-02c) n'étaient pas dosés à l'ICP-MS la même journée que les échantillons de SAR-2d à SMU-01d de la méthode *in situ*. Donc, les limites de détection de l'ICP-MS étaient différentes. Les échantillons de SAR-02d à SMU-01d avaient une limite de détection de l'ICP-MS plus élevées pour le Cd, le Ni et le Zn, ce qui contribue à augmenter la limite de détection de la méthode *in situ* pour ces échantillons. Par contre, tous les échantillons de la méthode *in situ* et laboratoire étaient dosés la même journée lors du mois de mai.

3.4 Résultats des masses de la résine dans les cassettes avec différentes méthodes de mesure ou de calcul.

Si l'on suppose que la masse déterminée à partir de la capacité d'échange de la résine est la masse réelle, les erreurs relatives des deux méthodes expérimentales utilisées pour mesurer la masse se situaient entre -30 et -10 % lorsque les masses expérimentales étaient plus grandes ou égales à 15 mg (n = 25), sauf pour SMU-01d (erreur de 50 % ; $m_r(\text{exp}) = 24$ mg). Ces erreurs se situaient entre -100 et -30 % lorsque les masses étaient plus petites que 15 mg (n = 16). Donc, plus les masses des résines étaient élevées, plus les valeurs des masses mesurées et des masses théoriques se rapprochaient (tableau 6.8 de l'annexe E). Les masses théoriques ont été choisies, car lors de l'échantillonnage du printemps, les masses étaient plus petites que 15 mg dans la plupart des cas. Pour être cohérent, il y a été décidé d'utiliser la masse réelle pour les

échantillons de l'automne. Dans les expériences futures, il faudrait trouver une méthode rigoureuse pour mesurer la masse de la résine dans les cassettes.

Il est à noter que même si la masse varie de $\pm 30\%$, les résultats des concentrations des métaux libres changeraient très peu. L'explication est que la $[M^{2+}]$ est indirectement proportionnel à la masse et le coefficient de distribution est aussi indirectement proportionnel à la masse, si la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine des courbes d'étalonnage est plus petite que sa pente fois le rapport de $[R_2Ca]/[Ca]$ (section 3.2). Ainsi, la variable masse et volume s'annule lorsque l'équation 3.1 est combinée avec l'équation 1.7 pour obtenir l'équation 3.2.

$$\lambda_{0,i,pH} = K_{\text{él}}^c \frac{[R_2Ca]}{[Ca^{2+}]} = \frac{[Ca]_{\text{él}} * V * m(\text{pente})}{[Ca^{2+}] * m_r} \quad 3.1$$

$$[M^{2+}] = \frac{[M]_{\text{él}} * [Ca^{2+}]}{[M^{2+}] * [Ca]_{\text{él}} * m(\text{pente})} \quad 3.2$$

Pour notre cas, cette hypothèse était valide. Par contre, plus que la différence entre les deux masses est grande, plus que l'erreur est grande. Les erreurs relatives du $[Co^{2+}]$ et du $[Ni^{2+}]$ se situaient respectivement entre 1.94 et 5.12 % et -0.33 et -0.14 %, si la masse mesurée contenait une erreur de -30 %. Cette erreur a été choisie, car elle était la plus grande retrouvée dans les masses mesurées de ≥ 15 mg. Les erreurs relatives de la $[Ni^{2+}]$ étaient plus petites que celles du $[Co^{2+}]$, car la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage du Ni (0.008) était plus petite que celle du Co (0.09).

3.5 Composition chimique des eaux des rivières Athabasca et Muskeg aux mois de mai et de septembre 2011

3.5.1 Suivi longitudinal et saisonnier

La figure 3.8 montre les variations temporelles et spatiales des concentrations totales dissoutes en Cd, Co, Ni, Pb et Zn dans les eaux de surface. Une ANOVA à deux facteurs a été effectuée pour tous les métaux, sauf le Pb et le Zn. Une ANOVA à un facteur a été effectuée à chacun des mois pour connaître les différences significatives de la [Pb] entre les sites, car il n'y avait aucun indice d'interaction entre les sites et les mois pour le Pb lors de l'ANOVA à deux facteurs (Tableau 3.5). En raison de l'incertitude sur la [Zn], il était impossible de faire des interprétations sur les concentrations des métaux observées aux sites des rivières Athabasca et Muskeg au mois de mai. Au mois de septembre, l'incertitude pour le Zn était plus faible. Donc, il a été possible de faire une ANOVA à un facteur.

Pour tous les métaux, deux échantillons sur six du site SAR-01 et un sur quatre du site SAR-03 ont été éliminés, car les concentrations des cations majeurs, du SO₄, du COD, du Co et du Ni étaient toutes plus faibles que les concentrations des autres réplifications, sauf pour un échantillon de SAR-01, où la [COD] était plus élevée que les cinq autres. Donc, les dialyseurs de ces échantillons n'avaient probablement pas atteint l'équilibre avec la composition chimique de la rivière Athabasca. Ainsi, le nombre de réplifications retenu pour tous les sites était de quatre, sauf pour le site SAR-03, où n'était de trois.

Tableau 3.5 : Valeurs-*P* pour l'ANOVA à deux facteurs pour les sites, les mois et l'interaction mois avec sites.

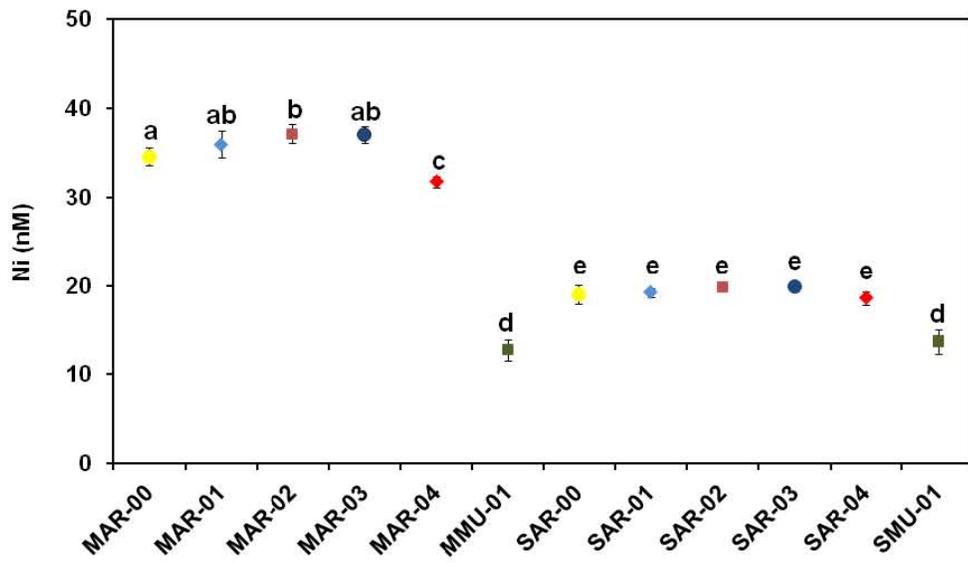
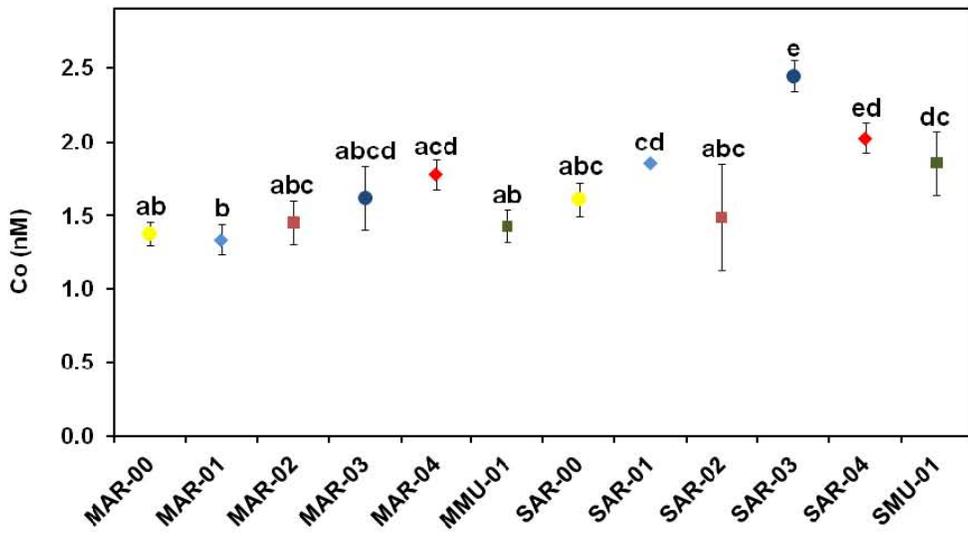
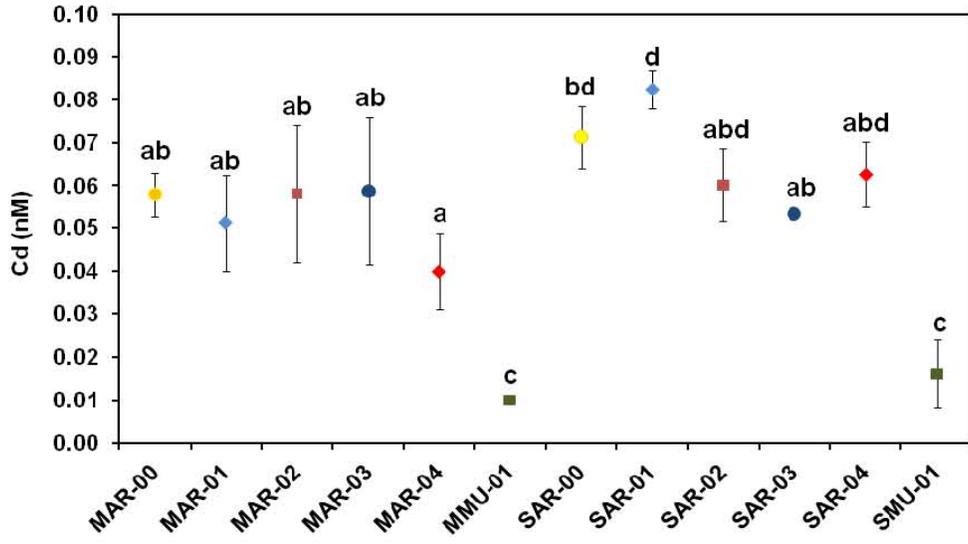
	Cd	Co	Ni	Pb
Sites	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Mois	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Mois * sites*	<0.05	<0.05	<0.05	0.14

Lorsque la valeur-*P* est plus petite que 0.05, il y a une différence significative entre les sites, selon les mois ou selon l'interaction entre les mois et les sites (mois*sites).

La figure 3.8 semble démontrer que la [Cd] dans la rivière Athabasca variait peu dans l'espace et dans le temps, évoluant à l'intérieur d'une gamme restreinte entre 0.040 à 0.082 nM. Toutefois, la [Cd] du site de la rivière Muskeg était plus basse que celle des sites de la rivière Athabasca, où au mois de mai, la concentration était en bas de la limite de détection (<0.01 nM) et en septembre, elle était de 0.016 ± 0.008 nM. De façon similaire, la gamme de la [Co] des sites des rivières Athabasca et Muskeg se situait entre 1.3 à 2.4 nM. Par contre, les concentrations les plus élevées en Cd et Co se retrouvaient au mois de septembre dans les rivières Athabasca et Muskeg.

La [Ni] et la [Pb] étaient plus élevées au mois de mai (32-37 nM de Ni et 0.22-0.28 nM de Pb) qu'au mois de septembre (18-20 nM de Ni et 0.04-0.16 nM de Pb) dans la rivière Athabasca. La [Pb] se situait entre 0.04-0.10 nM lors du mois de septembre, quand la [Pb] des sites SAR-01 et SAR-04 était éliminée, car les concentrations observées à ces sites étaient plus variables et plus élevées que les trois autres sites. Au mois de mai, la [Ni] et la [Pb] étaient plus faibles dans les eaux de la rivière Muskeg que dans celles de la rivière Athabasca tandis qu'au mois de septembre c'était seulement la [Ni] qui suivait cette tendance. Lors du mois de mai, elle était de 13 ± 1 nM pour le Ni et de 0.15 ± 0.03 nM pour le Pb. Lors du mois de septembre, elle était de 14 ± 1 nM pour le Ni et de 0.04 ± 0.02 nM pour le Pb. Les valeurs de la [Zn] au mois de septembre se situaient entre 22 et 30 nM dans la rivière Athabasca et étaient de 40 ± 30 nM dans la rivière Muskeg.

Dans la plupart des cas, les concentrations du Cd, du Co, du Ni, du Pb et du Zn aux trois sites situés près des industries d'exploitation de bitume n'étaient pas plus élevées que celles observées aux deux autres sites en amont. Les tests statistiques étaient en accord avec les observations pour le Ni, le Pb et le Zn. Par contre pour le Cd et le Co, les tests statistiques étaient plus difficiles à interpréter (tableau 3.5 et figure 3.8).



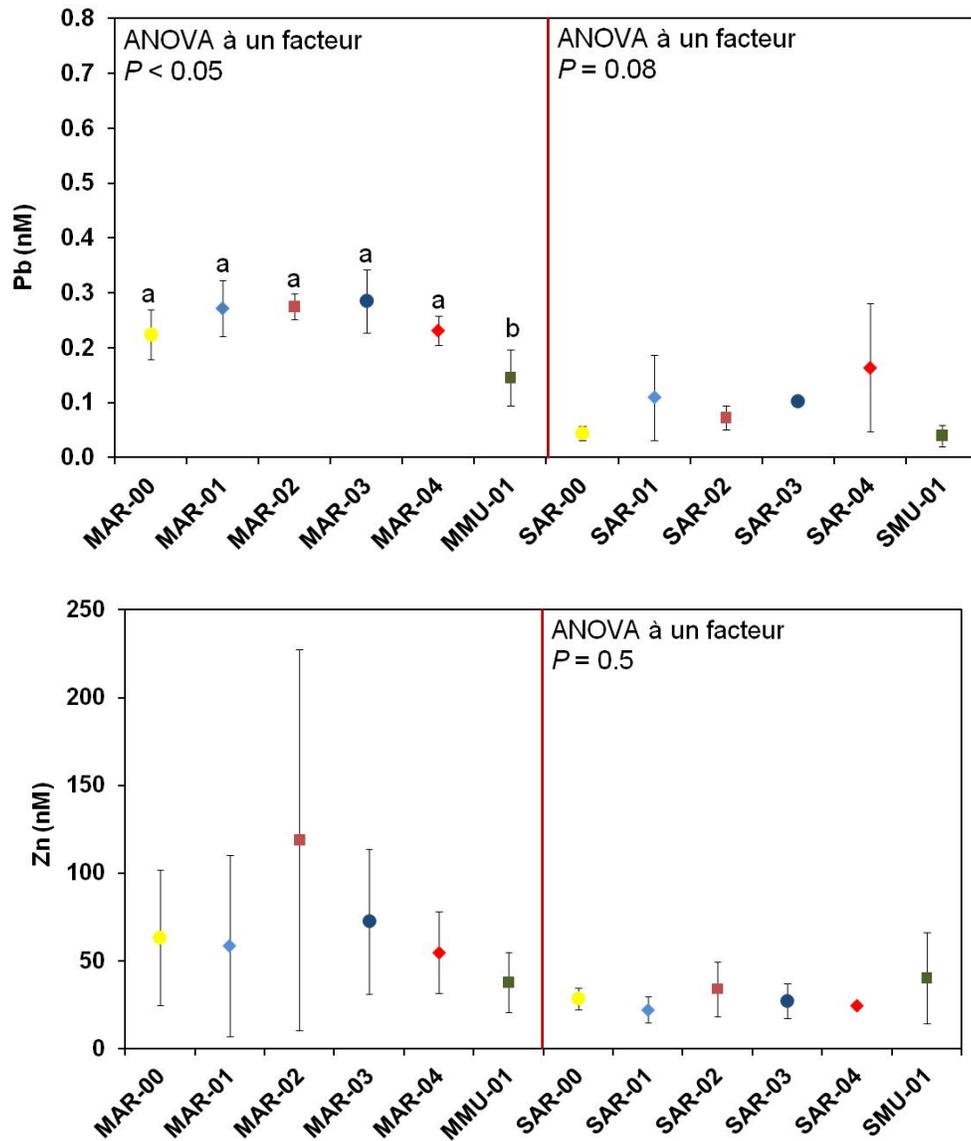


Figure 3.8 : Suivi longitudinal et saisonnier des concentrations des métaux en fonction des mois et des sites, où AR-00 et AR-01 sont en amont des sites de l'exploitation des sables bitumineux. (M: échantillonnage du mois de mai et S: échantillonnage du mois de septembre) (Les blancs de terrain pour le Cd, le Co, le Ni, le Pb et le Zn sont de <0.01, <0.05-0.1, 0.4-0.7, 0.03-0.04 et 0.8-6 nM au mois de mai et <0.04, <0.2, <0.3, <0.06 et 2.4-21 nM au mois de septembre respectivement. Ces blancs n'ont pas été soustraits des valeurs présentées dans cette figure.)

3.5.2 Comparaison des concentrations observées avec les critères de la qualité de l'eau et autres données publiées.

La « Criterion Continuous Concentration » (CCC) établie par le USEPA signifie l'approximation de la plus haute concentration d'un métal des eaux de surface dans lequel une communauté aquatique peut rester indéfiniment sans avoir des effets néfastes. Les normes du CCC dépendent de la dureté de l'eau. Dans les rivières Athabasca et Muskeg, la dureté variait entre 0.86 à 2.00 mM de CaCO₃. Ainsi, on a calculé les normes sur la base de la borne inférieure de 0.86 mM de CaCO₃ de cette gamme (tableau 3.6), car elles sont plus strictes; les concentrations résultantes sont plus faibles qu'en utilisant la moyenne, par exemple. La [Co] n'était pas comparée avec le CCC dans ce tableau, car il n'y a actuellement aucune norme à respecter pour ce métal dans les eaux de surface. Le tableau 3.6 démontre que les normes de la CCC des métaux étudiés dans la rivière Athabasca étaient respectées, car les concentrations indiquées par le CCC pour le Cd, le Ni, le Pb et le Zn étaient respectivement de 24x, 21x, 36x et 16x plus élevées que les concentrations moyennes dissoutes maximales retrouvées dans la rivière. Les normes de la qualité des eaux pour la protection de la vie aquatique du Conseil canadien des ministres de l'environnement n'ont pas pu être comparées avec les données obtenues, car elles sont établies en fonction des concentrations de métaux totaux et non dissous.

Peu d'études ont rapporté des concentrations de métaux dans la rivière Athabasca. Dans un cas, les chercheurs ont seulement mesuré les métaux totaux (Kelly *et al.*, 2010) et dans un autre ils ont seulement mis les données des métaux dissous en graphiques (Guéguen *et al.*, 2011). Pour le RAMP⁴, les données sont tellement variables, qu'elles sont difficiles à comparer avec celles obtenues dans ce travail. De plus, les valeurs moyennes des concentrations du Cd (40x) et du Pb (20x) du RAMP⁴ sont beaucoup plus élevées que celles observées ici. Aussi, la concentration moyenne du Cd ne respecte pas la norme du CCC. Les concentrations moyennes du Zn et du Co sont un peu plus élevées (1.3x) que les valeurs observées les plus élevées. De plus, on croit que les valeurs les plus élevées de Zn sont surestimées, dû à une contamination des échantillons. Donc, la fiabilité des valeurs du RAMP⁴ est questionable. Par contre, la concentration moyenne du Ni du RAMP⁴ se situe dans la gamme de concentration retrouvée dans les échantillons.

Tableau 3.6 : « Criterion Continuous Concentration » des métaux étudiés comparées aux concentrations dissoutes dans la rivière Athabasca ($[] \pm \sigma$).

	Cd nM	Co nM	Ni nM	Pb nM	Zn nM
$[]$ RAMP ⁴	3 ± 20	3 ± 10	20 ± 20	5 ± 40	130 ± 400
CCC	2	NA	800	10	1600
$[]$ min	<0.01	1.3 ± 0.1	13 ± 1	0.04 ± 0.01	24 ± 8
$[]$ max	0.082 ± 0.004	2.4 ± 0.1	37 ± 1	0.28 ± 0.06	100 ± 100
CCC / $[]$ max	24	NA	21	36	16

3.5.3 Comparaison entre les méthodes de spéciation

Les concentrations du Cd²⁺, du Pb²⁺ et du Zn²⁺ dosées par la TEI n'ont pas été analysées en détail, car il semblait avoir contamination pour le Cd²⁺ (dont les concentrations sont extrêmement faibles) et le Zn²⁺ tandis qu'il n'y avait pas de courbe d'étalonnage adéquate pour le Pb. De plus, il y avait quelques [Cd]_{él} qui étaient en bas de la limite de quantification. Ainsi, les concentrations du Cd dissous étaient entre 0.040 à 0.082 nM dans la rivière Athabasca tandis que celles du Cd²⁺ avec la méthode de laboratoire étaient entre 0.04 et 0.19 nM et 0.07 à 0.7 nM pour la méthode *in situ*. Les concentrations du Zn dissous retrouvées dans la rivière Athabasca au mois de septembre variaient entre 22 et 30 nM comparativement à celles de ces métaux libres qui variaient entre 37 et 92 nM pour la méthode de laboratoire et 100 à 1000 nM pour la méthode *in situ*.

Dans la figure 3.9, il n'y avait aucun test statistique utilisé sur les concentrations des métaux totaux dissous, sur les $[Co^{2+}]_{TEI\ lab}$ de MAR-03 (n = 1; $[Co^{2+}]/[Co]_{dissous}$ moyen pour les trois autres réplifications éliminées est égale à 20) et MMU-01 (n = 0; $[Co^{2+}]/[Co]_{dissous}$ moyen pour les quatres réplifications est égale à 10), sur les $[M^{2+}]_{TEI\ in\ situ}$ de MAR-02 (n = 0, car les cassettes ont été brisées), sur les concentrations des métaux labiles de la DGT « restrictif » de MAR-00 à MAR-02, MMU-01 et SAR-00 à SAR-02 et

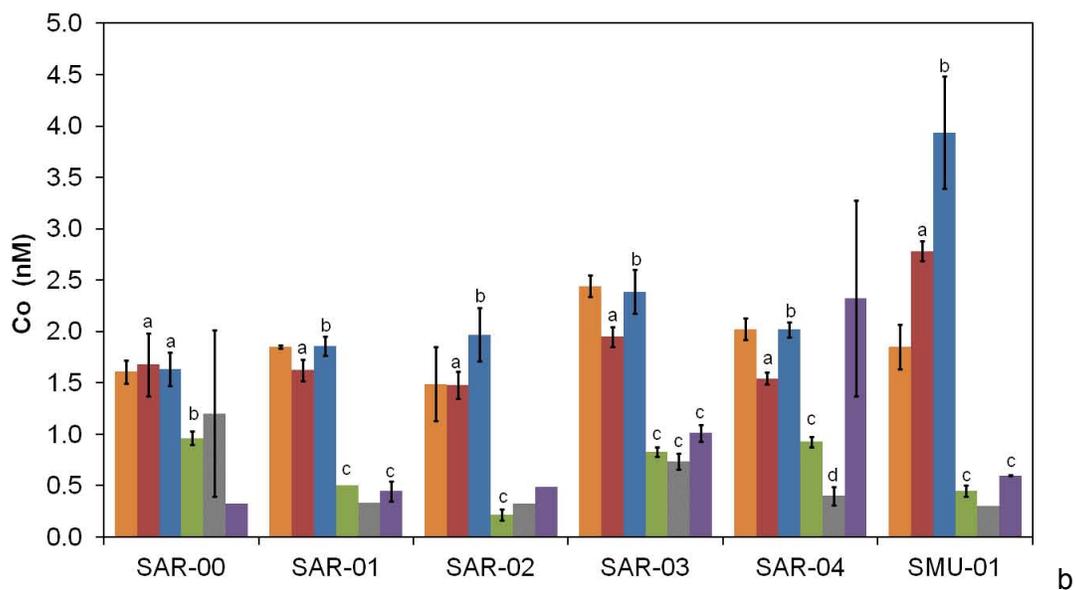
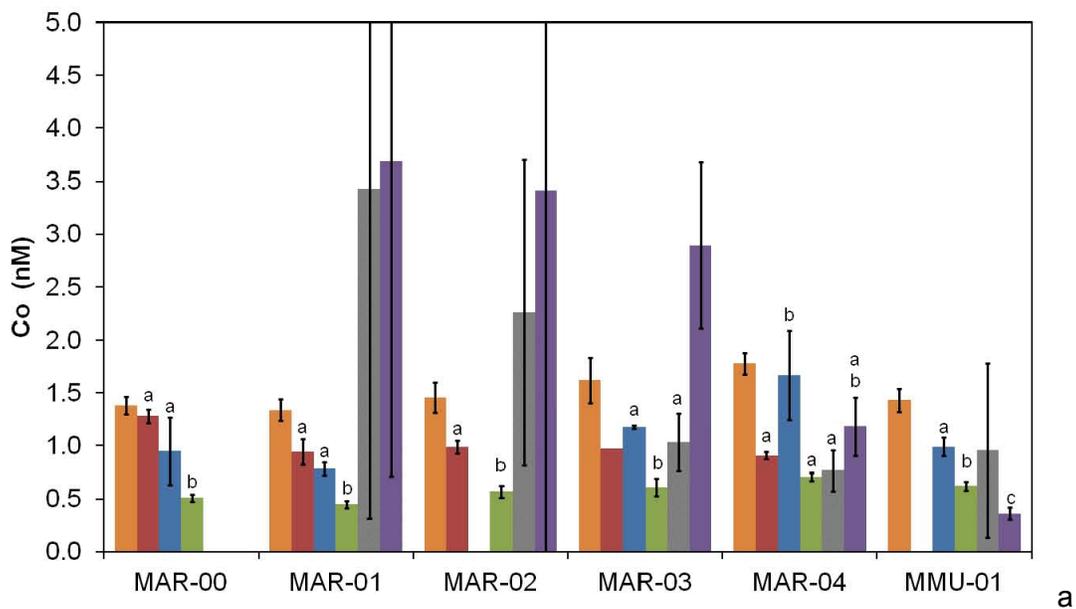
⁴ Ce contenu est la propriété de Regional Aquatics Monitoring Program ("RAMP"). Il est reproduit sous une licence et une permission de RAMP par l'entremise de son site internet (www.ramp-alberta.org).

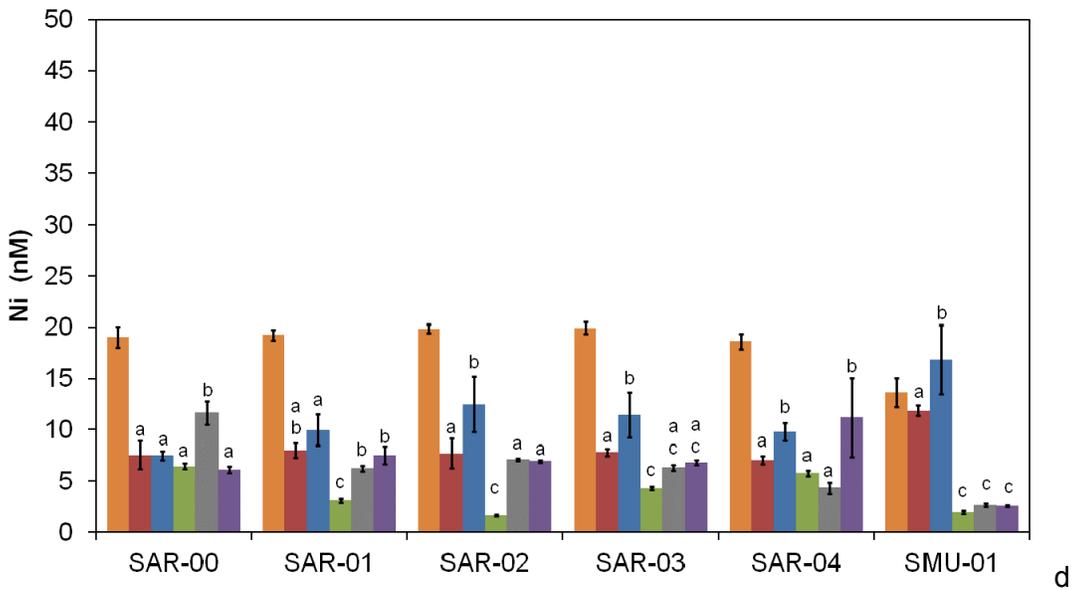
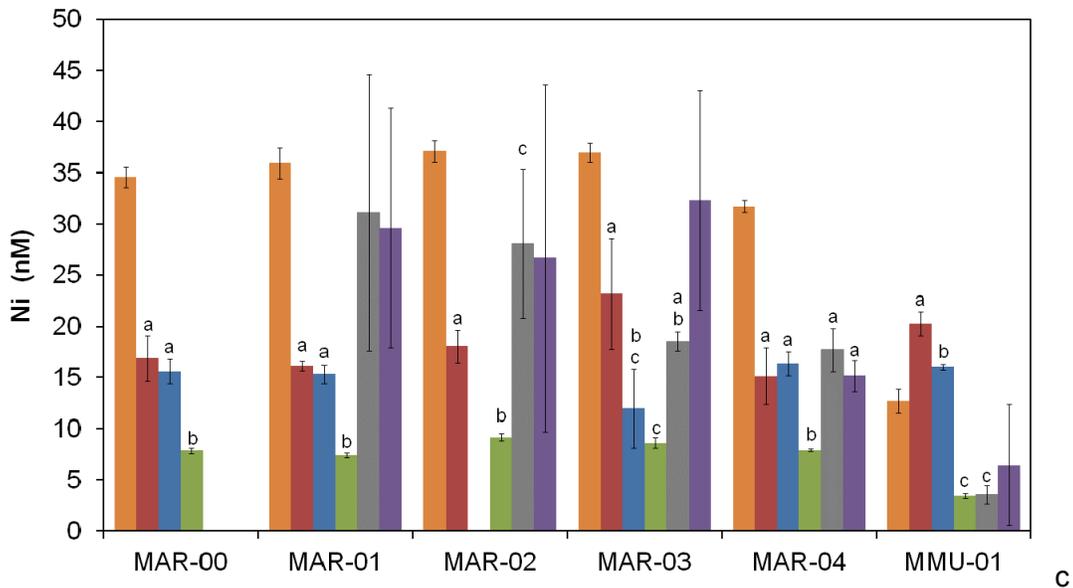
SMU-01 pour le Co et MAR-00 et MAR-01 pour le Ni et sur les concentrations des métaux labiles de la DGT « diffusif » pour MAR-00 à MAR-03, SAR-00, SAR-02 et SAR-04 pour le Co et MAR-00 à MAR-03 et MMU-01 pour le Ni. Ces données de la DGT étaient éliminées, car soit qu'elles avaient trop de variabilité soit qu'elles n'avaient aucune variabilité ou soit qu'elles étaient plus élevées que les concentrations des métaux dissous.

La figure 3.9 montre les concentrations des métaux dissous, des métaux libres et des métaux labiles. Toutes les données nécessaires pour faire les calculs des métaux libres sont indiquées dans les tableaux 6.10 à 6.13 de l'annexe E. Le nombre de répliques pour la $[Co^{2+}]$ déterminée à partir de la TEI en laboratoire était de quatre, sauf sur les sites de MAR-00 (n = 3), MAR-03 (n = 1), MAR-04 (n = 3), MMU-01 (n = 0), car il y avait une plus grande $[Co^{2+}]$ que de $[Co]_{dissous}$. Les échantillons éliminés lors des calculs de moyennes des concentrations de métaux dissous, mentionnés dans la section 3.5.1, ont aussi été éliminés pour les calculs des moyennes en métaux libres. Le nombre de répliques pour les métaux libres déterminés à partir de la TEI *in situ* était très variable lors de l'échantillonnage du printemps, car plusieurs échantillonneurs étaient endommagés (voir le tableau 3.7 pour connaître le n). Ainsi, aucune cassette à dialyse n'a été récupérée au site MAR-02. Il y avait aussi quelques échantillons qui ont été éliminés, car les valeurs des concentrations des métaux libres semblaient aberrantes dans une des répliques de MAR-03, MAR-04 et SAR-00. Les concentrations de métaux libres étaient estimées à l'aide du programme WHAM VII en introduisant les concentrations des cations, des anions et du carbone organique dissous de chaque échantillon recueilli dans la rivière Athabasca.

Tableau 3.7 : Nombre de réplifications des échantillons de la figure 3.9 pour la TEI *in situ*.

MAR-00	MAR-01	MAR-02	MAR-03	MAR-04	MMU-01	SAR-00	SAR-01	SAR-02	SAR-03	SAR-04	SMU-01
n 4	3	0	2	2	4	3	6	5	4	4	4





Barre orange : Concentrations des métaux dissous ($[M]_{\text{dissous}}$).
Barre rouge : Concentrations des métaux libres données à partir de la TEI en laboratoire ($[M^{2+}]_{\text{lab}}$).
Barre bleue : Concentrations des métaux libres données à partir de la TEI *in situ* ($[M^{2+}]_{\text{in situ}}$).
Barre verte : Concentrations des métaux libres estimées à partir de WHAM VII ($[M^{2+}]_{\text{w}}$).
Barre grise : Concentrations des métaux labiles données à partir de la DGT-R ($[M]_{\text{labile-R}}$).
Barre mauve : Concentrations des métaux labiles données à partir de la DGT-D ($[M]_{\text{labile-D}}$).

Figure 3.9 : Spéciation du Co et du Ni en fonction des sites.

Il y avait deux modèles de DGT utilisés par des collègues de RNCAN. Le premier était le DGT « restrictif » nommé DGT-R. Ces pores étaient de 1 nm empêchant les complexes organiques de diffuser à travers le gel. Le deuxième était le DGT « diffusif » nommé DGT-D. Ces pores étaient de 5 nm permettant aux complexes organiques (labiles ou non labiles) de diffuser à travers le gel. Le nombre de répliques des échantillons de la DGT-R était de trois, sauf pour MAR-04, où $n = 2$ pour le Ni, car la valeur semblait aberrante et SMU-01, où $n = 2$ pour le Co et le Ni, car le gel avait été endommagé. Aucun échantillon n'a été recueilli au site MAR-00. Le nombre de répliques des échantillons de la DGT-D était de trois, sauf pour SAR-04, où $n = 2$ pour le Co et le Ni, car un gel avait été endommagé.

La figure 3.9a et b montre que pour la plupart des cas aux mois de mai et de septembre, la méthode de la TEI en laboratoire donnait des $[Co^{2+}]$ plus faibles que celles de la méthode *in situ*. Ainsi, les résultats des deux méthodes au printemps et à l'automne avaient des différences significatives entre elles dans presque tous les sites (6 sur 9) où l'ANOVA était appliquée, sauf pour le MAR-00, MAR-01 et SAR-00. Par contre, les résultats semblaient être similaires, si l'on prenait en compte les écarts-types, où ces derniers étaient presque toujours plus grands avec la méthode *in situ*. Il se pourrait qu'il y ait un écart entre les coefficients de distribution observés avec les cassettes à dialyse et les autres coefficients, car ils étaient, pour le Cd et le Co, en dehors des intervalles de confiance de la courbe d'étalonnage de la méthode de laboratoire. Le $\lambda_{in\ situ}$ du Co était de 1.30 ± 0.09 fois plus élevées que celle du $\lambda_{laboratoire}$. Pour tester cette hypothèse, il faudrait procéder à un nouvel étalonnage en utilisant la TEI *in situ*. On n'a toutefois pas d'explications à proposer pour cet écart observé entre les valeurs des coefficients de distribution entre les deux méthodes.

La figure 3.9c démontre qu'au mois de mai, les $[Ni^{2+}]$ données par la TEI en laboratoire ne présentaient aucune différence significative avec celles de la méthode *in situ* pour tous les sites de la rivière Athabasca, sauf MAR-03 et MMU-01. Au mois de septembre (figure 3.9d), les $[Ni^{2+}]$ indiquées par la méthode *in situ* était plus élevée de façon significative que celles de la méthode de laboratoire, sauf pour SAR-00 et SAR-01. Cet écart semblait être systématique, car les $[Ni^{2+}]$ données par la méthode *in situ* pour les sites SAR-02, SAR-03, SAR-04 et SMU-01 étaient respectivement de 1.6 ± 0.2 , 1.5 ± 0.1 , 1.40 ± 0.07 et $1.42 \pm 0.2x$ plus élevées que celles données par la méthode de laboratoire. Comme pour le Co, les résultats semblaient être similaires, si on prenait en

compte les écarts-types, où ces derniers étaient presque toujours plus grands avec la méthode *in situ* qu'avec celle de laboratoire. Ainsi, il y avait peut-être eu une contamination plus grande dans les échantillons à l'intérieur des cassettes que ceux dans les cellules à diffusion, possiblement par des fragments de silicone pour les échantillons prélevés à l'automne (un joint de silicone a été ajouté à l'automne pour sceller l'espace entre le couvercle et le contenant et les ports des cassettes pour éviter l'infiltration de sédiments dans les sillons). Il y aurait pu avoir introduction de silicone dans les solutions d'éluion, lors de la récupération de la résine, ce qui aurait pu permettre le relargage des métaux en solution lors de l'ajout d'acide pour éluer les métaux de la résine.

Notons qu'il est possible que la différence significative des concentrations entre les deux méthodes de la TEI était causée par un changement de la spéciation des métaux libres dans les dialyseurs lors du transport de ces échantillons de Fort McMurray à Québec. S'il y avait un changement de spéciation dans les échantillons, il ne pourrait pas être expliqué par un changement de pH entre la mesure prise sur le terrain et celle prise avant le dosage à la TEI. La plus grande variation était notée sur le site SAR-00, où le pH avait changé de 7.82 à 8.22. Par contre, la $[Co^{2+}]$ et la $[Ni^{2+}]$ de la méthode *in situ* et de la méthode de laboratoire étaient similaires pour ce site. Le tableau 6.7 de l'annexe E indique le pH des sites de la rivière ainsi que le pH de ses échantillons mesuré au laboratoire. Des études plus approfondies devraient être réalisées pour expliquer les différences entre les deux approches.

Les tableaux 3.8 et 3.9 indiquent que les $[Co^{2+}]$ données par la TEI en laboratoire et la TEI *in situ* étaient respectivement de 0.9-1.3 nM (51-93 %) et 0.9-1.7 nM (59-94 %) au mois de mai et 1.5-1.9 nM (76-104 %) et 1.3 à 1.8 nM (98-132 %) au mois de septembre. La méthode *in situ* donnait parfois des concentrations de métaux libres plus élevées que celles des métaux dissous, car il y avait une grande variabilité entre les échantillons à chaque site. Il semblait y avoir contamination dans les échantillons de la rivière Muskeg après leur collecte pour le Co au mois de septembre, car la $[Co]_{dissous}$ était moins élevée que les $[Co^{2+}]$ des deux méthodes de la TEI. Dans la rivière Muskeg au mois de mai, la $[Co^{2+}]_{in situ}$ était de 0.76 ± 0.07 nM (53 %).

Les tableaux 3.8 et 3.9 indiquent que les $[Ni^{2+}]$ données par la méthode de laboratoire et la méthode *in situ* étaient respectivement de 15-23 nM (49-63 %) et 12-16 nM (32-52 %) au mois de mai ainsi que de 7-8 nM (38-42 %) et 7-13 nM (39-62 %) au mois de

septembre pour la rivière Athabasca. Les échantillons de la rivière Muskeg au mois de mai semblaient être contaminés par le Ni pour les deux méthodes de la TEI, car les concentrations données par ces deux méthodes étaient plus élevées que leurs concentrations dissoutes. Pour le mois de septembre, les $[\text{Ni}^{2+}]$ données par la méthode de laboratoire et *in situ* étaient respectivement de 11.9 ± 0.5 ($90 \pm 10 \%$) et 16 ± 3 nM ($120 \pm 30 \%$).

Notons que les résultats suggèrent que les activités liées à l'exploitation des sables bitumineux sur le bassin versant de la rivière Athabasca ne semblent pas influencer la spéciation du Ni aux sites étudiés, car le pourcentage du Ni^{2+} était similaire pour tous les sites du même mois tandis qu'il est plus difficile à voir une tendance avec celui du Co^{2+} , comme le démontre le tableau 3.8. Par contre, Guéguen *et al.* (2011) avaient remarqué que les pourcentages des M_{labile} étaient 3x plus faibles aux sites où il y avait exploitation des sables bitumineux comparativement à celles en amont. Dans l'étude de Guéguen *et al.* (2011), il est important de noter que les échantillons avaient seulement été filtrés sur des membranes de porosité de $1 \mu\text{m}$. Donc, les concentrations, décrites comme dissoutes, contenaient une partie de la phase particulaire. Ainsi, les pourcentages des métaux labiles ont probablement été sous-estimés.

Guéguen *et al.* (2011) avaient déterminé, à partir de la méthode de la DGT, qu'en moyenne 12 à 16 % de Co et de Ni dissous étaient labiles dans la rivière Athabasca. Ils avaient aussi mentionné que la $[\text{Co}]_{\text{labile}}$ et la $[\text{Ni}]_{\text{labile}}$, les plus élevées retrouvées dans la rivière, étaient respectivement de 34 % et de 32 % des métaux dissous. Les rapports (%) de $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Co}]_{\text{dissous}}$ (59-132 %) et de $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Ni}]_{\text{dissous}}$ (33-63 %) étaient plus élevés pour tous les échantillons par rapport à ceux retrouvés par Guéguen *et al.* (2011) dans la rivière Athabasca.

En outre, à l'exception de SAR-00 pour le Ni, les valeurs de la DGT « restrictif » pour les deux métaux étaient curieusement plus faibles que celles de la TEI au mois de septembre. Au mois de mai, il ne semblait pas y avoir de tendance entre les valeurs des deux méthodes (figure 3.9). Les résultats de concentrations des métaux libres estimés par WHAM VII et des métaux labiles dosés par les DGT sont indiqués dans le tableau 6.14 de l'annexe E.

Tableau 3.8 : Pourcentage des métaux libres.

Site	Co ²⁺ Lab %	Ni ²⁺ Lab %	Co ²⁺ <i>in situ</i> %	Ni ²⁺ <i>in situ</i> %
MAR-00	93 ± 7	49 ± 7	70 ± 20	45 ± 4
MAR-01	70 ± 10	45 ± 2	59 ± 6	43 ± 3
MAR-02	68 ± 8	43 ± 2	NA	NA
MAR-03	60	63 ± 2	70 ± 10	30 ± 10
MAR-04	51 ± 3	48 ± 9	90 ± 20	52 ± 4
MMU-01	NA	160 ± 20	69 ± 8	130 ± 10
SAR-00	100 ± 20	40 ± 8	100 ± 10	39 ± 3
SAR-01	88 ± 6	42 ± 4	100 ± 5	52 ± 8
SAR-02	100 ± 30	39 ± 7	130 ± 40	60 ± 10
SAR-03	80 ± 5	39 ± 2	100 ± 10	60 ± 10
SAR-04	76 ± 5	38 ± 3	100 ± 6	53 ± 5
SMU-01	150 ± 20	90 ± 10	210 ± 40	120 ± 30

Pour les rapports des tableaux 3.8 et 3.11 ($Z = X/Y$), l'erreur (ΔZ) est calculée à partir de la formule suivante : $\Delta Z = \left(\sqrt{\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2} \right) * Z$, où ΔX et ΔY sont l'écart-type de la variable x et de la variable y.

On pourrait penser que le pourcentage du Co^{2+} et du Ni^{2+} est plus faible au mois de mai qu'au mois de septembre dans les deux rivières, car la [COD] était environ 2x plus élevée au mois de mai, comme présenté dans le tableau 3.9. Par contre, les rapports $[\text{Fe}] \text{ (nM)}/[\text{SH}] \text{ (mg/L)}$; [SH] = substance humique = [AF] + [AH]) étaient entre 2 à 13x plus élevés au mois de mai qu'au mois de septembre, comme démontré par les tableaux 3.10 et 3.11. Ainsi, il y avait une plus grande compétition du Fe avec les métaux à se lier sur les sites des substances humiques en mai qu'en septembre, ce qui a pu contribuer à augmenter la $[\text{M}^{2+}]$ au mois de mai par rapport à septembre. De plus, les ratios $[\text{Co}]_{\text{dissous}} \text{ (nM)}/[\text{SH}] \text{ (mg/L)}$ dans la rivière Athabasca étaient plus faibles en mai qu'en septembre, où ces rapports en mai étaient entre 0.29x et 0.44x ceux de septembre, comme démontré par les tableaux 3.10 et 3.11. Contrairement au Co, les ratios $[\text{Ni}]_{\text{dissous}} \text{ (nM)}/[\text{SH}] \text{ (mg/L)}$ étaient similaires pour les deux mois dans la rivière Athabasca, où ces rapports en mai étaient entre 0.75 et 0.86x ceux de septembre. Il devrait donc y avoir un plus grand pourcentage de métaux libres en mai qu'en septembre. Les résultats évalués par WHAM VII appuient cette hypothèse pour le Co dans quatre des six sites et pour le Ni dans trois des six sites, comme le démontre le tableau 3.10. Il y a aussi d'autres facteurs à prendre en considération, comme le pH. Outre les tendances similaires, les concentrations et les proportions des métaux libres données par la méthode de la TEI étaient souvent éloignées des valeurs estimées par WHAM VII.

Tableau 3.9 : Composition chimique de la rivière Athabasca ($[] \pm \sigma$).

Site	Ca μM	Mg μM	K μM	Na μM	Al nM	Fe nM	Mn nM
MAR-00	660 \pm 30	260 \pm 10	51 \pm 1	370 \pm 10	500 \pm 200	1100 \pm 300	15 \pm 5
MAR-01	650 \pm 20	250 \pm 10	51.9 \pm 0.3	370 \pm 10	450 \pm 40	1200 \pm 100	20 \pm 10
MAR-02	690 \pm 20	295 \pm 7	52.3 \pm 0.5	400 \pm 10	430 \pm 40	1190 \pm 70	20 \pm 10
MAR-03	670 \pm 20	270 \pm 10	53 \pm 1	400 \pm 10	800 \pm 500	1500 \pm 1000	70 \pm 30
MAR-04	600 \pm 20	257 \pm 9	46.9 \pm 0.7	410 \pm 10	390 \pm 20	1600 \pm 300	50 \pm 10
MMU-01	750 \pm 30	330 \pm 10	31.8 \pm 0.8	480 \pm 10	340 \pm 40	1300 \pm 400	50 \pm 30
SAR-00	831 \pm 6	376 \pm 4	37.1 \pm 0.2	403 \pm 3	350 \pm 40	<40	1.8 \pm 0.6
SAR-01	850 \pm 10	387 \pm 5	38 \pm 1	420 \pm 20	370 \pm 20	60 \pm 20	10 \pm 10
SAR-02	790 \pm 30	370 \pm 20	36.0 \pm 0.8	460 \pm 20	320 \pm 20	41 \pm 5	17 \pm 3
SAR-03	880 \pm 20	400 \pm 10	37.2 \pm 0.5	600 \pm 30	360 \pm 10	140 \pm 90	500 \pm 100
SAR-04	800 \pm 10	371 \pm 5	35.5 \pm 0.4	560 \pm 10	320 \pm 40	400 \pm 100	30 \pm 20
SMU-01	1500 \pm 100	520 \pm 50	35 \pm 2	530 \pm 30	390 \pm 30	180 \pm 40	250 \pm 80

Site	pH	COD ppm	F μM	Cl μM	SO ₄ μM	NO ₃ μM
MAR-00	8.11	12.6 \pm 0.3	10 \pm 1	53.1 \pm 0.4	182 \pm 3	3.8 \pm 0.5
MAR-01	8.15	12.9 \pm 0.2	9.3 \pm 0.3	54.4 \pm 0.7	180 \pm 10	4 \pm 2
MAR-02	8.08	13.1 \pm 0.3	9.7 \pm 0.2	65 \pm 1	234 \pm 6	4 \pm 2
MAR-03	8.10	13 \pm 0.2	9 \pm 1	70 \pm 4	201 \pm 8	7 \pm 2
MAR-04	8.06	13.8 \pm 0.6	6.9 \pm 0.2	64 \pm 1	169 \pm 3	10 \pm 10
MMU-01	8.02	16 \pm 2	7.6 \pm 0.3	53.1 \pm 0.4	35 \pm 1	3.6 \pm 0.8
SAR-00	7.82 \pm 0.06	5.2 \pm 0.1	5 \pm 1	63 \pm 2	287 \pm 3	33 \pm 3
SAR-01	8.26 \pm 0.02	5.7 \pm 0.2	5 \pm 1	70 \pm 10	295 \pm 3	34 \pm 4
SAR-02	8.46 \pm 0.01	5.7 \pm 0.2	5.26 \pm 0.00	149 \pm 1	284 \pm 5	32 \pm 6
SAR-03	8.18	5.7 \pm 0.4	5.4 \pm 0.6	250 \pm 30	332 \pm 5	32 \pm 2
SAR-04	8.03 \pm 0.01	7 \pm 0.2	7 \pm 1	222 \pm 4	263 \pm 3	30 \pm 2
SMU-01	8.31	12 \pm 1	6.8 \pm 0.7	210 \pm 10	42 \pm 5	4 \pm 2

Tableau 3.9 : Composition chimique de la rivière Athabasca ($[] \pm \sigma$) (suite).

Site	Cd nM	Co nM	Ni nM	Pb nM	Zn nM
MAR-00	0.058 ± 0.005	1.38 ± 0.08	35 ± 1	0.22 ± 0.05	60 ± 40
MAR-01	0.05 ± 0.01	1.3 ± 0.1	36 ± 2	0.27 ± 0.05	60 ± 50
MAR-02	0.06 ± 0.02	1.5 ± 0.1	37 ± 1	0.28 ± 0.02	100 ± 100
MAR-03	0.06 ± 0.02	1.6 ± 0.2	37.0 ± 0.9	0.28 ± 0.06	70 ± 40
MAR-04	0.040 ± 0.009	1.8 ± 0.1	31.7 ± 0.6	0.23 ± 0.03	50 ± 20
MMU-01	<0.01	1.4 ± 0.1	13 ± 1	0.15 ± 0.05	40 ± 20
SAR-00	0.071 ± 0.007	1.6 ± 0.1	19 ± 1	0.04 ± 0.01	30 ± 6
SAR-01	0.082 ± 0.004	1.85 ± 0.02	19.3 ± 0.5	0.11 ± 0.08	24 ± 8
SAR-02	0.060 ± 0.009	1.5 ± 0.4	19.8 ± 0.5	0.07 ± 0.02	40 ± 20
SAR-03	<0.05	2.4 ± 0.1	20 ± 1	0.10 ± 0.01	30 ± 10
SAR-04	0.062 ± 0.008	2.0 ± 0.1	18.6 ± 0.8	0.2 ± 0.1	26 ± 2
SMU-01	0.016 ± 0.008	1.9 ± 0.2	14 ± 1	0.04 ± 0.02	40 ± 30

Site	Co ²⁺ lab nM	Ni ²⁺ lab nM	Co ²⁺ <i>in situ</i> nM	Ni ²⁺ <i>in situ</i> nM
MAR-00	1.28 ± 0.06	17 ± 2	1.0 ± 0.3	16 ± 1
MAR-01	0.9 ± 0.1	16.1 ± 0.5	0.78 ± 0.06	15.3 ± 0.9
MAR-02	0.98 ± 0.06	18 ± 2	-	-
MAR-03	0.98	23 ± 5	1.17 ± 0.01	12 ± 4
MAR-04	0.91 ± 0.03	15 ± 3	1.7 ± 0.4	16 ± 1
MMU-01	-	20 ± 1	0.99 ± 0.09	16.0 ± 0.3
SAR-00	1.7 ± 0.3	8 ± 1	1.6 ± 0.2	7.5 ± 0.4
SAR-01	1.6 ± 0.1	8.0 ± 0.7	1.86 ± 0.09	10 ± 2
SAR-02	1.5 ± 0.1	8 ± 1	2.0 ± 0.3	12 ± 3
SAR-03	1.9 ± 0.1	7.8 ± 0.3	2.4 ± 0.2	11 ± 2
SAR-04	1.55 ± 0.06	7.0 ± 0.4	2.02 ± 0.07	9.8 ± 0.9
SMU-01	2.8 ± 0.1	11.9 ± 0.5	3.9 ± 0.5	17 ± 3

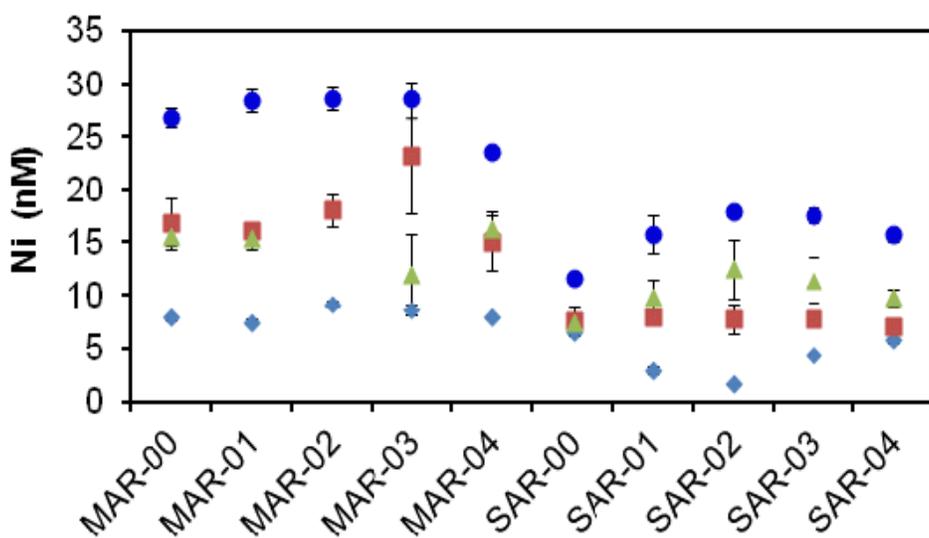
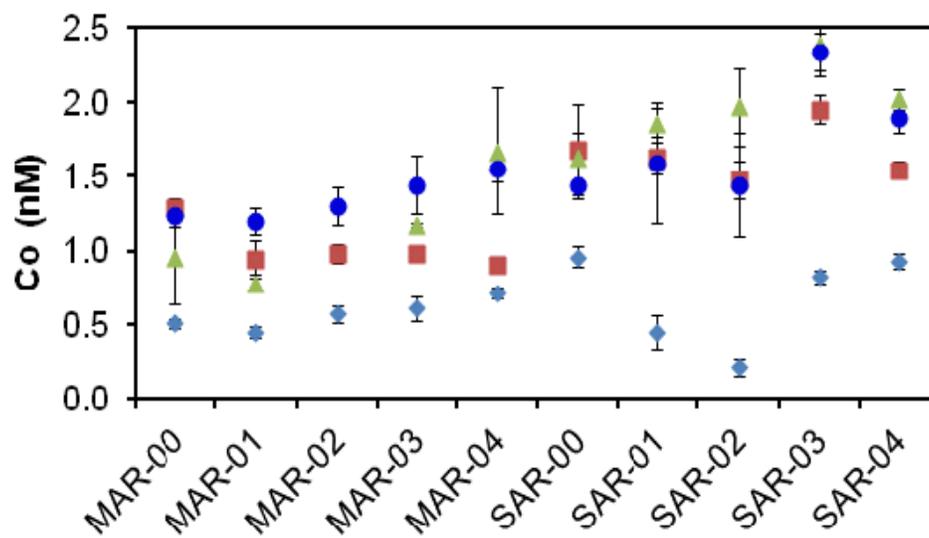
Tableau 3.10 : Ratios de $[M]_{\text{dissous}}/[SH]$ ainsi que $[M^{2+}]_{\text{WHAM}}$ (moyenne $\pm \sigma$).

Site	$[Fe]/[SH]$ nM/mg	$[Co]/[SH]$ nM/mg	$[Ni]/[SH]$ nM/mg	$[Co^{2+}]_{\text{WHAM}}$ nM	$[Ni^{2+}]_{\text{WHAM}}$ nM
MAR-00	70 \pm 20	0.091 \pm 0.004	2.28 \pm 0.03	0.51 \pm 0.03	7.9 \pm 0.3
MAR-01	79 \pm 8	0.086 \pm 0.006	2.31 \pm 0.08	0.45 \pm 0.03	7.4 \pm 0.3
MAR-02	74 \pm 4	0.09 \pm 0.01	2.36 \pm 0.04	0.57 \pm 0.06	9.2 \pm 0.3
MAR-03	90 \pm 60	0.10 \pm 0.01	2.36 \pm 0.04	0.61 \pm 0.08	8.6 \pm 0.5
MAR-04	100 \pm 10	0.107 \pm 0.006	1.92 \pm 0.07	0.71 \pm 0.04	7.9 \pm 0.1
MMU-01	70 \pm 20	0.077 \pm 0.004	0.68 \pm 0.03	0.62 \pm 0.04	3.4 \pm 0.2
SAR-00	5.7 \pm 0.1	0.26 \pm 0.01	3.1 \pm 0.2	0.96 \pm 0.07	6.5 \pm 0.3
SAR-01	9 \pm 3	0.27 \pm 0.01	2.83 \pm 0.01	0.503 \pm 0.004	3.1 \pm 0.2
SAR-02	6.0 \pm 0.6	0.22 \pm 0.04	2.92 \pm 0.08	0.22 \pm 0.05	1.65 \pm 0.05
SAR-03	20 \pm 10	0.36 \pm 0.04	2.9 \pm 0.1	0.83 \pm 0.04	4.3 \pm 0.2
SAR-04	40 \pm 20	0.24 \pm 0.01	2.22 \pm 0.06	0.93 \pm 0.05	5.8 \pm 0.3
SMU-01	13 \pm 4	0.133 \pm 0.003	0.98 \pm 0.04	0.45 \pm 0.05	2.0 \pm 0.2

Tableau 3.11 : Rapports $([M]_{\text{dissous}}/[SH])_{\text{mai}} / ([M]_{\text{dissous}}/[SH])_{\text{sept}}$

Site	$([Fe]/[SH])_{\text{mai}} \text{ sur } ([Fe]/[SH])_{\text{sept}}$	$([Co]/[SH])_{\text{mai}} \text{ sur } ([Co]/[SH])_{\text{sept}}$	$([Ni]/[SH])_{\text{mai}} \text{ sur } ([Ni]/[SH])_{\text{sept}}$
AR-00	13 \pm 4	0.35 \pm 0.02	0.75 \pm 0.04
AR-01	9 \pm 3	0.32 \pm 0.02	0.82 \pm 0.03
AR-02	12 \pm 1	0.4 \pm 0.1	0.81 \pm 0.03
AR-03	5 \pm 4	0.29 \pm 0.05	0.81 \pm 0.04
AR-04	2.3 \pm 0.9	0.44 \pm 0.03	0.86 \pm 0.04
MU-01	5 \pm 2	0.58 \pm 0.03	0.69 \pm 0.04

Les $[Co^{2+}]_{\text{in situ et lab}}$ se situaient entre les moyennes des $[Co^{2+}]_{\text{WHAM}}$ et $[Co]_{\text{WHAM}}$ inorganique au printemps tandis qu'à l'automne, elles étaient plus proches du $[Co]_{\text{WHAM}}$ inorganique. Les $[Ni^{2+}]_{\text{in situ et lab}}$ se situaient entre les moyennes des $[Ni^{2+}]_{\text{WHAM}}$ et $[Ni]_{\text{WHAM}}$ inorganique pour les deux saisons.



- $[M]_{WHAM}$ inorganique
- ▲ $[M^{2+}]_{TEI}$ in situ
- $[M^{2+}]_{TEI}$ lab
- ◆ $[M^{2+}]_{WHAM}$

Figure 3.10 : Comparaison des $[M^{2+}]_{TEI}$ avec $[M^{2+}]_{WHAM}$ et $[M]_{WHAM}$ inorganique.

Les différences de concentrations entre les résultats de la TEI et ceux du programme WHAM pourraient être expliquées par une caractérisation inadéquate des propriétés de complexation de la matière organique dissoute en raison de son hétérogénéité et des différences entre le type de MOD utilisé pour l'étalonnage du logiciel avec celle de la rivière Athabasca. Des mesures de l'absorbance UV spécifique ($SUVA_{245}$), de l'indice de fluorescence (FI) et des proportions relatives des composantes de fluorescences humiques et allochtones de la matière organique dissoute de chaque site, comme discuté dans l'article de Mueller *et al.* (2012c), auraient possiblement pu mettre en évidence des caractéristiques particulières dans ces milieux.

Par contre, il se peut aussi que la TEI ne soit pas parfaitement sélective aux métaux libres, et que des métaux complexés puissent se lier à la résine. En effet, les $[Co^{2+}]_{TEI}$ étaient plus similaires aux $[Co]_{WHAM \text{ inorganique}}$ tandis que les $[Ni^{2+}]_{TEI}$ se situaient entre les $[Ni^{2+}]_{WHAM}$ et $[Ni]_{WHAM \text{ inorganique}}$. Ceci est cohérent avec le changement des coefficients de distribution observé lorsque le pH de la solution augmente de 6.3 à 8.3 (section 3.1.3).

Une autre explication possible pour les différences de concentrations entre la TEI et WHAM est que les constantes d'équilibres chimiques entre les métaux et les anions inorganiques dans les programmes WHAM et MINEQL sont erronées. Ceci a été discuté par Doig et Liber (2007) qui mentionnaient que la constante d'équilibre du $NiCO_3$ de WHAM VI ($\log K = 5.78$) était différente de celle donnée par « National Institute of Standards and Technology » NIST ($\log K = 4.5$, correction avec une force ionique = 0). Ces constantes étaient aussi critiquées par Hummel et Curti (2003) cité par Crémazy *et al.* (2014). De plus, la constante donnée par MINEQL pour le $NiCO_3$ ($\log K = 4.03$) est différente de celles provenant du logiciel WHAM et de la base de données du NIST. Étant donné que la base de données de complexation des métaux avec la MOD a été développée avec ce jeu de données thermodynamiques de complexes inorganiques, il n'est pas envisageable de corriger ces valeurs sans devoir réévaluer aussi les constantes M-MOD.

4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La méthode de la TEI permet de doser les métaux libres suite à un équilibre entre une solution et une résine échangeuse de cations possédant des groupements sulfonates. La résine choisie était la Dowex 50W-X8. Le choix du diamètre des billes de résine et du degré de réticulation pourrait être revu. En effet, il serait possible de diminuer le volume de solution passé dans la résine en utilisant une résine de plus petite taille et dont le degré de réticulation est plus faible.

Il est important d'avoir des méthodes analytiques pour doser cette espèce chimique, car la biodisponibilité d'un métal dépend principalement de sa concentration sous sa forme libre. Par contre, cette méthode nécessite d'apporter l'échantillon du terrain au laboratoire. La manipulation de l'échantillon peut mener à une contamination en métaux ou à des changements de spéciation. Donc, l'objectif principal de cette étude était de développer une approche *in situ* et de la tester en milieu naturel (rivières Athabasca et Muskeg, Fort McMurray, AB). Cette nouvelle méthode consiste à mettre 30 mg de résine dans des cassettes à dialyses et de les laisser atteindre l'équilibre avec la colonne d'eau des rivières pendant 14 jours. Cette méthode *in situ* a été comparée avec celle de laboratoire. Des études préliminaires avaient d'abord été effectuées pour s'assurer du bon fonctionnement des deux méthodes pour le dosage des métaux libres puisque les méthodes étaient appliquées dans une eau plus basique et plus dure que dans les études antérieures.

Dans un premier temps, le volume (TEI labo) et le temps (TEI *in situ*) d'équilibre des méthodes ont été déterminés. Ainsi, un volume de 155 mL était nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la résine et une solution contenant des [Ca] parmi les plus basses de la rivière Athabasca. Dans le cas des cassettes à dialyse contenant 30 mg de résine, une période de 14 jours permettait d'atteindre l'équilibre avec la matrice de la rivière Athabasca pour la plupart des métaux divalents choisis. Par la suite, on a tenté d'identifier des facteurs qui pouvaient influencer les coefficients de distribution. Le pH était l'un de ces facteurs, car les coefficients de distributions déterminés à partir de 8.3 étaient tous plus élevés que ceux déterminés à pH de 6.3. Cette augmentation pourrait être causée par la liaison de complexes inorganiques neutres ou positifs sur la résine.

Ensuite, la méthode a été étalonnée pour chaque métal et ce en fonction du rapport $[R_2Ca]$ ($\mu\text{M/g}$) sur $[Ca]_{\text{dissous}}$ (μM) afin de pouvoir déterminer le coefficient de distribution approprié dans les différentes matrices observées en milieu naturel. Le modèle utilisé pour lier la $[Ca]$ au coefficient de distribution prenait en compte le rapport de la concentration de Ca liée à la résine sur celle en solution ($[R_2Ca]/[Ca]_{\text{dissous}}$). Cette approche a bien fonctionné, car des régressions linéaires pour le Cd, le Co, le Ni et le Zn ont donné des coefficients de détermination de 0.97, 0.95, 0.91 et 0.93 respectivement. Les pentes de ces courbes se ressemblaient, et se situaient entre 0.54 et 0.65. Ceci n'est pas surprenant, car les affinités de ces métaux pour la résine sont très similaires. Par contre, il n'a été possible d'étalonner correctement la méthode pour le Pb.

Les limites de détection pour le Cd, le Co, le Ni et le Zn étaient suffisamment faibles pour déterminer les concentrations des métaux libres dans la rivière Athabasca. Les limites se situaient entre 0.006 nM et 0.06 nM pour le Cd, 0.01 et 0.2 nM pour le Co, 0.03 et 0.4 nM pour le Ni et 0.09 à 1 nM pour le Zn. Le dosage du Cd^{2+} et du Zn^{2+} s'est avéré difficile, car il semblait y avoir eu une contamination des échantillons pour ces métaux. De plus, quelques données de la $[Cd]_{\text{el}}$ étaient plus faibles que les limites de quantification.

Les concentrations des métaux dissous ne dépassaient pas les normes du CCC de l'USEPA pour le Cd, le Ni, le Pb et le Zn (aucune norme n'est en vigueur pour le Co), où les concentrations données pour la CCC sont respectivement de 24x, 21x, 36x et 16x plus élevées que les concentrations moyennes les plus élevées observées aux sites étudiés. Notons également que dans la plupart des cas, les $[M]_{\text{dissous}}$ et les % du M^{2+} des sites en aval de l'exploitation du bitume n'étaient pas plus élevées que celles en amont.

Ensuite, les résultats de la TEI ont été comparés avec les estimations du modèle WHAM VII et les résultats de la DGT dans la rivière Athabasca et Muskeg. Il y a été observé que les concentrations en métaux libres prédites par WHAM étaient plus basses que celles obtenues avec la TEI. De plus, à l'exception de SAR-00 pour le Ni, les valeurs de la DGT « restrictif » étaient curieusement plus faibles que celles de la TEI au mois de septembre tandis qu'au mois de mai, il ne semblait pas y avoir de tendance claire entre les valeurs des deux méthodes. Les hypothèses de départ étaient que les estimations de WHAM VII seraient similaires aux mesures effectuées avec la TEI tandis que les données de la DGT seraient plus élevées que celle de la TEI, car la DGT dose

les métaux « labiles ». Les résultats diffèrent de ces hypothèses de départ. On a proposé deux explications pour ces résultats : i) des complexes chargés positivement se lient à la résine, ce qui mène à une surestimation de la concentration de métal libre en raison de l'écart entre le pH des solution d'étalonnage et ceux de la rivière Athabasca et Muskeg ; ii) une caractérisation inadéquate des propriétés de complexation de la matière organique dissoute par WHAM VII pourrait aussi biaiser ces résultats.

En terminant, les résultats de la TEI *in situ* ont été comparés à ceux de laboratoire. D'après les statistiques, il y avait seulement quelques sites où les résultats de la méthode *in situ* n'avaient aucune différence significative avec la méthode de laboratoire (SAR-00 : 1.6 ± 0.2 nM Co^{2+} *in situ* et 1.7 ± 0.3 nM Co^{2+} lab; 7.5 ± 0.4 nM Ni^{2+} *in situ* et 8 ± 1 nM Ni^{2+} lab). Par contre, l'incertitude était plus grande avec la méthode *in situ* qu'avec la méthode de laboratoire. Les différences entre les deux méthodes pourraient être expliquées par un changement de spéciation des métaux dans les échantillons lors du transport des échantillons avant le dosage avec la méthode de laboratoire. De plus, l'utilisation de la même courbe d'étalonnage pour la méthode *in situ* que celle de la méthode de laboratoire ou la contamination des échantillons auraient pu aussi introduire des biais. Ainsi, cette nouvelle méthode TEI *in situ* semble être prometteuse, notamment pour le dosage du Co^{2+} et du Ni^{2+} , mais des améliorations devront être faites.

Les travaux futurs suggérés sont d'étalonner la technique dans la gamme de pH de la rivière Athabasca (7.8 à 8.5) au lieu de celle qui a été présentée dans ce mémoire avec la méthode de laboratoire et *in situ*. Il faudra aussi tenir compte de la variation du coefficient de distribution en présence de certains complexes inorganiques. Pour obtenir une courbe d'étalonnage pour le Pb, il faudra faire appel à des solutions tamponnées pour réduire les changements dans la spéciation du Pb lors du dosage. De plus, un plus grand temps d'équilibre sera nécessaire pour ce métal dont l'affinité relative pour la résine est plus grande que dans le cas des autres métaux étudiés ici.

Parmi les autres aspects à améliorer, notons : i) éclaircir les raisons des différences observées dans les coefficients de distribution entre les deux méthodes ; ii) confirmer l'observation de Crémazy (2008) que le Mg a un effet sur le coefficient de distribution iii) améliorer les protocoles de manipulation pour réduire la contamination ; iv) augmenter la masse de résine de 30 à 50 mg, diminuer le volume de l'éluat de 10 à 5 mL et augmenter le nombre de répliques par sites afin de diminuer l'incertitude sur les mesures ; et v) trouver une façon efficace de mesurer la masse de la résine. Une fois ces étapes accomplies, la TEI *in situ* pourrait devenir une application intéressante pour déterminer la concentration en ion libre en solution.

5 BIBLIOGRAPHIE

- Alberta Environment and Sustainable Resource Development (ESRD) (-)
<http://esrd.alberta.ca/water/reports-data/surface-water-quality-data/default.aspx>
(Consulter de 2011 à 2014).
- Allen HE, Hall RH & Brisbin TD (1980) Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environmental Science & Technology* 14(4):441-443.
- Batley GE, Apte SC & Stauber JL (2004) Speciation and bioavailability of trace metals in water: Progress since 1982. *Australian Journal of Chemistry* 57(10):903-919.
- Boily F (2004) *Mécanismes de prise en charge et toxicité du cadmiun en présence de thiosulfate chez un algue verte, Chlamydomonas reinhardtii*. Mémoire de maîtrise (INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc). 128 p
- Buffle J & Horvai G (2000) General concepts. *In situ monitoring of aquatic systems chemical analysis and speciation*, Buffle J & Horvai G (Édit.) John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, UK. p 1-17.
- Buffle J & Staub C (1984) Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: Measurement of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. *Analytical Chemistry* 56(14):2837-2842.
- Campbell PGC (1995) Interaction between trace metals and organisms: A critique of the free-ion activity model. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, Tessier A & Turner D (Édit.) John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, UK. p 45-102.
- Campbell PGC, Hansen HJ, Dubreuil B & Nelson WO (1992) Geochemistry of Quebec North Shore salmon rivers during snowmelt: Organic acid pulse and aluminum mobilization. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 49(9):1938-1952.
- Cantwell FF, Nielsen JS & Hrudey SE (1982) Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column-equilibration method. *Analytical Chemistry* 54(9):1498-1503.
- Chen Z, Campbell PGC & Fortin C (2012) Silver binding by humic acid as determined by equilibrium ion-exchange and dialysis. *The Journal of Physical Chemistry A* 116(25):6532–6539.
- Chen Z, Porcher C, Campbell PGC & Fortin C (2013) Influence of humic acid on algal uptake and toxicity of ionic silver. *Environmental Science & Technology* 47(15):8835-8842.
- Cho S, Sharma K, Brassard BW & Hazewinkel R (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in the snowpack of the Athabasca oil sands region of Alberta, Canada. *Water Air Soil Pollut* 225(5):1-16.
- Crémazy A (2008) Rapport de stage : Dosage d'ions métalliques libres dans les eaux douces par une technique d'échange ionique *in situ*. (INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc), p 40.

- Crémazy A, Leclair S, Mueller K, Vigneault B & Campbell PGC (2014) Development of an *in situ* ion-exchange technique for the determination of free Cd, Co, Ni and Zn concentrations in freshwaters. *Aquatic Geochemistry* "Manuscript Draft".
- Desnoyers C (1995) *Détermination d'une méthode de mesure de la concentration de cadmium libre (Cd²⁺)*. Mémoire de maîtrise (INRS-EAU, Université du Québec, Sainte-Foy, Qc). 133 p
- Doig LE & Liber K (2007) Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66(2):169-177.
- Energy Resource Conservation Board (2012) ST-98 2012 Alberta's reserves 2012 and supply/demand outlook of 2013-2021. Calgary, Alberta).
- Environnement Canada (EC) (2013) <http://www.ec.gc.ca/inre-nwri/Default.asp?lang=En&n=7A20877C-1> et <http://www.ec.gc.ca/inre-nwri/default.asp?lang=En&n=D3D76BEC-1> (Consulter le 28 novembre 2014).
- Fortin C (1996) *Méthode analytique de mesure de l'ion métallique libres (Cd²⁺, Zn²⁺) par échange ionique*. Mémoire de maîtrise (INRS-EAU, Université du Québec, Sainte-Foy, Qc). 107 p
- Fortin C & Campbell PGC (1998) An ion-exchange technique for free-metal ion measurements (Cd²⁺, Zn²⁺): Applications to complex aqueous media. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72(3):173-194.
- Fortin C & Caron F (2000) Complexing capacity of low-level radioactive waste leachates for ⁶⁰Co and ¹⁰⁹Cd using an ion-exchange technique. *Analytica Chimica Acta* 410(1-2):107-117.
- Fortin C, Couillard Y, Vigneault B & Campbell P (2010) Determination of free Cd, Cu and Zn concentrations in lake waters by *in situ* diffusion followed by column equilibration ion-exchange. *Aquatic Geochemistry* 16(1):151-172.
- Ge Y, Sauve S & Hendershot WH (2005) Equilibrium speciation of cadmium, copper, and lead in soil solutions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36(11-12):1537-1556.
- Gopalapillai Y, Fafous I, Murimboh J, Yapici T, Chakraborty P & Chakrabarti C (2008) Determination of free nickel ion concentrations using the ion exchange technique: Application to aqueous mining and municipal effluents. *Aquatic Geochemistry* 14(2):99-116.
- Guéguen C, Clarisse O, Perroud A & McDonald A (2011) Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada). *Journal of Environmental Monitoring* 13(10):2865-2872.
- Hadioui M, Leclerc S & Wilkinson KJ (2013) Multimethod quantification of Ag⁺ release from nanosilver. *Talanta* 105:15-19.
- Holm PE, Christensen TH, Tjell JC & McGrath SP (1995) Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *Journal of Environmental Quality* 24(1):183-190.
- Horowitz AJ, Lum KR, Garbarino JR, Hall GEM, Lemieux C & Demas CR (1996) Problems associated with using filtration to define dissolved trace element

- concentrations in natural water samples. *Environmental Science & Technology* 30(3):954-963.
- Hummel W & Curti E (2003) Nickel aqueous speciation and solubility at ambient conditions: A thermodynamic elegy. *Monatshefte für Chemie* 134(7):941-973.
- Janssen CR, Heijerick DG, De Schampelaere KAC & Allen HE (2003) Environmental risk assessment of metals: Tools for incorporating bioavailability. *Environment International* 28(8):793-800.
- Jumarie C, Fortin C, Houde M, Campbell PGC & Denizeau F (2001) Cadmium uptake by caco-2 cells: Effects of Cd complexation by chloride, glutathione, and phytochelatins. *Toxicology and Applied Pharmacology* 170(1):29-38.
- Kelly EN, Schindler DW, Hodson PV, Short JW, Radmanovich R & Nielsen CC (2010) Oil sands development contributes elements toxic at low concentrations to the Athabasca river and its tributaries. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* 107(37):16178-16183.
- Lee K & Hong J (1995) Nonionic adsorption of aromatic amino acids on a cation-exchange resin. *Reactive and Functional Polymers* 28(1):75-80.
- Luoma SN & Rainbow PS (2008) *Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management*. Cambridge University Press. 573 p
- Mabilat A (2009) Rapport de stage : Dosage d'ions métalliques libres par une technique d'échange ionique. (INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc), p 22.
- Mueller K (2012a) *Exploration des liens entre les propriétés optiques de la matière organique dissoute et la complexation des métaux traces dans les eaux douces naturelles*. Thèse de doctorat (INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc). 214 p
- Mueller K, Fortin C & Campbell P (2012b) Spatial variation in the optical properties of dissolved organic matter (DOM) in lakes on the Canadian Precambrian Shield and links to watershed characteristics. *Aquatic Geochemistry* 18(1):21-44.
- Mueller K, Lofts S, Fortin C & Campbell PGC (2012c) Trace metal speciation predictions in natural aquatic systems: Incorporation of dissolved organic matter (DOM) spectroscopic quality. *Environmental Chemistry* 9(4):356-368.
- Olivier MJ (2009) La pollution par les métaux lourds de sources anthropiques. *Chimie de l'environnement*. 6^e éd., Les productions Jacques Bernier, Lévis, Qc. p 247-272.
- Paquet N (2007) *Évolution temporelle de la prise en charge et de la toxicité de l'argent (en présence et en absence d'acide humique) et du cadmium chez l'algue verte Pseudokirchneriella subcapitata*. Mémoire de maîtrise (INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc). 166 p
- Paquin PR, Gorsuch JW, Apte S, Batley GE, Bowles KC, Campbell PGC, Delos CG, Di Toro DM, Dwyer RL, Galvez F, Gensemer RW, Goss GG, Hogstrand C, Janssen CR, McGeer JC, Naddy RB, Playle RC, Santore RC, Schneider U, Stubblefield WA, Wood CM & Wu KB (2002) The biotic ligand model: A historical overview.

- Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 133(1-2):3-35.
- Pelletier É & Campbell PGC (2008) L'écotoxicologie aquatique - comparaison entre les micropolluants organiques et les métaux : Constats actuels et défis pour l'avenir. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* 21(2):173-197.
- Perdue EM & Ritchie JD (2003) Dissolved organic matter in freshwaters. *Surface and ground water, weathering, and soils. Vol 5-treatise on geochemistry.*, Elsevier, Amsterdam. p 237-318.
- Pierce (2010) Instructions-Slide-A-Lyzer® Dialysis Cassette, 12-30 ml, Pierce Biotechnology, Inc.).
- Randall PM, Yates BJ, Lal V, Darlington R & Fimmen R (2013) *In situ* subaqueous capping of mercury-contaminated sediments in a fresh water aquatic system, Part II-evaluation of sorption materials. *Environmental Research* 125(0):41-51.
- Regional Aquatics Monitoring Program (RAMP) (-) <http://www.ramp-alberta.org/data/DataAccessAndUseAgreement.aspx?ReturnUrl=%2fdata%2fWater%2fdefault.aspx> (Consulter de 2011 à 2014).
- Ren H & Kratochvil B (1995a) Determination of free calcium and magnesium concentrations in urine samples by an ion exchange-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 60(2-4):303-312.
- Ren H & Kratochvil B (1995b) Determination of the thermodynamic stability constant of the magnesium complex of malonic acid by using an ion-exchange/inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy method. *Journal of Chemical & Engineering Data* 40(5):1091-1093.
- Rozañ TF & Benoit G (1999) Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(19-20):3311-3319.
- Schubert J (1948) The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52(2):340-350.
- Schulten HR & Schnitzer M (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80(1):29-30.
- Senn DB, Griscom SB, Lewis CG, Galvin JP, Chang MW & Shine JP (2004) Equilibrium-based sampler for determining Cu²⁺ concentrations in aquatic ecosystems. *Environmental Science & Technology* 38(12):3381-3386.
- Sigg L, Behra P & Werner S (2000) *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, France. 567 p
- Sigg L, Black F, Buffle J, Cao J, Cleven R, Davison W, Galceran J, Gunkel P, Kalis E, Kistler D, Martin M, Noël S, Nur Y, Odzak N, Puy J, van Riemsdijk W, Temminghoff E, Tercier-Waeber M-L, Toepferwien S, Town RM, Unsworth E, Warnken KW, Weng L, Xue H & Zhang H (2006) Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental Science & Technology* 40(6):1934-1941.

- Sigma-Aldrich (2014) <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/needle-gauge-chart.html#sthash.m1137fLP.dpuf> (Consulter le 2 novembre 2014).
- Spierings J, Worms IAM, Miéville P & Slaveykova VI (2011) Effect of humic substance photoalteration on lead bioavailability to freshwater microalgae. *Environmental Science & Technology* 45(8):3452-3458.
- Sweileh JA, Lucyk D, Kratochvil B & Cantwell FF (1987) Specificity of the ion exchange/atomic absorption method for free copper(II) species determination in natural waters. *Analytical Chemistry* 59(4):586-592.
- Tipping E, Rey-Castro C, Bryan SE & Hamilton-Taylor J (2002) Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(18):3211-3224.
- Treit J, Nielsen JS, Kratochvil B & Cantwell FF (1983) Semiautomated ion exchange/atomic absorption system for free metal ion determinations. *Analytical Chemistry* 55(11):1650-1653.
- Twiss MR, Errécalde O, Fortin C, Campbell PGC, Jumarie C, Denizeau F, Berkelaar E, Hale B & van Rees K (2001) Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability* 13(1):9-24.
- Unsworth ER, Warnken KW, Zhang H, Davison W, Black F, Buffle J, Cao J, Cleven R, Galceran J, Gunkel P, Kalis E, Kistler D, van Leeuwen HP, Martin M, Noël S, Nur Y, Odzak N, Puy J, van Riemsdijk W, Sigg L, Temminghoff E, Tercier-Waeber M-L, Toepperwien S, Town RM, Weng L & Xue H (2006) Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by *in situ* techniques. *Environmental Science & Technology* 40(6):1942-1949.
- van den Heuvel MR, Power M, MacKinnon MD, Meer TV, Dobson EP & Dixon DG (1999) Effects of oil sands related aquatic reclamation on yellow perch (*Perca flavescens*). I. Water quality characteristics and yellow perch physiological and population responses. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56(7):1213-1225.
- Vigneault B & Campbell PGC (2005) Uptake of cadmium by freshwater green algae: Effects of pH and aquatic humic substances. *Journal of Phycology* 41(1):55-61.
- Werner J (1987) Speciation and determination of low concentrations of Cd²⁺ and Zn²⁺ in humus-rich waters by an ion-exchange method. *Science of the Total Environment* 62(0):281-290.
- Wood J (1974) Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183(4129):1049-1052.
- Worms IAM, Parthasarathy N & Wilkinson KJ (2007) Ni uptake by a green alga. 1. Validation of equilibrium models for complexation effects. *Environmental Science & Technology* 41(12):4258-4263.
- Worms IAM, Traber J, Kistler D, Sigg L & Slaveykova VI (2010) Uptake of Cd(II) and Pb(II) by microalgae in presence of colloidal organic matter from wastewater treatment plant effluents. *Environmental Pollution* 158(2):369-374.

- Worms IAM & Wilkinson KJ (2008) Determination of Ni²⁺ using an equilibrium ion exchange technique: Important chemical factors and applicability to environmental samples. *Analytica Chimica Acta* 616(1):95-102.
- Zhang H & Davison W (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 67(19):3391-3400.

6 ANNEXES

6.1 ANNEXE A : Méthodologie

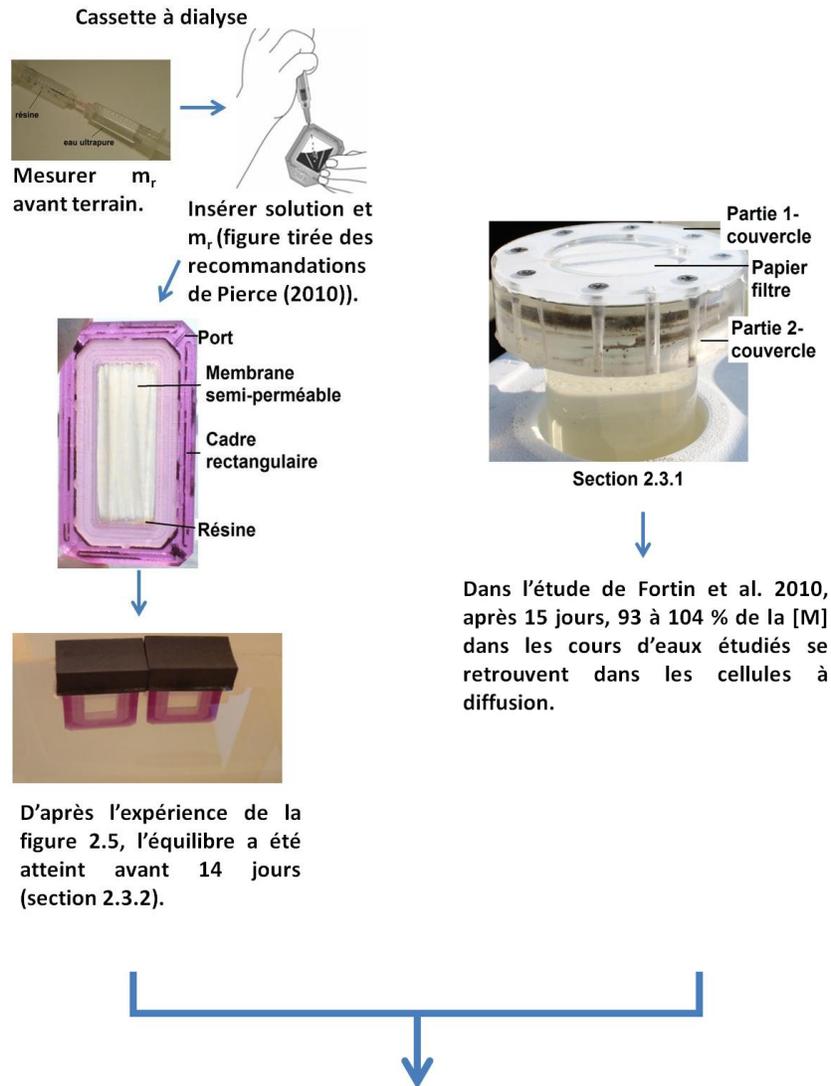
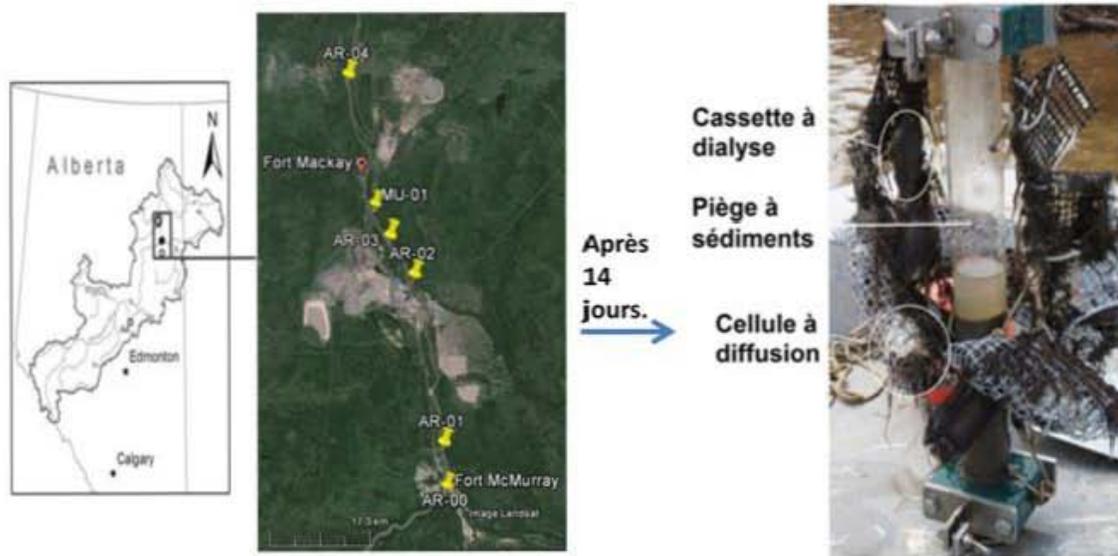
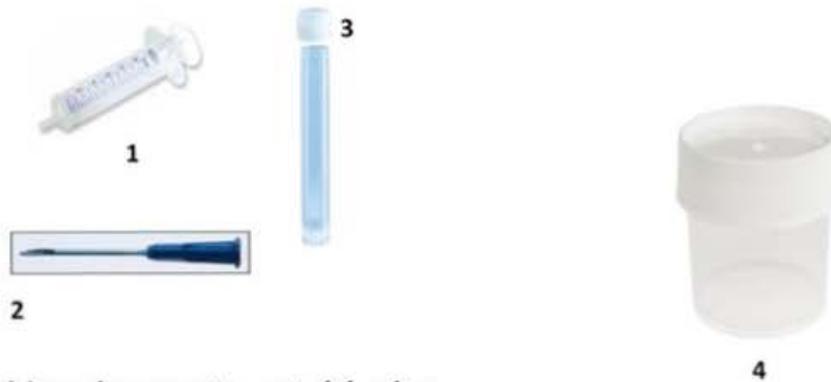


Figure 6.1 : Synthèse de la méthodologie.



Mise à l'eau des échantillonneurs dans les sites d'études (section 2.2 et 2.3).

Section 2.3



Les résines des cassettes ont été mises dans un tube de 13 mL à l'aide d'une seringue et une aiguille hypodermique. Un volume de 10 mL de 1.5 M HNO_3 a été ajouté dans les tubes avant l'échantillonnage au mois de mai et après l'échantillonnage au mois de septembre (section 2.3.2).

Les couvercles fabriqués sur mesure ont été changés pour les couvercles originaux du contenant (section 2.3.1).



Figure 6.1 : Synthèse de la méthodologie (suite; où les chiffres représentent des références).

Voici les trois méthodes de mesure de la m_r (section 2.4.2).

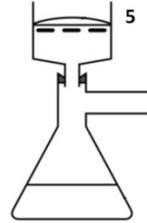
Décantation



Filtration

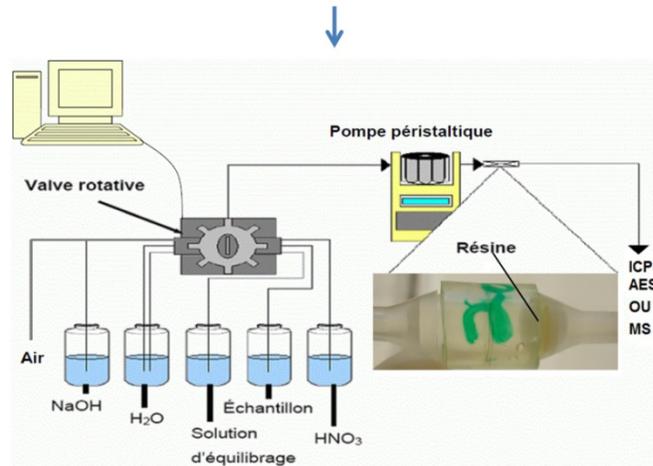


Filtration pour tous les échantillons au mois de mai.
Filtration pour les échantillons contenant du silicone seulement (section 2.4.1).



Calcule (il a été choisi pour la mesure des m_r)

$$m_r(\text{théo})(\text{mg}) = \frac{CM_{qte}}{[R_2CM]_{\text{moy}}}$$

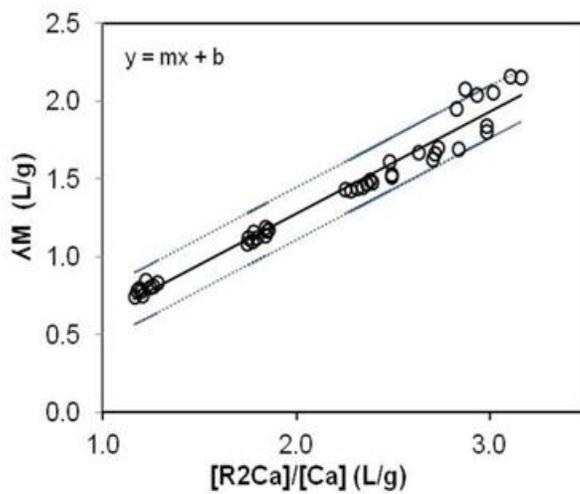


Faire le dosage du filtrat par TEI (section 2.5 ; figure tirée de Crémazy (2008)).



Figure 6.1 : Synthèse de la méthodologie (suite II; où les chiffres représentent des références).

Dosage (section 1.3 et 2.8) :
 [Métaux]_{dissous et éluat} (Cd, Co, Ni, Pb et Zn)
 [Al, Fe et Mn]_{dissous}
 [Cations majeurs]_{dissous et éluat} (Ca, K, Mg et Na)
 [Anions]_{dissous} (Cl, F, NO₃, SO₄)
 [COD]_{dissous}



$$[R_2Ca] = \frac{[Ca]_{\text{él}} * V}{m_r} \quad 1 \qquad [M^{2+}] = \frac{[M]_{\text{él}} * V}{\lambda_{0,i,pH} * m_r} \quad 2$$

Avec les données recueillies jusqu'à présent, il est possible de les mettre
 (1) dans l'équation 1 pour déterminer le [R₂Ca]. Ceci va nous permettre de
 déterminer le λ avec la courbe d'étalonnage (section 2.5.3 et 3.2) ; voir figure
 ci-dessus). Elle a été réalisée à l'aide de solutions contenant des [M²⁺]
 connues et la même gamme de [Ca] retrouvée dans la rivière Athabasca.
 (2) dans l'équation 2 avec le λ pour déterminer la [M²⁺] (section 1.3 et 3.5.3).

Figure 6.1 : Synthèse de la méthodologie (suite III; où les chiffres représentent des références).

Référence de la figure 6.1

1 et 2 : Fisher Scientific (2013), <https://www.fishersci.ca/home.do?null&lang=en> (Consulter le 12 décembre 2014)

3 : Sarstedt (2014), <https://www.sarstedt.com/en/products/laboratory/reagent-centrifuge-tubes/tubes/> (Consulter le 12 décembre 2014)

4 : Mec (2014), <http://www.mec.ca/product/5016-478/nalgene-straight-sided-food-jar/> (Consulter le 12 décembre 2014)

5 : Le Monde.fr, http://www.lemonde.fr/revision-du-bac/annales-bac/chimie-terminale-s/t_crde83-t_crde83ci01.html (Consulter le 11 décembre 2014)

6.2 Annexe B : Étalonnage de la TEI

Tableau 6.1 : pH des étalons.

Étalon	pH av TEI	pH ap TEI	pH R	Étalon	pH av TEI	pH ap TEI	pH R
ET-1a	7.81	-	7.70	ET-11c	6.31	6.30	6.19
ET-1b	7.81	-	7.92	ET-12a	-	-	6.19
ET-1c	7.81	-	7.88	ET-12b	-	-	6.23
ET-2a	7.43	7.45	7.46	ET-12c	-	-	6.24
ET-2b	7.43	7.45	7.64	ET-13a	6.32	6.24	6.23
ET-2c	7.43	7.45	7.50	ET-13b	6.32	6.24	6.23
ET-3a	7.46	7.46	7.40	ET-13c	6.32	6.24	6.20
ET-3b	7.46	7.46	7.41	ET-14a	6.31	6.24	6.32
ET-3c	7.46	7.46	7.41	ET-14b	6.31	6.24	6.32
ET-4a	7.84	7.67	-	ET-14c	6.31	6.24	6.41
ET-4b	7.84	7.67	-	ET-15a	6.32	-	6.23
ET-4c	7.84	7.67	-	ET-15b	6.32	-	6.31
ET-5a	7.73	7.70	7.75	ET-15c	6.32	-	6.28
ET-5b	7.73	7.70	7.74	ET-16a	6.30	6.28	-
ET-5c	7.73	7.70	7.72	ET-16b	6.30	6.28	-
ET-6a	6.30	6.31	6.39	ET-16c	6.30	6.28	-
ET-6b	6.30	6.31	6.65	ET-17a	6.26	6.27	6.24
ET-6c	6.30	6.31	-	ET-17b	6.26	6.27	6.27
ET-7a	6.16	6.29	6.15	ET-17c	6.26	6.27	6.26
ET-7b	6.16	6.29	6.17	pH-1a	6.53	6.26	4.98
ET-7c	6.16	6.29	6.16	pH-1b	6.51	6.33	6.26
ET-8a	6.36	6.35	-	pH-1c	6.44	6.35	6.35
ET-8b	6.36	6.35	-	pH-2a	8.34	8.32	8.32
ET-8c	6.36	6.35	-	pH-2b	8.34	8.32	8.32
ET-9a	6.28	6.35	6.21	pH-2c	8.34	8.32	8.31
ET-9b	6.28	6.35	6.20	pH-3a	6.28	6.00	6.14
ET-9c	6.28	6.35	6.20	pH-3b	6.31	6.17	6.11
ET-10a	6.31	6.29	6.32	pH-3c	6.21	6.14	6.16
ET-10b	6.31	6.29	6.27	pH-4a	8.30	8.30	8.21
ET-10c	6.31	6.29	6.20	pH-4b	8.31	-	8.28
ET-11a	6.31	6.30	6.17	pH-4c	8.30	8.30	8.29
ET-11b	6.31	6.30	6.09	-	-	-	-

Tableau 6.1 : pH des étalons (suite).

Étalon	pH av TEI	pH ap TEI	pH R	Étalon	pH av TEI	pH ap TEI	pH R
MT-1a	5.84	6.21	5.94	MT-2c	5.94	6.16	6.08
MT-1b	5.84	6.21	6.25	C-1a	-	-	7.00
MT-1c	5.84	6.21	5.94	C-1b	-	-	7.10
MT-2a	5.94	6.16	6.07	C-1c	-	-	7.10
MT-2b	5.94	6.16	6.09	-	-	-	-

pH av TEI = pH avant le dosage de l'étalon.

pH ap TEI = pH après le dosage de l'étalon.

pH R = pH de l'étalon en sortant de la colonne avec résine ou dans la cassette à dialyse (C-1a à C-1c).

ET-n⁰ = Étalon de la courbe d'étalonnage de la TEI en laboratoire.

pH-n⁰ = Étalon pour l'expérience de l'effet du pH sur le λ (coefficient de distribution).

MT-n⁰ = Étalon avec de faibles concentrations de métaux traces.

C-n⁰ = Étalon de la TEI *in situ*.

a,b,c = Mêmes solutions passées dans trois différentes colonnes, sauf pour les étalons pH qui avaient trois différentes solutions passées dans trois différentes colonnes et les étalons C qui étaient mis dans trois différents bassins.

- = Il n'y avait aucun pH de mesuré dans ces échantillons.

Tableau 6.2 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ et $\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ des étalons.

Étalon	$\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ %	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
ET-1a	0.06	98	89	82	101	112
ET-1b	0.05	102	105	82	52	86
ET-1c	0.06	90	94	88	84	108
ET-2a	0.14	-	-	-	-	-
ET-2b	0.17	-	-	-	-	-
ET-2c	0.18	-	-	-	-	-
ET-3a	0.14	-	-	-	-	-
ET-3b	0.14	-	-	-	-	-
ET-3c	0.14	-	-	-	-	-
ET-4a	0.10	84	94	87	94	84
ET-4b	0.09	87	98	90	59	86
ET-4c	0.09	86	93	89	81	84
ET-5a	0.10	93	90	93	106	103
ET-5b	0.10	101	106	98	84	103
ET-5c	0.09	101	97	96	103	108
ET-6a	0.40	109	110	110	93	111
ET-6b	0.39	110	111	110	84	110
ET-6c	0.39	109	111	110	78	110
ET-7a	0.26	99	101	100	80	100
ET-7b	0.27	97	98	98	75	98
ET-7c	0.26	98	97	99	76	97
ET-8a	0.09	112	118	111	98	110
ET-8b	0.10	111	113	111	89	111
ET-8c	0.10	112	116	114	96	109
ET-9a	0.35	99	99	101	81	100
ET-9b	0.33	97	99	98	76	98
ET-9c	0.33	99	99	99	80	99
ET-10a	0.22	-	-	-	-	-
ET-10b	0.22	93	103	94	-	98
ET-10c	0.22	99	100	97	73	99
ET-11a	0.09	99	102	95	-	100
ET-11b	0.08	92	106	122	-	102
ET-11c	0.09	100	97	95	49	98
ET-12a	0.28	97	99	100	76	98
ET-12ab	0.28	100	101	101	73	100
ET-12c	0.28	96	98	97	73	96
ET-13a	0.17	102	100	101	94	102
ET-13b	0.18	101	99	102	89	104

Tableau 6.2 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ et $\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ des étalons (suite).

Étalon	$\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ %	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
ET-13c	0.17	99	99	99	89	100
ET-14a	0.07	-	-	-	-	-
ET-14b	0.07	-	-	-	-	-
ET-14c	0.06	-	-	-	-	-
ET-15a	0.21	104	102	103	113	103
ET-15b	0.22	103	103	103	108	103
ET-15c	0.21	104	101	104	109	105
ET-16a	0.13	-	-	-	-	-
ET-16b	0.15	-	-	-	-	-
ET-16c	0.13	-	-	-	-	-
ET-17a	0.06	100	98	99	78	100
ET-17b	0.07	100	105	103	73	98
ET-17c	0.06	99	99	105	77	99
pH-1a	0.2	86	95	94	NA	NA
pH-1b	0.2	94	96	92	NA	NA
pH-1c	0.21	91	87	93	NA	NA
pH-2a	0.27	84	94	89	NA	NA
pH-2b	0.25	111	108	78	NA	NA
pH-2c	0.26	99	99	86	NA	NA
pH-3a	0.25	NA	NA	NA	55	93
pH-3b	0.27	NA	NA	NA	72	97
pH-3c	0.29	NA	NA	NA	66	104
pH-4a	0.21	NA	NA	NA	83	57
pH-4b	0.2	NA	NA	NA	97	101
pH-4c	0.17	NA	NA	NA	98	89
MT-1a	0.01	100	98	98	83	104
MT-1b	0.01	99	98	98	84	103
MT-1c	0.01	99	99	99	85	102
MT-2a	0.009	96	99	99	69	103
MT-2b	0.01	97	98	99	70	101
MT-2c	0.01	97	98	98	70	99
C-1a	0.19	98	96	106	103	101
C-1b	0.15	102	97	99	81	166
C-1c	0.17	100	100	106	89	102

$[M]_s$ = Concentration du métal de l'étalon en sortie de colonne ou dans la cassette à dialyse.

$[M]_e$ = Concentration du métal de l'étalon après le dosage de la TEI.

$\Sigma[RCM] = [R_2Ca] + [R_2Mg] + [RK] + [RNa]$.

$\Sigma[R_2M] = [R_2Cd] + [R_2Co] + [R_2Ni] + [R_2Pb] + [R_2Zn]$.

NA = Il n'y avait pas de ces métaux dans les solutions lors de ces étalonnages.

- = La concentration du métal de l'étalon en sortie de colonne n'a pas été mesurée.

Tableau 6.3 : Volumes d'éluotion et concentrations dans les éluats des étalons.

Étalon	Vél. mL	Ca él µM	Cd él µM	Co él µM	Ni él µM	Pb él µM	Zn él µM
ET1-1a	3.4	6700	0.23	1.20	1.55	0.60	0.79
ET2-1a	1.7	1120	0.036	0.180	0.25	0.080	0.23
ET3-1a	1.7	820	0.025	0.075	0.174	0.085	0.36
ET4-1a	1.7	720	0.023	0.075	0.167	0.052	0.49
ET5-1a	1.7	210	0.0077	<0.03	0.051	<0.01	1.63
ET6-1a	1.7	120	0.0030	<0.03	<0.02	<0.01	0.092
ET7-1a	1.7	80	0.0037	<0.03	<0.02	<0.01	0.156
ET1-1b	3.3	6800	0.22	1.20	1.60	0.35	0.54
ET2-1b	1.7	1570	0.046	0.24	0.33	0.051	0.22
ET3-1b	1.7	950	0.029	0.102	0.41	0.046	0.156
ET4-1b	1.7	630	0.0174	<0.03	0.133	0.021	0.162
ET5-1b	1.7	370	0.0119	<0.03	0.055	<0.01	0.22
ET6-1b	1.7	250	0.0087	<0.03	0.051	<0.01	0.38
ET7-1b	1.7	183	0.0059	<0.03	<0.02	<0.01	0.104
ET1-1c	3.3	7000	0.24	1.32	1.72	0.43	0.84
ET2-1c	1.7	47	0.0025	<0.03	<0.02	<0.01	0.28
ET3-1c	1.7	4.4	<0.001	<0.03	<0.02	<0.01	0.21
ET4-1c	1.7	3.3	<0.001	<0.03	<0.02	<0.01	0.35
ET5-1c	1.7	1.15	<0.001	<0.03	<0.02	<0.01	0.128
ET6-1c	1.7	1.55	<0.001	<0.03	<0.02	<0.01	0.184
ET7-1c	1.7	9.9	<0.001	<0.03	<0.02	<0.01	1.58
ET1-2a	6.7	4400 ^a	1.35	2.1	2.3	1.25	2.0
ET2-2a	3.6	260	0.085	0.124	0.160	0.092	0.170
ET1-2b	6.5	4500 ^a	1.40	2.1	2.3	1.41	2.1
ET2-2b	3.5	430	0.143	0.23	0.26	0.110	0.29
ET1-2c	6.0	4200 ^a	1.33	2.1	2.3	1.38	2.0
ET2-2c	3.4	290	0.095	0.146	0.181	0.087	0.19
ET1-3a	5.2	5500 ^a	1.35	2.1	2.3	1.34	2.0
ET2-3a	3.3	370	0.096	0.127	0.169	0.084	0.23
ET1-3b	5.4	5500 ^a	1.34	2.1	2.3	1.25	2.0
ET2-3b	3.5	350	0.094	0.153	0.187	0.058	0.179
ET1-3c	5.0	4900 ^a	1.21	1.9	2.2	1.18	1.88
ET2-3c	3.5	330	0.078	0.110	0.152	0.076	0.150
ET1-4a	10.7	2100	0.21	0.65	0.85	0.179	0.59
ET2-4a	6.3	15.3	<0.002	0.0186	<0.01	<0.02	0.039
ET1-4b	12.5	2000	0.20	0.60	0.66	0.172	0.56
ET2-4b	7.2	4.3	0.0019	0.023	<0.01	<0.02	0.040
ET1-4c	11.3	1900	0.20	0.55	0.59	0.151	0.52

Tableau 6.3 : Volumes d'éluution et concentrations dans les éluats des étalons (suite).

Étalon	Vél. mL	Ca él µM	Cd él µM	Co él µM	Ni él µM	Pb él µM	Zn él µM
ET2-4c	6.4	0.63	<0.002	0.025	<0.01	<0.02	0.038
ET1-5a	9.7	2400	0.22	0.71	0.87	0.175	0.69
ET2-5a	4.6	7.1	<0.002	0.023	<0.01	<0.02	0.05
ET1-5b	10.8	2400	0.23	0.68	0.79	0.27	0.71
ET2-5b	5	11.4	0.0022	<0.02	<0.01	<0.02	0.057
ET1-5c	9.4	2300	0.21	0.63	0.7	0.19	0.65
ET2-5c	4.4	2.9	<0.002	0.021	<0.01	<0.02	0.043
ET1-6a	6.9	2900	2.2	3.6	3.9	2.2	3.1
ET2-6a	4.1	2.6	0.0031	<0.01	<0.02	0.044	0.066
ET1-6b	6.9	3100	2.3	3.6	4	2.3	3.2
ET2-6b	4.5	27	0.021	0.044	0.032	0.024	0.033
ET1-6c	6.8	2800	2.2	3.3	3.5	2.3	2.9
ET2-6c	4.2	34	0.032	0.04	0.05	0.13	0.047
ET1-7a	12	1770	0.75	1.17	1.23	1.26	1.02
ET2-7a	4.9	64	0.029	0.028	0.04	0.055	0.0175
ET1-7b	11.3	2000	0.87	1.33	1.46	1.43	1.19
ET2-7b	4.6	63	0.029	0.041	0.051	0.04	0.0082
ET1-7c	12.7	1640	0.7	1.05	1.1	1.17	0.91
ET2-7c	5	33	0.0139	0.022	<0.02	0.027	<0.005
ET1-8a	5.4	3700	0.6	0.92	1.03	1.52	0.89
ET2-8a	4.3	5.7	<0.001	<0.01	<0.02	0.022	0.021
ET3-8a	4.3	0.92	<0.001	<0.01	<0.02	<0.01	0.022
ET1-8b	4.7	4500	0.69	1.11	1.23	1.64	1.07
ET2-8b	4.7	145	0.021	0.035	0.035	0.049	0.041
ET3-8b	4.7	39	0.0052	<0.01	<0.02	<0.01	0.0178
ET1-8c	5.4	3700	0.56	1	0.91	1.46	0.84
ET2-8c	4.6	76	0.0111	0.026	0.025	0.072	0.029
ET3-8c	4.6	3.8	<0.001	<0.01	<0.02	0.032	0.0132
ET1-9a	11.7	1820	1.06	1.66	1.83	1.47	1.45
ET2-9a	4.6	6	0.0044	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-9b	10.9	2000	1.17	1.85	2.1	1.35	1.64
ET2-9b	4.4	1.39	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-9c	11.7	1770	1.02	1.53	1.6	1.28	1.34
ET2-9c	4.5	3	<0.003	<0.02	<0.02	0.033	<0.005
ET1-10a	10.8	2000	0.71	1.12	1.25	1.14	1.07
ET1-10b	10.5	2100	0.75	1.19	1.37	1.18	1.14
ET1-10c	11.1	1900	0.67	1.02	1.09	1.18	0.99
ET1-11a	11.1	2000	0.24	0.37	0.4	0.69	0.33

Tableau 6.3 : Volumes d'éluotion et concentrations dans les éluats des étalons (suite II).

Étalon	Vél. mL	Ca él µM	Cd él µM	Co él µM	Ni él µM	Pb él µM	Zn él µM
ET1-11b	10.2	2300	0.26	0.42	0.45	0.73	0.35
ET1-11c	10.4	2000	0.25	0.37	0.42	0.77	0.31
ET1-12a	12.3	1760	0.79	1.22	1.28	1.28	1.19
ET2-12a	5.5	40	0.021	0.023	0.036	0.034	<0.005
ET1-12ab	11.7	2000	0.88	1.36	1.44	1.39	1.33
ET2-12b	5.2	1.51	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-12c	13.1	1560	0.71	1.05	1.09	1.16	1.04
ET2-12c	5.7	7.5	0.0048	<0.02	<0.02	0.024	<0.005
ET1-13a	11.3	1900	0.51	0.81	0.87	0.93	0.67
ET1-13b	10.6	2100	0.6	0.96	1.12	1.1	0.78
ET1-13c	11.4	1850	0.51	0.77	0.78	0.95	0.63
ET1-14a	12.7	1710	0.154	0.24	0.26	0.48	0.175
ET2-14a	4.5	17.9	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-14b	12	1840	0.166	0.25	0.29	0.52	0.2
ET2-14b	4.3	4.8	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-14c	12.8	1630	0.145	0.21	0.23	0.47	0.164
ET2-14c	4.5	1.25	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-15a	7.3	2900	0.92	1.4	1.55	2.4	0.98
ET2-15a	4.8	7.9	<0.003	0.022	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-15b	6.8	3400	1.06	1.67	1.9	2.8	1.45
ET2-15b	4.6	2.6	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-15c	7.8	2600	0.82	1.2	1.27	2	1.04
ET2-15c	5	39	0.0136	0.025	0.027	0.054	<0.005
ET1-16a	7.4	2900	0.55	0.83	0.9	1.59	0.72
ET2-16a	4.9	57	0.0106	0.0189	<0.02	0.029	<0.005
ET1-16b	6.9	3200	0.63	1	1.18	2	0.89
ET2-16b	4.6	4.1	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-16c	7.8	2600	0.47	0.71	0.74	1.42	0.61
ET2-16c	5	65	0.0137	0.0173	0.021	0.054	<0.005
ET1-17a	7.9	2700	0.176	0.28	0.31	0.98	0.23
ET2-17a	5	37	0.0031	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-17b	7.4	3100	0.21	0.34	0.44	1.13	0.29
ET2-17b	4.7	3.8	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	<0.005
ET1-17c	8.4	2500	0.158	0.23	0.25	0.8	0.2
ET2-17c	5.2	47	0.0037	<0.02	<0.02	0.027	<0.005
pH1- 1a	10.3	1060	0.23	1.49	1.58	NA	NA
pH2-1a	4.8	36	0.0092	0.054	0.051	NA	NA
pH1-1b	10.1	850	0.19	1.22	1.28	NA	NA

Tableau 6.3 : Volumes d'éluotion et concentrations dans les éluats des étalons (suite III).

Étalon	Vél. mL	Ca él µM	Cd él µM	Co él µM	Ni él µM	Pb él µM	Zn él µM
pH2-1b	4.6	55	0.0141	0.096	0.083	NA	NA
pH1-1c	10.8	770	0.178	1.13	1.17	NA	NA
pH2-1c	5	77	0.0189	0.132	0.123	NA	NA
pH1-2a	10.8	990	0.22	1.58	1.53	NA	NA
pH2-2a	4.7	71	0.0176	0.111	0.143	NA	NA
pH1-2b	10.3	830	0.127	1.26	1.31	NA	NA
pH2-2b	4.5	70	0.0141	0.112	0.132	NA	NA
pH1-2c	11.3	710	0.147	1.11	1.11	NA	NA
pH2-2c	4.8	64	0.0144	0.092	0.112	NA	NA
pH1-3a	10.7	1000	NA	NA	NA	1.36	2.7
pH2-3a	5.3	54	NA	NA	NA	0.063	0.172
pH1-3b	9.9	830	NA	NA	NA	1.08	2.5
pH2-3b	5	75	NA	NA	NA	0.087	0.25
pH1-3c	11.6	760	NA	NA	NA	1.07	2.5
pH2-3c	5.7	55	NA	NA	NA	0.049	0.185
pH1-4a	11.1	940	NA	NA	NA	0.127	3.2
pH2-4a	5.8	68	NA	NA	NA	<0.01	0.27
pH1-4b	11.1	750	NA	NA	NA	0.144	2.3
pH2-4b	5.6	71	NA	NA	NA	<0.01	0.3
pH1-4c	10.4	790	NA	NA	NA	0.142	2.1
pH2-4c	5.6	71	NA	NA	NA	<0.01	0.21
MT1-1a	13.4	65	0.00178	0.0121	0.031	0.00122	0.2
MT2-1a	6.1	<0.11	<2*10 ⁻⁵	0.000051	0.00024	0.000019	0.0021
MT1-1b	12.3	72	0.0021	0.014	0.037	0.0028	0.22
MT2-1b	6.5	1.56	0.000036	0.00034	0.00107	0.000043	0.0092
MT1-1c	13.1	63	0.00178	0.0116	0.032	0.006	0.22
MT2-1c	6.3	<0.11	<2*10 ⁻⁵	0.000068	0.000119	0.000043	0.0025
MT1-2a	8.9	94	0.0027	0.0176	0.045	0.0029	0.2
MT2-2a	5.4	3.1	0.00008	0.00056	0.00141	0.000092	0.039
MT1-2b	9.8	88	0.0025	0.0165	0.043	0.003	0.24
MT2-2b	5.7	5.5	0.00016	0.00112	0.0029	0.000159	0.0096
MT1-2c	9.1	86	0.0024	0.0156	0.039	0.0039	0.22
MT2-2c	5.5	5.8	0.000187	0.00122	0.0031	0.00028	0.0123
C-1a	10.4	5000	1.6	2.7	2.8	1.33	3.1
C-1b	10.7	3700	1.08	1.65	1.72	0.85	1.78
C-1c	11	4000	1.23	2	2.1	1.08	2

Vél. = Volume d'HNO₃ 10 % utilisé pour faire l'élution.

él = Élution.

ET1,2,...; pH1 ou 2; MT1 ou 2 : N⁰ indique le nombre d'éluats qui ont été échantillonnés par étalon.

^a[Ca] a été corrigée par un facteur de correction, car il y a eu une erreur de dilution lors du dosage de ce métal. Ce facteur consiste à la [Mg] dans l'échantillon non dilué divisée par la [Mg] dans l'échantillon dilué fois la dilution nominale.

Tableau 6.4 : Coefficients de distribution des étalons avec variables.

Étalon	m _r mg	Vél mL	[R ₂ Ca]/[Ca] L/g	λCd L/g	λCo L/g	λNi L/g	λPb L/g	λZn L/g
ET-1a	16.572	13.5	2.6	1.9 ^b	1.5 ^b	1.6	8.9 ^b	2.2 ^b
ET-1b	16.631	13.3	2.8	1.8 ^b	1.4 ^b	1.7	5.0 ^b	1.1 ^b
ET-1c	16.525	13.6	2.2	1.6 ^b	1.4 ^b	1.4	5.2 ^b	2.1 ^b
ET-2a	16.572	10.3	2.7	1.6	1.3	1.4	8.7	1.4
ET-2b	16.631	10.0	2.7	1.7	1.3	1.5	9.5	1.4
ET-2c	16.525	9.4	2.3	1.4	1.2	1.3	8.6	1.3
ET-3a	16.572	8.5	2.6	1.7	1.4	1.4	13 ^b	1.4
ET-3b	16.631	8.9	2.7	1.7	1.4	1.5	13 ^b	1.4
ET-3c	16.525	8.4	2.3	1.4	1.2	1.3	11 ^b	1.2
ET-4a	13.455	17.0	3.0	1.9 ^b	1.6	2.1	11 ^b	1.6
ET-4b	16.525	19.7	2.8	1.7 ^b	1.4	1.5	9.9 ^b	1.4
ET-4c	12.362	17.7	3.2	2.0 ^b	1.6	1.6	10 ^b	1.6
ET-5a	13.455	14.3	3.0	2.1 ^b	1.6	2.1	10 ^b	1.9
ET-5b	16.525	15.8	2.8	2.0 ^b	1.4	1.7	14 ^b	1.8
ET-5c	12.362	13.9	3.1	2.1 ^b	1.5	1.8	12 ^b	1.9
ET-6a	13.455	11.0	2.8	2.0	1.6	1.8	12 ^b	1.6
ET-6b	13.2 ± 0.3 ^c	11.4	3.0	2.1	1.7	1.9	13 ^b	1.6
ET-6c	12.362	11.0	2.9	2.0	1.6	1.7	14 ^b	1.6
ET-7a	13.455	16.9	2.8	1.7	1.4	1.6	6.3	1.3
ET-7b	13.2 ± 0.3 ^c	15.9	3.0	1.8	1.5	1.7	6.7	1.5
ET-7c	12.362	17.7	3.0	1.8	1.4	1.6	6.7	1.4
ET-8a	13.455	14.0	2.9	2.1	1.6	1.9	17 ^b	1.6
ET-8b	13.2 ± 0.3 ^c	14.1	3.1	2.2	1.7	2.0	16 ^b	1.7
ET-8c	12.362	14.6	3.2	2.2	1.9	1.8	19 ^b	1.7
ET-9a	13.455	16.3	2.2	1.4	1.1	1.3	6.2 ^b	1.1
ET-9b	13.2 ± 0.3 ^c	15.3	2.4	1.5	1.2	1.4	5.3 ^b	1.2
ET-9c	12.362	16.2	2.4	1.5	1.1	1.3	5.9 ^b	1.1
ET-10a	13.455	10.8	2.3	1.4	1.2	1.4	6.0 ^b	1.2
ET-10b	13.2 ± 0.3 ^c	10.5	2.4	1.5	1.2	1.5	6.0 ^b	1.2
ET-10c	12.362	11.1	2.5	1.5	1.2	1.4	6.9 ^b	1.2
ET-11a	13.455	11.1	2.4	1.5	1.1	1.4	5.2	1.2
ET-11b	13.2 ± 0.3 ^c	10.2	2.5	1.5	1.2	1.4	5.0	1.1
ET-11c	12.362	10.4	2.5	1.6	1.2	1.5	5.9	1.1
ET-12a	13.455	17.8	1.7	1.1	0.89	0.98	4.3	0.84
ET-12b	13.2 ± 0.3 ^c	16.9	1.8	1.2	0.93	1.0	4.5	0.90
ET-12c	12.362	18.9	1.8	1.2	0.88	0.96	4.6	0.85
ET-13a	13.455	11.3	1.7	1.1	0.87	1.0	4.4	0.85
ET-13b	13.2 ± 0.3 ^c	10.6	1.8	1.2	0.97	1.2	4.9	0.92

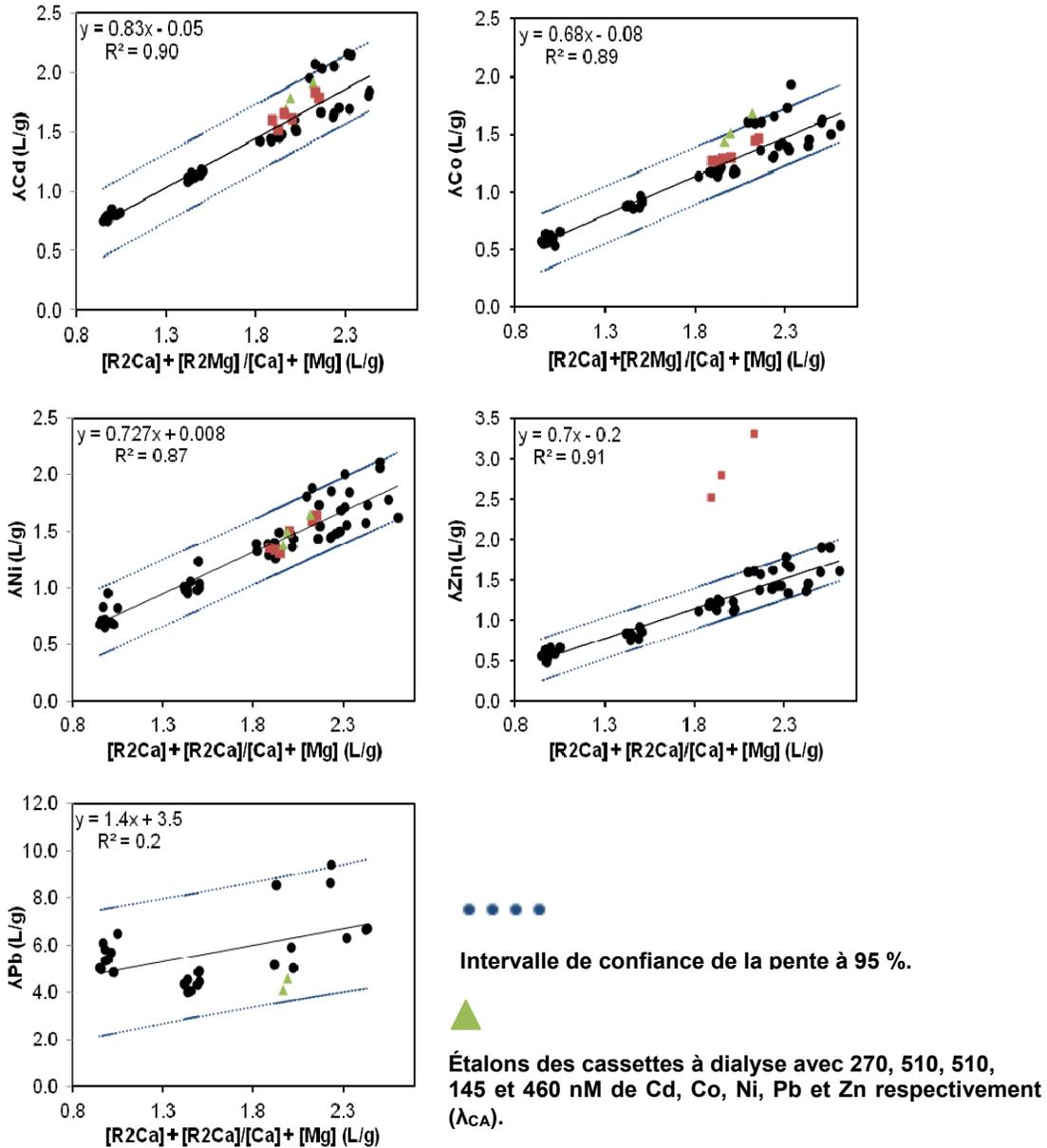
Tableau 6.4 : Coefficients de distribution des étalons avec ces variables (suite).

Étalon	m _r mg	Vél mL	[R ₂ Ca]/[Ca] L/g	λCd L/g	λCo L/g	λNi L/g	λPb L/g	λZn L/g
ET-13c	12.362	11.4	1.9	1.2	0.91	1	4.9	0.87
ET-14a	13.455	17.2	1.8	1.1	0.88	0.98	4	0.75
ET-14b	13.2 ± 0.3 ^c	16.3	1.8	1.1	0.86	1.06	4.1	0.81
ET-14c	12.362	17.3	1.8	1.1	0.86	0.99	4.3	0.77
ET-15a	13.455	12.2	1.2	0.78	0.6	0.73	5.8	0.49
ET-15b	13.2 ± 0.3 ^c	11.4	1.3	0.83	0.66	0.83	6.5	0.67
ET-15c	12.362	12.8	1.2	0.8	0.6	0.69	5.7	0.6
ET-16a	13.455	12.2	1.2	0.75	0.57	0.68	5	0.56
ET-16b	13.2 ± 0.3 ^c	11.5	1.2	0.79	0.64	0.84	6.1	0.65
ET-16c	12.362	12.8	1.2	0.75	0.57	0.65	5.4	0.54
ET-17a	13.455	12.9	1.2	0.78	0.56	0.72	5	0.58
ET-17b	13.2 ± 0.3 ^c	12.1	1.2	0.85	0.63	0.95	5.4	0.66
ET-17c	12.362	13.6	1.3	0.81	0.54	0.68	4.8	0.58
pH-1a	9.38	15.1	23	14	11	12	NA	NA
Ph-1b	7.46	14.7	24	15	12	12	NA	NA
pH-1c	7.269	15.8	23	14	11	12	NA	NA
pH-2a	9.38	15.5	24	16	15	17	NA	NA
pH-2b	7.46	14.8	21	12	15	14	NA	NA
pH-2c	7.269	16.1	24	16	13	15	NA	NA
pH-3a	9.38	16	24	NA	NA	NA	32	15
pH-3b	7.46	14.9	24	NA	NA	NA	39	15
pH-3c	7.269	17.3	26	NA	NA	NA	41	20
pH-4a	9.38	16.9	27	NA	NA	NA	90 ^b	19 ^b
pH-4b	7.46	16.6	24	NA	NA	NA	180 ^b	31
pH-4c	7.269	16	25	NA	NA	NA	180 ^b	26
MT-1a	13.455	19.5	2.3	1.5	1.3	1.3	2.9 ^b	1.6 ^b
MT-1b	12.476	18.8	2.6	1.8	1.5	1.6	7.6 ^b	1.7 ^b
MT-1c	12.362	32.5	2.4	1.6	1.3	1.5	18 ^b	1.8 ^b
MT-2a	13.455	14.2	2.3	1.6	1.3	1.4	5.4 ^b	2.5
MT-2b	12.476	15.5	2.6	1.8	1.4	1.6	6.8 ^b	3.3
MT-2c	12.362	14.6	2.4	1.7	1.3	1.3	8.5 ^b	2.8
C-1a	32.5	10.4	2.4	1.9	1.7	1.7	5.2 ^b	1.6 ^b
C-1b	25	10.7	2.3	1.7	1.4	1.4	4.1	1.4 ^b
C-1c	28.1	11	2.3	1.8	1.5	1.5	4.6	1.4 ^b

m_r = Masse de la résine.

^bCoefficient éliminé, car la [M]dissous correspondante avec ce λ n'a pas respecté le critère de qualité mentionné dans la méthodologie.

^cCes masses étaient erronées, donc elles étaient calculées de la même façon que les masses dans les cassettes.



● Courbe étalonnage établie à partir de la TEI_{lab} avec des concentrations variant entre, 31-660, 190-1290, 220-1210, 39-290 et 220-1300 nM pour le Cd, Co, le Ni, le Pb et le Zn respectivement ($\lambda_{ÉT}$).

■ Étalons déterminés à partir de la TEI_{lab} , où les concentrations des métaux sont en quantité trace avec 1.16 et 1.11, 9.5 et 9.3; 20; 0.36 et 0.34; 51 nM de Cd, de Co, de Ni, de Pb et de Zn respectivement (λ_{MT}).

Figure 6.2 : Coefficients de distribution en fonction de la $[R_2Ca] + [R_2Mg]/[Ca] + [Mg]$ (l'axe des x commence à 0.8).

6.3 Annexe C : Blancs

Tableau 6.5 : Blancs des métaux traces.

Blanc	Vél. mL	Cd nM	Co nM	Ni nM	Pb nM	Zn nM
BL-M-1	-	<0.01	0.1	0.4	0.04	0.8
BL-M-2	-	<0.01	0.1	0.4	0.04	6.4
BL-M-3	-	<0.01	0.1	0.5	0.04	5.4
BL-M-4	-	<0.01	<0.05	0.5	0.04	3.2
BL-M-5	-	<0.01	<0.05	0.7	0.03	5.0
BL-M-6	-	<0.01	<0.05	0.7	0.04	1.1
BL-S-1	-	<0.04	<0.2	<0.3	<0.06	21.0
BL-S-2	-	<0.04	<0.2	<0.3	<0.06	13.3
BL-S-3	-	<0.04	<0.2	<0.3	<0.06	2.4
BL-Agt-1	-	<0.01	0.2	9.4	0.04	6.1
BL-Agt-2	-	<0.01	0.2	5.5	0.05	4.0
BL-Agt-3	-	<0.01	0.2	5.5	0.04	4.1
BL-Agt-4	-	<0.01	0.1	6.1	0.06	3.7
BL-F-1	-	<0.01	0.2	<0.3	0.2	80.8
Dup-BL-F-1	-	0.04	0.3	<2	0.6	92.8
BL-F-2	-	<0.01	0.2	<0.3	0.1	61.6
BL-F-3	-	<0.01	0.08	<0.3	0.1	31.2
BL-F-4	-	0.2	0.07	84.0	4.4	257.0
Dup-BL-F-4	-	<0.02	<0.1	<2	0.3	19.0
BL-F-5	-	<0.01	<0.03	<0.3	0.1	8.7
BL-F-6	-	<0.01	<0.03	<0.3	0.1	28.8
BL-Agl-1	-	<0.03	0.1	2.3	<0.07	<0.5
BL-Agl-2	-	<0.03	0.1	2.9	<0.07	0.4
BL-Agl-3	-	<0.03	0.1	3.4	<0.07	<0.5
BL-SR-1a	4.74	0.04	0.20	10.22	0.26	23.25
BL-SR-1b	5.31	0.02	0.02	1.55	0.40	24.62
BL-SR-2a	5.24	0.10	0.21	9.71	0.66	29.52
BL-SR-2b	5.48	0.02	0.02	1.53	0.17	19.88
BL-SR-3a	4.67	0.04	0.19	4.94	0.22	28.14
BL-SR-3b	5.20	0.02	0.04	0.73	0.02	22.94

Dup : Duplicat.

BL-M-n⁰ : Blanc de terrain au mois de mai.

BL-S-n⁰ : Blanc de terrain au mois de septembre.

BL-Agt- n⁰ : Pipetter 5 mL d'eau ultrapure avec une aiguille hypodermique sur le terrain. Ajouter 2 mL d'air et vider cette seringue dans un tube de 13 mL.

BL-F-n⁰ : Filtrer de l'eau ultrapure sur un filtre de 0.2 µm à partir d'un système sous vide (où bl-f-1 à bl-f-4 : filtrer 20 mL , bl-f-5 : filtrer 200 mL et bl-f-6 : filtrer 250 mL).

BL-Agl n⁰ : Pipetter 5 mL d'eau ultrapure avec une aiguille hypodermique et vider cette seringue dans un tube de 13 mL. Ceci a été effectué sous une hotte laminaire au laboratoire.

BL-SR- n⁰a ou b : Dosage d'une solution à la TEI fait dans une colonne sans résine pour vérifier s'il y avait adsorption des métaux sur les tubes. Par contre, l'étape du passage de la matrice a été éliminée. Aussi, le volume de passage de l'échantillon a été diminué pour économiser du temps. Ensuite, un volume de 10 % HNO₃ (Vél.) a traversé la colonne sans résine (a). Cette dernière étape a été effectuée une deuxième fois (b). Ces deux solutions de 10 % HNO₃ ont été récupérées pour le dosage de ces blancs.

6.4 Annexe D : Limites de détection

Tableau 6.6 : Limites de détection pour chaque échantillon de terrain.

Site	Cd ²⁺ nM	Co ²⁺ nM	Ni ²⁺ nM	Zn ²⁺ nM
MAR-00a-Lab	0.008	0.02	0.05	0.1
MAR-00b-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-00c-Lab	0.01	0.03	0.07	0.2
MAR-00d-Lab	0.008	0.02	0.05	0.1
MAR-01a-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-01b-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-01c-Lab	0.008	0.02	0.05	0.1
MAR-01d-Lab	0.011	0.03	0.06	0.2
MAR-02a-Lab	0.010	0.03	0.06	0.2
MAR-02b-Lab	0.008	0.02	0.05	0.1
MAR-02c-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-02d-Lab	0.01	0.03	0.07	0.2
MAR-03a-Lab	0.01	0.03	0.07	0.2
MAR-03b-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-03c-Lab	0.008	0.02	0.04	0.1
MAR-03d-Lab	0.011	0.03	0.06	0.2
MAR-04a-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-04b-Lab	0.009	0.02	0.05	0.1
MAR-04c-Lab	0.011	0.03	0.07	0.2
MAR-04d-Lab	0.011	0.03	0.07	0.2
MMU-01a-Lab	0.010	0.02	0.06	0.2
MMU-01b-Lab	0.010	0.02	0.06	0.2
MMU-01c-Lab	0.01	0.03	0.07	0.2
MMU-01d-Lab	0.010	0.03	0.06	0.2
SAR-00a-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-00c-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-00d-Lab	0.013	0.05	0.05	0.2
SAR-01a-Lab	0.015	0.06	0.06	0.2
SAR-01b-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-01c-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-01e-Lab	0.01	0.03	0.07	0.2
SAR-01f-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-02a-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-02b-Lab	0.015	0.06	0.06	0.2

Tableau 6.6 : Limites de détection pour chaque échantillon de terrain (suite).

Site	Cd ²⁺ nM	Co ²⁺ nM	Ni ²⁺ nM	Zn ²⁺ nM
SAR-02c-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-02d-Lab	0.012	0.05	0.05	0.2
SAR-03a-Lab	0.017	0.07	0.07	0.3
SAR-03b-Lab	0.017	0.07	0.07	0.3
SAR-03c-Lab	0.017	0.07	0.07	0.3
SAR-03d-Lab	0.02	0.09	0.09	0.4
SAR-04a-Lab	0.013	0.06	0.05	0.2
SAR-04b-Lab	0.015	0.06	0.06	0.2
SAR-04c-Lab	0.014	0.06	0.06	0.2
SAR-04d-Lab	0.02	0.08	0.08	0.3
SMU-01a-Lab	0.02	0.10	0.09	0.4
SMU-01b-Lab	0.03	0.14	0.1	0.6
SMU-01c-Lab	0.03	0.13	0.1	0.5
SMU-01d-Lab	0.02	0.10	0.09	0.4
MAR-00a-D	0.02	0.04	0.09	0.3
MAR-00b-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MAR-00d-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MAR-00c-D	0.06	0.2	0.4	1.1
MAR-01a-D	0.010	0.03	0.06	0.2
MAR-01b-D	0.03	0.09	0.2	0.6
MAR-01c-D	0.006	0.01	0.03	0.09
MAR-03a-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MAR-03b-D	0.04	0.1	0.2	0.7
MAR-03a-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MAR-04a-D	0.007	0.02	0.04	0.1
MAR-04c-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MAR-04d-D	0.02	0.04	0.1	0.3
MMU-01a-D	0.007	0.02	0.04	0.1
MMU-01b-D	0.007	0.02	0.04	0.1
MMU-01c-D	0.010	0.02	0.06	0.2
MMU-01d-D	0.02	0.05	0.1	0.4
SAR-00a-D	0.02	0.09	0.09	0.3
SAR-00b-D	0.017	0.07	0.07	0.3
SAR-00c-D	0.010	0.04	0.04	0.2
SAR-00d-D	0.011	0.05	0.05	0.2
SAR-01a-D	0.012	0.05	0.05	0.2
SAR-01b-D	0.009	0.04	0.04	0.1
SAR-01c-D	0.03	0.1	0.1	0.5

Tableau 6.6 : Limites de détection pour chaque échantillon de terrain (suite II).

Site	Cd ²⁺ nM	Co ²⁺ nM	Ni ²⁺ nM	Zn ²⁺ nM
SAR-01d-D	0.016	0.07	0.07	0.3
SAR-01e-D	0.015	0.06	0.06	0.2
SAR-01f-D	0.010	0.04	0.04	0.2
SAR-02a-D	0.011	0.05	0.05	0.2
SAR-02b-D	0.010	0.04	0.04	0.2
SAR-02c-D	0.010	0.04	0.04	0.2
SAR-02d-D	0.008	0.05	0.1	0.5
SAR-02e-D	0.008	0.04	0.09	0.4
SAR-03a-D	0.009	0.05	0.1	0.5
SAR-03b-D	0.007	0.04	0.09	0.4
SAR-03c-D	0.007	0.04	0.09	0.4
SAR-03d-D	0.009	0.05	0.1	0.5
SAR-04a-D	0.007	0.04	0.08	0.4
SAR-04b-D	0.008	0.04	0.09	0.4
SAR-04c-D	0.009	0.05	0.1	0.5
SAR-04d-D	0.009	0.05	0.1	0.5
SMU-01a-D	0.02	0.09	0.2	1.0
SMU-01b-D	0.02	0.1	0.2	1.1
SMU-01c-D	0.01	0.08	0.2	0.9
SMU-01d-D	0.01	0.08	0.2	0.9

Lab = Limite de détection de la TEI en laboratoire.

D = Limite de détection de la TEI *in situ*.

6.5 Annexe E : Données de terrain

Tableau 6.7 : pH des échantillons de terrain.

Site	pH ter	pH av TEI	pH ap TEI	Site	pH ter	pH av TEI	pH ap TEI
MAR-00a	8.11	-	8.10	SAR-00a	7.82	8.16	8.20
MAR-00b	8.11	-	7.99	SAR-00b	7.82	8.26	-
MAR-00c	8.11	-	7.90	SAR-00c	7.82	8.19	8.10
MAR-00d	8.11	-	8.19	SAR-00d	7.82	8.26	8.19
MAR-01a	8.15	-	7.99	SAR-01a	8.26	8.25	8.30
MAR-01b	8.15	-	7.99	SAR-01b	8.26	8.23	8.28
MAR-01c	8.15	-	8.02	SAR-01c	8.26	8.31	8.26
MAR-01d	8.15	-	8.03	SAR-01d	8.26	8.04	-
MAR-02a	8.08	-	7.94	SAR-01e	8.26	8.21	8.26
MAR-02b	8.08	-	8.03	SAR-01f	8.26	8.20	8.15
MAR-02c	8.08	-	8.00	SAR-02a	8.46	8.21	8.22
MAR-02d	8.08	-	7.99	SAR-02b	8.46	8.20	8.20
MAR-03a	8.10	-	7.97	SAR-02c	8.46	8.13	8.16
MAR-03b	8.10	-	8.11	SAR-02d	8.46	8.19	8.22
MAR-03c	8.10	-	8.00	SAR-03a	8.18	8.15	8.14
MAR-03d	8.10	-	7.98	SAR-03b	8.18	8.2	8.15
MAR-04a	8.06	-	8.05	SAR-03c	8.18	8.17	8.16
MAR-04b	8.06	-	-	SAR-03d	8.18	8.07	8.17
MAR-04c	8.06	-	8.05	SAR0-4a	8.03	8.21	8.2
MAR-04d	8.06	-	8.09	SAR0-4b	8.03	8.19	8.23
MMU-01a	8.02	-	8.30	SAR0-4c	8.03	8.21	8.25
MMU-01b	8.02	-	8.28	SAR0-4d	8.03	8.26	8.26
MMU-01c	8.02	-	8.22	SMU-01a	8.31	-	8.29
MMU-01d	8.02	-	8.19	SMU-01b	8.31	8.4	8.35
-	-	-	-	SMU-01c	8.31	8.43	8.36
-	-	-	-	SMU-01d	8.31	8.4	8.35

pH ter = pH mesuré sur le terrain.

Tableau 6.8 : Comparaison des masses mesurées avec les masses calculées de la TEI *in situ*.

Site	m_{exp} mg	$m_{\text{théo}}$ mg	Erreur relative %
MAR-0a	5.6	8.8	-40
MAR-0b	3.4	7.8	-60
MAR-0c	0	2.2	-100
MAR-0d	5.4	8.1	-30
MAR-1a	8.4	13.7	-40
MAR-1b	NA	4.1	NA
MAR-1c	22.6	28	-20
MAR-3a	5.6	10	-40
MAR-3b	0	4.5	-100
MAR-4a	17.3	21	-20
MAR-4c	4.3	8	-50
MAR-4d	4.2	7.2	-40
MMU-1a	21.1	24.7	-10
MMU-1b	20.9	23.6	-10
MMU-1c	13.3	17.8	-30
MMU-1d	4.6	8.6	-50
SAR-00a	9.55	14.9	-40
SAR-00b	11.63	16.8	-30
SAR-00c	25.55	30.6	-20
SAR-00d	19.39	26.2	-30
SAR-01a	19.79	21.9	-10
SAR-01b	30.55	34.5	-10
SAR-01c	5.19	10.7	-50
SAR-01d	6.95	19.4	-60
SAR-01e	14.05	21.3	-30
SAR-01f	27.88	32.4	-10
SAR-02a	19.35	26	-30
SAR-02b	23.38	27.7	-20
SAR-02c	23.02	29.2	-20
SAR-02d	22.42	26.6	-20
SAR-02e	22.29	28.7	-20
SAR-03a	21.88	26.6	-20
SAR-03b	27.66	33.6	-20
SAR-03c	26.20	31.7	-20
SAR-03d	21.54	28.1	-20
SAR-4a	28.95	32.2	-10
SAR-04b	23.89	29.3	-20
SAR-04c	18.77	24.4	-20
SAR-04d	18.75	24.5	-20
SMU-01a	18.63	24.9	-30
SMU-01b	17.15	24.2	-30
SMU-01c	22.70	29.6	-20
SMU-01d	23.88	15.6	50

m_{exp} = Masses mesurées.

$m_{\text{théo}}$ = Masses calculées.

Tableau 6.9 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ des échantillons de terrain.

Site	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
MAR-0a-Lab	100	88	98	173	476
MAR-0b-Lab	257	127	129	2561	1773
MAR-0c-Lab	117	110	111	298	424
MAR-0d-Lab	137	588	105	1928	97
MAR-1a-Lab	280	119	113	131	1915
MAR-01b-Lab	100	83	95	113	115
MAR-01c-Lab	86	95	97	93	93
MAR-01d-Lab	125	99	102	109	147
MAR-2a-Lab	352	100	102	370	471
MAR-2b-Lab	184	100	100	493	117
MAR-2c-Lab	118	80	98	142	19
MAR-2d-Lab	98	119	100	302	61
MAR-3a-Lab	100	84	100	91	226
MAR-3b-Lab	98	731	102	83	93
MAR-3c-Lab	1683	962	147	147	144
MAR-3d-Lab	100	830	105	100	219
MAR-4a-Lab	83	97	99	96	110
MAR-4b-Lab	125	84	102	173	154
MAR-4c-Lab	125	98	101	195	109
MAR-04d-Lab	125	609	104	104	124
MMU-01a-Lab	- ^d	366	110	92	64
MMU-01b-Lab	- ^d	478	122	172	146
MMU-01c-Lab	- ^d	469	122	100	242
MMU-01d-Lab	- ^d	587	124	81	113
SAR-00a-Lab	186	119	80	- ^e	74
SAR-00c-Lab	188	109	80	- ^e	170
SAR-00d-Lab	133	99	68	- ^e	103
SAR-01a-Lab	144	97	79	- ^e	90
SAR-01b-Lab	200	306	79	- ^e	280
SAR-01c-Lab	150	216	153	- ^e	8
SAR-01e-Lab	167	89	91	422	96
SAR-01f-Lab	133	136	92	- ^e	106
SAR-02a-Lab	338	114	107	605	107
SAR-02b-Lab	186	114	84	125	252
SAR-02c-Lab	217	133	86	- ^e	112
SAR-02d-Lab	217	126	93	- ^e	111

Tableau 6.9 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ des échantillons de terrain (suite).

Site	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
SAR-03a-Lab	233	126	92	- ^e	39
SAR-03b-Lab	233	108	93	- ^e	252
SAR-03c-Lab	333	116	111	104	306
SAR-03d-Lab	233	115	97	- ^e	89
SAR-04a-Lab	200	91	95	578	106
SAR-04b-Lab	185	108	102	184	81
SAR-04c-Lab	217	109	101	75	129
SAR-04d-Lab	200	95	101	3171	101
SMU-01a-Lab	500	126	75	114	94
SMU-01b-Lab	- ^d	127	76	- ^e	86
SMU-01c-Lab	- ^d	125	76	- ^e	66
SMU-01d-Lab	333	131	79	- ^e	91
MAR-0a-D	197	126	125	75	71
MAR-0b-D	277	117	115	90	50
MAR-0c-D	354	510	153	1110	108
MAR-0d-D	246	100	99	73	49
MAR-01b-D	383	159	122	75	93
MAR-01c-D	157	114	94	89	39
MAR-1d-D	174	117	117	37	44
MAR-3a-D	242	177	111	185	73
MAR-3b-D	485	404	150	656	87
MAR-4a-D	800	129	118	183	119
MAR-4c-D	867	191	145	267	195
MMU-01a-D	- ^d	178	162	182	94
MMU-1b-D	- ^d	121	144	89	39
MMU-1c-D	- ^d	139	128	119	56
MMU-1d-D	- ^d	131	122	159	75
SAR-00a-D	4450	111	115	216	104
SAR-00b-D	216	106	122	119	164
SAR-00c-D	165	119	131	238	139
SAR-00d-D	128	107	115	692	120
SAR-01a-D	2432	91	124	9	238
SAR-01b-D	110	95	123	13	202
SAR-01c-D	110	99	118	15	146
SAR-01d-D	541	93	116	11	245
SAR-01e-D	144	107	128	7	426
SAR-01f-D	378	95	117	8	243
SAR-02a-D	607	128	124	93	143

Tableau 6.9 : Pourcentages du rapport $[M]_s/[M]_e$ des échantillons de terrain (suite II).

Site	Cd %	Co %	Ni %	Pb %	Zn %
SAR-02b-D	3778	119	118	73	316
SAR-02c-D	227	132	124	107	380
SAR-02d-D	474	125	117	212	428
SAR-02e-D	212	126	118	344	199
SAR-03a-D	550	106	121	89	329
SAR-03b-D	153	97	133	2250	391
SAR-03c-D	187	96	121	113	198
SAR-03d-D	317	87	114	33	102
SAR-04a-D	159	98	124	59	422
SAR-04b-D	159	98	132	38	403
SAR-04c-D	270	95	127	1022	444
SAR-04d-D	117	101	142	21	388
SMU-01a-D	368	146	245	836	174
SMU-01b-D	960	134	217	230	281
SMU-01c-D	80	130	217	85	32
SMU-01d-D	160	165	174	424	149

^dOn n'a pas pu calculer le pourcentage de la $[M]_s/[M]_e$, car la $[M]_e$ était plus faible que la limite de détection.

^eOn n'a pas pu calculer le pourcentage de la $[M]_s/[M]_e$, car la $[M]_s$ était plus faible que la limite de détection.

Rapport de $\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ n'est pas indiqué, car les pourcentages de $\Sigma[R_2M]/\Sigma[RCM]$ étaient plus petits que 1 % lors du passage des étalons sur la résine. Ces étalons avaient des $[M^{2+}]$ plus élevées que celles de terrain. Donc, les conditions traces devraient être respectées.

Tableau 6.10 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI en laboratoire.

Site	m _r mg	Vél. mL	Ca él µM	Cd él nM	Co él nM	Ni él nM	Zn él nM
MAR-00a	16.572	9.8	2900	0.136	2.7	38	67
MAR-00b	16.631	11.4	2600	0.136	2.7	35	98
MAR-00c	12.360	10.8	1940	0.118	1.9	32	139
MAR-00d	16.631	10.5	2800	0.137	45 ^f	48	123
MAR-01a	16.572	11.2	2600	0.23	2.3	36	590
MAR-01b	16.572	11.2	2500	0.178	1.87	38	101
MAR-01c	16.631	10.4	2900	0.20	2.1	42	240
MAR-01d	12.360	10.2	2100	0.129	1.37	31	115
MAR-02a	16.525	10.5	2300	0.129	1.68	31	54
MAR-02b	16.631	10.0	3000	0.34	2.3	50	150
MAR-02c	16.572	10.6	2800	0.26	2.1	42	220
MAR-02d	12.360	10.1	2100	0.157	1.37	33	188
MAR-03a	12.360	10.8	1890	0.080	1.41	25	107
MAR-03b	16.572	11.2	2700	0.36	92 ^f	62	260
MAR-03c	16.631	10.3	3000	0.187	83 ^f	65	320
MAR-03d	12.360	9.7	2200	0.157	67 ^f	51	270
MAR-04a	16.572	13.1	2300	0.080	1.85	33	92
MAR-04b	16.631	12.7	2400	0.121	1.82	31	92
MAR-04c	12.360	12.2	1840	0.080	1.46	25	130
MAR-04d	12.360	10.5	1860	0.089	61 ^f	35	116
MMU-01a	16.572	10.7	2700	0.26	29 ^f	41	187
MMU-01b	16.631	10.9	2700	0.071	48 ^f	46	110
MMU-01c	12.362	10.2	2100	0.044	21 ^f	31	23
MMU-01d	16.572	11.5	2500	0.098	38 ^f	40	60
SAR-00a	16.572	8.8	3300	0.24	3.6	20	82
SAR-00c	16.525	8.7	2900	0.24	3.7	18.4	56
SAR-00d	16.572	8.1	3600	0.20	2.9	15.2	55
SAR-01a	16.572	8.9	3200	0.20	3.4	17.9	190
SAR-01b	16.525	8.7	3000	0.20	2.9	21	106
SAR-01c	16.572	8.6	3400	0.20	3.2	17.7	85
SAR-01e	12.362	9.0	2400	0.142	2.3	12.6	78
SAR-01f	16.572	8.7	3300	0.27	3.2 ^g	17.5 ^g	67
SAR-02a	16.572	9.4	3100	0.178	3.2	15.8	54
SAR-02b	16.525	9.3	2700	0.151	2.8	14.4	75
SAR-02c	16.525	8.5	3000	0.21	2.7	24	129
SAR-02d	16.572	8.3	3600	0.26	3.4	20	162
SAR-03a	16.572	10.4	2800	0.2	3.2	15	74

Tableau 6.10 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI en laboratoire (suite).

Site	m _r mg	Vél. mL	Ca él µM	Cd él nM	Co él nM	Ni él nM	Zn él nM
SAR-03b	16.525	10.3	2500	0.169	3	14.2	35
SAR-03c	12.362	7.6	2800	0.169	3.2	15.2	69
SAR-03d	12.362	9.6	2300	0.85	2.1 ^g	12.3 ^g	131
SAR-04a	16.572	8.5	3400	1.41	3.2	17.9	153
SAR-04b	16.525	9.1	2800	0.187	3	14.6	62
SAR-04c	16.572	8.9	3300	0.21	3.4	17.5	52
SAR-04d	12.362	9.2	2300	0.16	2.2	12.4	64
SMU-01a	16.572	8.3	3600	0.22	3.2	17.5	180
SMU-01b	12.362	8.8	2700	6.7	2.3	11.8	34
SMU-01c	12.362	8.2	2800	0.098	2.5	12.9	43
SMU-01d	16.572	8.1	3700	0.133	3.4	18.2	123

^fValeur aberrante rejetée.

^gValeur éliminée, car la concentration du métal dissous correspondante avec ce éluat était aberrante.

Tableau 6.11 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI *in situ*.

Site	m _r mg	Vél. mL	Véch. mL	Ca él µM	Cd él nM	Co él nM	Ni él nM	Zn él nM
MAR-00a	8.8	10.5	0.5	1430	0.053	0.95	20	9.9
MAR-00b	7.8	10.2	0.2	1300	0.31	0.90	18.1	100
MAR-00c	2.2	10.2	0.2	360	0.027	0.42	6.1	18.5
MAR-00d	8.1	10.5	0.5	1300	0.160	0.80	21	28
MAR-01a	13.7	10.7	0.6	2200	0.062	1.37	35	37
MAR-01b	4.1	10.6	0.6	650	0.098	0.51	10.7	41
MAR-01c	28.0	11.8	1.6	4100	0.149	2.6	59	61
MAR-03a	10.0	11.7	1.8	1400	0.160	1.51	24	24
MAR-03a	10.0	11.7	1.8	1400	0.144	0.54 ^a	8.9 ^a	81
MAR-03b	4.5	11.2	1.3	590	0.098	0.71	9.2	22
MAR-04a	21.0	11.1	1.2	3100	1.78	5.4	56	510
MAR-04c	8.0	10.9	0.9	1200	0.80	1.56	21	49
MAR-04d	7.2	10.1	0.1	1210	0.089	3.1 ^a	37 ^a	43
MMU-01a	24.7	11.0	1.1	3800	0.23	2.4	48	55
MMU-01b	23.6	11.0	1.1	3600	0.27	2.3	45	16.4
MMU-01c	17.8	11.2	1.1	2600	0.69	2.0	35	28
MMU-01d	8.6	11.3	1.3	1230	0.57	1.05	16.5	50
SAR-00a	15.0	11.3	1.2	2200	6.4	6.3 ^a	28 ^a	270
SAR-00b	16.8	10.6	0.4	2700	0.43	3.0	15.1	280
SAR-00c	31.1	11.3	1.2	4700	0.27	4.4	25	54
SAR-00d	26.9	11.2	1.2	4100	0.78	4.1	25	370
SAR-01a	26.6	11.2	1.2	4000	0.26	4.6	27	540
SAR-01b	36.6	11.1	1.1	5500	4.9	6.3	43	2100
SAR-01c	10.7	11.2	1.2	1590	0.125	1.78	11.4	174
SAR-01d	19.7	11.2	1.2	3000	1.69	3.6	24	970
SAR-01e	21.2	11.3	1.2	3100	0.53	3.7	29	1960
SAR-01f	33.1	11.3	1.3	5000	0.71	5.9	31	1190
SAR-02a	26.6	11.1	1.1	4000	5.1	4.6	30	1340
SAR-02b	28.0	11.1	1.2	4200	2.0	5.4	53	2600
SAR-02c	29.1	11.2	1.2	4300	0.84	4.9	39	3800
SAR-02d	27.1	11.1	1.1	4100	1.78	6.3	45	4100
SAR-02e	29.3	11.3	1.2	4300	2.0	5.8	37	1990
SAR-03a	26.7	11.2	1.2	4000	2.1	6.4	36	2000
SAR-03b	34.3	11.6	1.5	4900	0.65	6.8	49	3600
SAR-03c	32.8	11.2	1.2	4900	1.87	6.6	36	1850
SAR-03d	28.4	11.2	1.2	4300	1.01	5.8	28	350
SAR-04a	33.4	11.2	1.1	5000	0.52	7.0	41	2400
SAR-04b	29.6	11.2	1.2	4400	0.37	5.8	30	1120

Tableau 6.11 : Variables importantes pour le calcul des métaux libres de la TEI *in situ* (suite).

Site	m _r mg	Vél. mL	Véch. mL	Ca él µM	Cd él nM	Co él nM	Ni él nM	Zn él nM
SAR-04c	24	11.1	1.1	3600	0.36	4.8	28	3100
SAR-04d	25.1	11.2	1.2	3700	0.31	4.9	30	1730
SMU-01a	25.5	11.1	1.1	4000	0.32	5.6	29	123
SMU-01b	24.3	11.1	1.2	3800	0.55	5.6	33	650
SMU-01c	30.1	11.2	1.3	4600	0.23	5.3	28	20
SMU-01d	29.1	11.1	1.1	4500	0.24	5.3	27	81

Véch. = Volume de l'échantillon de terrain ajouté dans l'éluat lorsque la résine a été récupérée dans la cassette à dialyse.

Tableau 6.12 : Coefficients de distribution de la TEI en laboratoire.

Site	[R ₂ Ca]/[Ca] L/g	λCd L/g	λCo L/g	λNi L/g	λZn L/g
MAR-00a	2.6	1.7	1.3	1.5	1.4
MAR-00b	2.7	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-00c	2.6	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-00d	2.7	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-01a	2.7	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-01b	2.6	1.7	1.4	1.5	1.4
MAR-01c	2.8	1.8	1.4	1.6	1.5
MAR-01d	2.7	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-02a	2.1	1.4	1.1	1.2	1.1
MAR-02b	2.6	1.7	1.3	1.5	1.4
MAR-02c	2.5	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-02d	2.5	1.6	1.3	1.4	1.3
MAR-03a	2.5	1.6	1.3	1.4	1.3
MAR-03b	2.7	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-03c	2.8	1.8	1.4	1.6	1.5
MAR-03d	2.6	1.7	1.3	1.5	1.3
MAR-04a	3.0	2.0	1.6	1.8	1.6
MAR-04b	3.1	2.0	1.6	1.8	1.6
MAR-04c	3.0	1.9	1.6	1.8	1.6
MAR-04d	2.6	1.7	1.4	1.6	1.4
MMU-01a	2.3	1.5	1.2	1.4	1.2
MMU-01b	2.3	1.5	1.2	1.4	1.2
MMU-01c	2.2	1.4	1.1	1.3	1.2
MMU-01d	2.3	1.5	1.2	1.4	1.2
SAR-00a	2.1	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-00c	2.0	1.3	1.0	1.2	1.0
SAR-00d	2.1	1.4	1.1	1.2	1.1
SAR-01a	2.1	1.3	1.0	1.2	1.0
SAR-01b	2.0	1.3	1.0	1.2	1.0
SAR-01c	2.1	1.3	1.1	1.2	1.1
SAR-01e	2.0	1.3	1.0	1.2	1.0
SAR-01f	2.1	1.3	1.0	1.2	1.1
SAR-02a	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-02b	2.1	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-02c	2.1	1.4	1.1	1.2	1.1
SAR-02d	2.3	1.4	1.1	1.3	1.2
SAR-03a	2.0	1.3	1.0	1.2	1.0
SAR-03b	2.0	1.3	1.0	1.2	1.0

Tableau 6.12 : Coefficients de distribution de la TEI en laboratoire (suite).

Site	$[R_2Ca]/[Ca]$ L/g	λ_{Cd} L/g	λ_{Co} L/g	λ_{Ni} L/g	λ_{Zn} L/g
SAR-03c	2	1.3	0.98	1.2	0.98
SAR-03d	2	1.3	1	1.2	1
SAR-04a	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-04b	2.1	1.3	1.1	1.2	1.1
SAR-04c	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-04d	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
SMU-01a	1.2	0.77	0.58	0.72	0.55
SMU-01b	1.3	0.8	0.61	0.75	0.58
SMU-01c	1.2	0.77	0.58	0.73	0.56
SMU-01d	1.2	0.77	0.58	0.72	0.55

Tableau 6.13 : Coefficients de distribution de la TEI *in situ*.

Site	[R ₂ Ca]/[Ca] L/g	λCd L/g	λCo L/g	λNi L/g	λZn L/g
MAR-00a	2.6	1.7	1.3	1.5	1.3
MAR-00b	2.6	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-00c	2.5	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-00d	2.6	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-01a	2.6	1.7	1.4	1.6	1.4
MAR-01b	2.6	1.6	1.3	1.5	1.3
MAR-01c	2.6	1.7	1.3	1.5	1.4
MAR-03a	2.4	1.6	1.3	1.4	1.3
MAR-03a	2.4	1.6	1.3	1.4	1.3
MAR-03b	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
MAR-04a	2.7	1.8	1.4	1.6	1.4
MAR-04c	2.7	1.8	1.4	1.6	1.4
MAR-04d	2.8	1.8	1.5	1.7	1.5
MMU-01a	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
MMU-01b	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
MMU-01c	2.2	1.4	1.1	1.3	1.1
MMU-01d	2.1	1.4	1.1	1.3	1.1
SAR-00a	2.0	1.3	1.01	1.2	1.02
SAR-00b	2.1	1.3	1.03	1.2	1.04
SAR-00c	2.0	1.3	1.02	1.2	1.02
SAR-00d	2.0	1.3	1.02	1.2	1.02
SAR-01a	2.0	1.3	1.00	1.2	1.00
SAR-01b	2.0	1.3	0.99	1.2	1.00
SAR-01c	2.0	1.3	0.99	1.2	0.99
SAR-01d	2.0	1.3	0.99	1.2	0.99
SAR-01e	2.0	1.3	0.99	1.2	0.99
SAR-01f	2.0	1.3	1.00	1.2	1.00
SAR-02a	2.1	1.3	1.06	1.2	1.07
SAR-02b	2.1	1.4	1.07	1.2	1.07
SAR-02c	2.1	1.3	1.06	1.2	1.06
SAR-02d	2.1	1.3	1.06	1.2	1.07
SAR-02e	2.1	1.3	1.06	1.2	1.06
SAR-03a	1.9	1.2	0.96	1.1	0.95
SAR-03b	1.9	1.2	0.95	1.1	0.94
SAR-03c	1.9	1.2	0.96	1.1	0.96
SAR-03d	1.9	1.2	0.96	1.1	0.96
SAR-04a	2.1	1.3	1.06	1.2	1.07
SAR-04b	2.1	1.3	1.06	1.2	1.07

Tableau 6.13 : Coefficients de distribution de la TEI *in situ* (suite).

Site	$[R_2Ca]/[Ca]$ L/g	λ_{Cd} L/g	λ_{Co} L/g	λ_{Ni} L/g	λ_{Zn} L/g
SAR-04c	2.1	1.4	1.07	1.2	1.07
SAR-04d	2.1	1.3	1.06	1.2	1.06
SMU-01a	1.2	0.73	0.55	0.69	0.52
SMU-01b	1.2	0.73	0.55	0.69	0.52
SMU-01c	1.2	0.73	0.55	0.69	0.52
SMU-01d	1.2	0.73	0.55	0.69	0.52

Tableau 6.14 : Détermination des métaux libres à partir de la DGT.

Site	Co_{labile} DGT-R nM	Ni_{labile} DGT-R nM	Co_{labile} DGT-D nM	Ni_{labile} DGT-D nM
MAR-00	NA	NA	NA	NA
MAR-01	3 ± 3	30 ± 10	4 ± 3	30 ± 10
MAR-02	2 ± 1	28 ± 7	3 ± 4	30 ± 20
MAR-03	1.0 ± 0.3	18.6 ± 0.9	2.9 ± 0.8	30 ± 10
MAR-04	0.8 ± 0.2	18 ± 2	1.2 ± 0.3	15 ± 2
MMU-01	1.0 ± 0.8	3.5 ± 0.9	0.36 ± 0.06	6 ± 6
SAR-00	1.2 ± 0.8	12 ± 1	0.33	6.1 ± 0.3
SAR-01	0.34	6.2 ± 0.3	0.4 ± 0.1	7.5 ± 0.9
SAR-02	0.33	7.1 ± 0.1	0.49	6.9 ± 0.1
SAR-03	0.74 ± 0.08	6.3 ± 0.2	1.01 ± 0.08	6.8 ± 0.2
SAR-04	0.40 ± 0.09	4.3 ± 0.6	2 ± 1	11 ± 4
SMU-01	0.30	2.7 ± 0.2	0.6002 ± 0.0006	2.59 ± 0.09

DGT-R = DGT « restrictif ».

DGT-D = DGT « diffusif ».