

Institut National de la Recherche Scientifique

INRS- Eau, Terre et Environnement

VALIDATION DE LA TECHNIQUE DET (DIFFUSIVE EQUILIBRATION IN THIN FILMS) POUR MESURER DES MICROPROFILS DE FER ET DE MANGANÈSE DANS LES SÉDIMENTS LACUSTRES

Par

François Bilodeau

Mémoire présenté

Pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe

Dr Sébastien Sauvé
Université de Montréal

Examineur interne

Dr Charles Gobeil
INRS-ETE
Université du Québec

Directeur de recherche

Dr André Tessier
INRS-ETE
Université du Québec

©droits réservés de François Bilodeau, 2003

Dédié à ma mère

*La vie a plus d'imagination
Que n'en portent nos rêves...*

Christophe Colomb (1492)

REMERCIEMENTS

Je désire remercier particulièrement mon directeur de recherche le Dr André Tessier qui par sa grande disponibilité m'a permis de développer mon esprit critique, d'orienter mes recherches et d'approfondir mes connaissances en chimie.

Merci de m'avoir permis de faire partie de votre équipe et de votre confiance accordée...

Je ne peux passer sous silence l'excellent travail qu'ont accompli M. René Rodrigue, Mme Michelle Bordeleau et Mme Pauline Fournier tant pour leur patience et leurs judicieux conseils lors de mes problèmes analytiques en laboratoire que pour leur support lors des sorties sur le terrain.

Merci à vous trois pour votre professionnalisme et René, souviens-toi que c'est pas

parce que c'est l'hiver que les lacs sont gelés (Tantaré en hiver)...

Je veux aussi remercier les membres de notre laboratoire : Mme Lise Rancourt qui m'a été d'un grand secours tout au long de ma maîtrise, M. Richard Goulet dont les conversations ont été une source bien souvent de motivation et M. Alain Perron celui qui m'a aidé lors des différentes analyses qui semblaient interminables.

Merci vous trois car sans vous, le laboratoire n'aurait pas été aussi agréable...

Je ne peux m'empêcher de remercier mes confrères et consœurs de tous les jours qui m'ont motivé, qui m'ont supporté, qui m'ont fait rire ; bref, qui ont rendu mon passage à l'INRS inoubliable. Je pense à : Gérald, Guillaume, Renaud, Patrice, Anne, Céline, Alex, Jannik, José, Xavier, Amiel, Isabel, Simon, Stéphane et compagnie...

Merci à vous tous Gordeaux (pour la plupart)...

Mes derniers remerciements vont à ma fiancée Karine qui a su me soutenir, m'inspirer, m'encourager à tous les moments avant même le début de cette aventure : la maîtrise.

Je t'aime...

RÉSUMÉ

Les sédiments d'un lac constituent un milieu où s'exercent diverses réactions diagénétiques. Les concentrations de solutés dans l'eau interstitielle des sédiments y sont souvent des indicateurs sensibles des réactions de diagénèse (Tessier *et al.*, 1994). Celles-ci ont parfois lieu sur une courte échelle spatiale de l'ordre du millimètre. Pour arriver à améliorer la compréhension que nous avons de ces processus diagénétiques, il devient primordial d'utiliser des techniques adéquates permettant d'obtenir une haute résolution verticale (\leq mm). Ceci permettra aussi d'évaluer plus précisément les flux diffusifs des solutés. Certaines techniques existent pour échantillonner l'eau interstitielle telles que celles impliquant des carottes de sédiments (Reeburgh, 1967; Lyons *et al.*, 1979) ou la dialyse *in situ* (Hesslein, 1976; Mayer, 1976). Cependant, leurs résolutions demeurent faibles (\geq 0.5 cm).

La technique DET ("Diffusive Equilibration in Thin films"), faisant appel à des gels de polyacrylamide, a été proposée (Davison *et al.*, 1991) pour obtenir *in situ* des microprofils de concentration de Fe, Mn, Ca, Mg et SO_4 dans les sédiments avec une résolution de l'ordre du mm. Cette technique fait appel à des gels minces placés sur un support en Plexiglas et qui sont introduits verticalement dans le sédiment et laissés à équilibrer avec l'eau interstitielle. Afin de préserver les microprofils de solutés, ces gels sont soit tranchés rapidement après leur récupération (cas du Ca, Mg et SO_4) soit fixés chimiquement avec une solution alcaline (cas du Fe et Mn). Peu d'études existent où la technique d'échantillonnage DET a été comparée à d'autres techniques d'échantillonnage des eaux interstitielles pour y mesurer [Fe] et [Mn] (Zhang *et al.* 1999; Fones *et al.* 2001). L'objectif de cette recherche vise donc à valider la technique DET en la comparant à la dialyse *in situ* pour la mesure de microprofils de Fe(II) et Mn(II) dans les sédiments lacustres. Dans notre étude, nous avons utilisé deux types de gels d'acrylamide dans les échantillonneurs DET: l'un (APA) est fabriqué avec un agent liant à base d'agarose de formule brevetée (AcrylAide), alors que l'autre (Fye) l'est avec le bis-acrylamide comme agent liant.

Pour rencontrer l'objectif de notre étude, nous avons d'abord réalisé des expériences en laboratoire pour caractériser les deux gels utilisés. Des mesures de gonflement des gels en fonction du pH nous ont permis de déterminer le pH optimal de la solution servant à oxyder Fe(II) et Mn(II) dans les gels et fixer ainsi leurs microprofils sans trop déformer les gels. Des mesures de spectres infrarouges et RMN nous ont montré la présence probable de groupements carboxylates dans le gel APA. La mesure de coefficients de distribution de Fe(II) et Mn(II) à l'équilibre entre l'eau et le gel indique que la solubilité de ces deux métaux dans le gel varie avec le pH, la nature et la concentration des ions présents, ainsi qu'avec la concentration de Fe ou Mn. Ces informations suggèrent que les gels ne sont pas inertes.

Nous avons ensuite déployé *in situ* des échantillonneurs DET et des dialyseurs dans deux lacs de composition chimique différentes et représentatifs de la gamme de lacs rencontrés au Québec : le lac Tantaré, situé sur le Bouclier Canadien et le lac Memphrémagog, localisé dans les Basses-Terres du St-Laurent. L'utilisation des deux gels installés de part et d'autre de l'échantillonneur DET nous a aussi permis de comparer la réponse de ces gels à fine échelle. Les microprofils de Fe(II) obtenus avec la technique DET montrent des structures fines qui ne sont pas perçues lorsque la dialyse *in situ* est utilisée pour obtenir les profils, sans doute pour des questions de résolution. Les microprofils de Mn(II), par contre, présentent peu de structure fine. Par ailleurs, les résultats ont montré des différences importantes de concentrations de Fe(II) et Mn(II) entre la dialyse *in situ* et la technique DET et entre les deux gels utilisés dans les échantillonneurs DET. Ces différences

étaient plus importantes pour le lac Tantaré (faible force ionique) que pour le lac Memphrémagog (force ionique plus élevée).

Comme les différences de concentrations de Fe(II) et Mn(II) observées *in situ* entre les techniques d'échantillonnage pouvaient être attribuées en partie à l'hétérogénéité des sédiments, nous avons essayé de lever cette ambiguïté. À cette fin, nous avons déployé des échantillonneurs DET et des dialyseurs dans un mésocosme contenant du sédiment du lac Tantaré préalablement homogénéisé. Cette expérience a de nouveau montré des différences importantes de concentration de Fe(II) et Mn(II) entre les techniques et entre les gels.

Des expériences antérieures ayant montré que la dialyse *in situ* est relativement fiable pour mesurer des concentrations de Fe(II) et Mn(II) dans les eaux interstitielles, nous en concluons donc que certaines des divergences observées entre la dialyse *in situ* et la technique DET sont dues à des artéfacts liés à cette dernière technique. Il serait important de bien comprendre ces artéfacts avant d'utiliser la technique DET sur une base routinière.

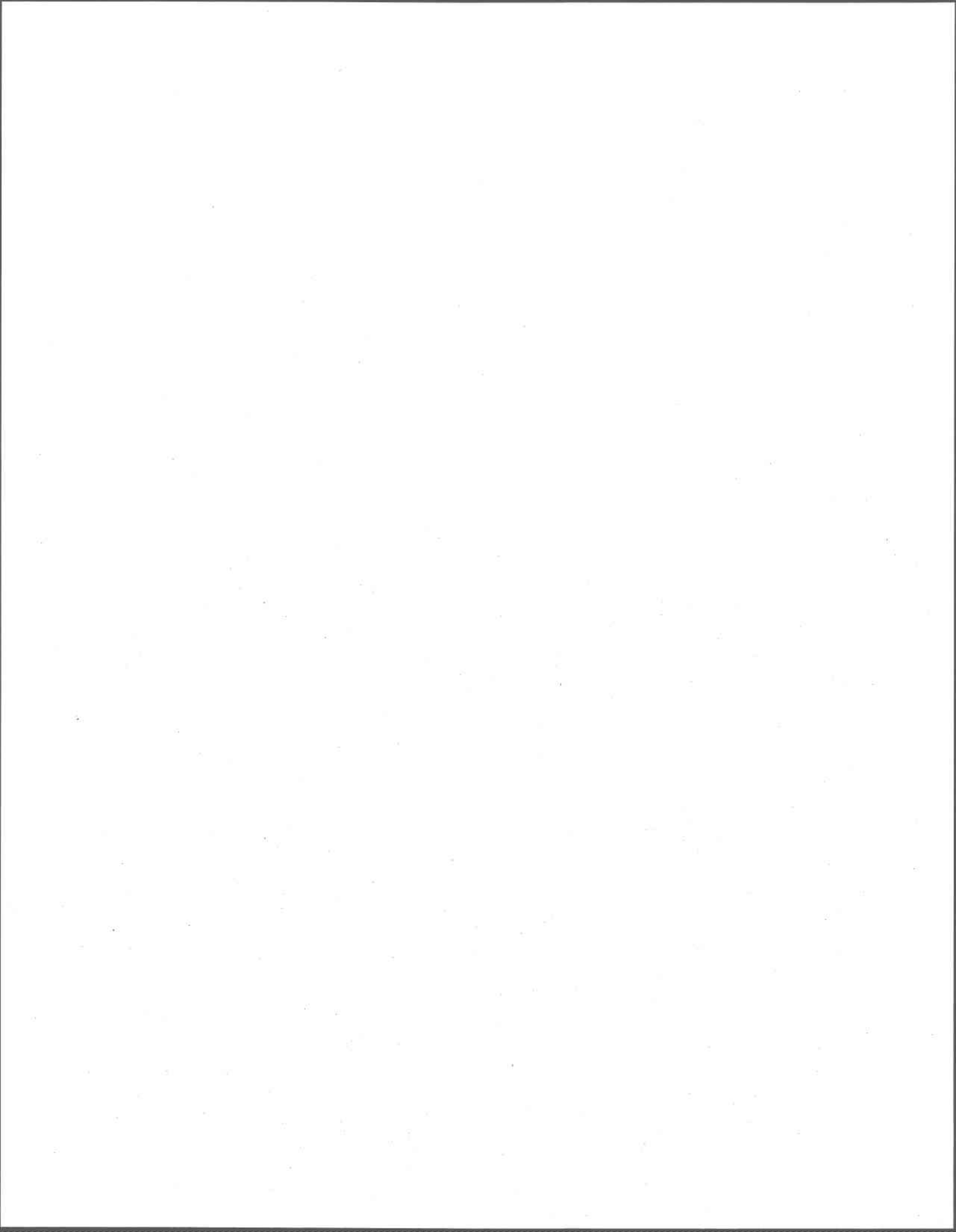
TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES ABBRÉVIATIONS.....	XV
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	1
1.1 DIAGÉNÈSE PRÉCOCE ET IMPORTANCE DES MESURES DANS LES EAUX INTERSTITIELLES	1
1.2 TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX INTERSTITIELLES.....	3
1.2.1 <i>Techniques impliquant des carottes de sédiments</i>	3
1.2.2 <i>Dialyse in situ</i>	3
1.2.3 <i>Techniques impliquant des gels</i>	4
1.3 TECHNIQUES DE MESURE DIRECTE.....	5
1.4 CHOIX D'UNE TECHNIQUE	6
1.5 CHOIX DU FE ET DU MN	6
1.6 OBJECTIFS.....	7
CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE.....	9
2.1 SITES D'ÉCHANTILLONNAGE	9
2.1.1 <i>Lac Tantaré</i>	9
2.1.2 <i>Lac Memphrémagog</i>	10
2.2 ÉCHANTILLONNEURS UTILISÉS	11
2.2.1 <i>Dialyse in situ</i>	11
2.2.2 <i>Échantillonneur DET</i>	13
2.2.2.1 <i>Préparation d'un échantillonneur DET</i>	13
2.2.2.2 <i>Synthèse des gels</i>	14
2.3 TRANSPORT ET INSTALLATION <i>IN SITU</i> DES ÉCHANTILLONNEURS	16
2.4 INSTALLATION DES ÉCHANTILLONNEURS EN MÉSOCOSME AU LABORATOIRE.....	16
2.5 RÉCUPÉRATION DES ÉCHANTILLONNEURS	19
2.6 MESURES DE PH, FE ET MN.....	20
2.7 CARACTÉRISATION DES GELS	20
2.7.1 <i>Pourcentage d'eau</i>	21
2.7.2 <i>Différents types d'eau</i>	21

2.7.3 Coefficient de distribution.....	21
2.7.4 Gonflement des gels.....	22
2.7.5 Spectres infrarouges.....	23
2.7.6 Analyses par résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ¹³ C).....	23
CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	25
3.1 CHOIX DES CONDITIONS DE DIVERSES PROCÉDURES UTILISÉES.....	25
3.1.1 Gonflement des gels et choix du pH de fixation pour Fe et Mn.....	25
3.1.2 Reproductibilité de la coupe des gels.....	26
3.1.3 Choix de la méthode d'extraction de Fe et Mn fixés dans le gel.....	27
3.2 CARACTÉRISTIQUES DES GELS APA ET FYE.....	28
3.2.1 Gonflement des gels.....	28
3.2.2 Nature de l'eau dans les hydrogels.....	29
3.2.3 Groupements fonctionnels dans les gels.....	31
3.3 SOLUBILITÉ DE FE ET MN DANS LES GELS EXPOSÉS À DES SOLUTIONS ARTIFICIELLES.....	32
3.3.1 Temps d'équilibration.....	32
3.3.2 Effet du pH.....	33
3.3.3 Effet de la composition ionique de la solution.....	34
3.3.4 Relativisation de l'importance des mesures de K_a	36
3.4 COMPARAISON DE LA TECHNIQUE DET AVEC LA DIALYSE <i>IN SITU</i>	37
3.4.1 Déploiement <i>in situ</i>	37
3.4.1.1 Caractéristiques des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	38
3.4.1.2 Caractéristiques des microprofils obtenus par la technique DET.....	43
3.4.1.3 Eaux interstitielles: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	44
3.4.1.4 Eau surnageante: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	46
3.4.2 Déploiement en mésocosme.....	49
3.4.2.1 Reproductibilité des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	49
3.4.2.2 Comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	50
3.4.2.3 Eau surnageante: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse <i>in situ</i>	55
3.4.3 Autres comparaisons des techniques d'échantillonnage dans la littérature.....	57
3.4.4 Résumé des évidences d'artéfacts de la technique DET.....	58
CHAPITRE 4: CONCLUSIONS.....	61
RÉFÉRENCES.....	63
ANNEXE.....	69

Liste des Tableaux

Tableau 3.1	Reproductibilité de la coupe des gels	27
Tableau 3.2	Efficacité de deux techniques d'extraction pour la récupération de Fe et Mn fixés dans un gel d'APA	27
Tableau 3.3	Pourcentage d'eau totale et proportion de celle-ci qui est non liée	30
Tableau 3.4	Valeurs moyennes (\pm écart type ; n = 4) du K_d de Fe(II) et Mn(II) en fonction de la concentration nominale des ces métaux à force ionique (10^{-4} M NaNO ₃) et à pH (pH = 5.52 \pm 0.05) constants.	36
Tableau A.1	Caractéristiques principales de la méthode utilisée pour le dosage de Fe et Mn avec l'ICP Vista-AES :	70
Tableau A.2	Caractéristiques principales de la méthode utilisée pour le dosage du Mn avec la GFAAS (Perkin-Elmer SIMAA 6000) :	71
Tableau A.3	Caractéristiques principales de la deuxième méthode utilisée pour le dosage du Fe avec la GFAAS (Varian SpectrAA-300) :	72

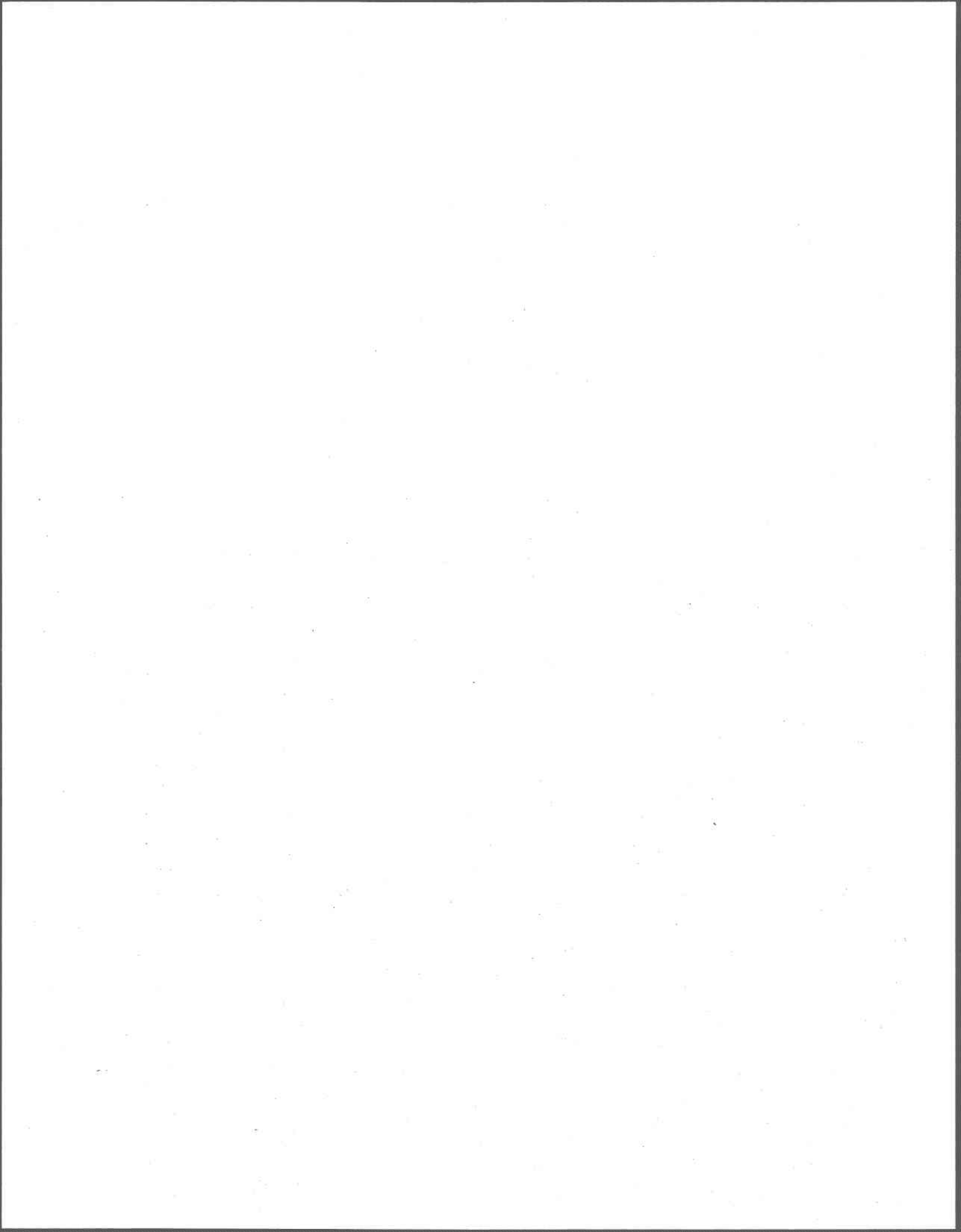


LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Schéma représentant la séquence d'accepteurs d'électrons en fonction de la profondeur dans un sédiment récent : (a) séquence idéalisée dans un système verticalement stratifié (b) réactions d'oxydation de la matière organique correspondantes (Froelich <i>et al.</i> , 1979).....	2
Figure 2.1 : Illustration (a) du lac Tantaré et (b) carte bathymétrique en mètre du bassin ouest où (•) représente la station d'échantillonnage.	10
Figure 2.2 : Illustration du lac Memphrémagog et de (→) la baie Fitch, le lieu d'échantillonnage (Leland <i>et al.</i> , 1994).	11
Figure 2.3 : Photographie (a) d'un dialyseur de 0.5 cm de résolution verticale et (b) d'une boîte étanche pour la mise sous azote des dialyseurs.....	12
Figure 2.4 : Représentations d'un montage DET.....	14
Figure 2.5 : Structure de base d'un gel APA dont le nombre (n) d'unité de saccharide (A) demeure inconnu (Davison <i>et al.</i> , 2000).....	15
Figure 2.6 : Structure d'un gel Fye (Gaudreau, 1997).....	16
Figure 2.7 : Représentation du mésocosme contenant les échantillonneurs installés dans le sédiment du lac Tantaré (a) vu transversalement et (b) vu d'en haut.	18
Figure 3.1: Variation de la masse de pièces de gel en fonction du temps à pH (Δ) 10, (\square) 11 et (O) 12 pour les gels APA (a) et (b) et Fye (c) et (d) (n = 2). Les planches (a) et (c) sont des agrandissements des planches (b) et (d) pour les six premières heures. M_0 et M_t représentent respectivement la masse initiale d'une pièce de gel et sa masse au temps t.	26
Figure 3.2: Équilibre de gonflement (M_G : masse du gel gonflé à équilibre; M_S : masse du gel séché) pour quatre réplicats obtenu pour (\square) le gel APA et (O) le gel Fye à différents pH, à température de la pièce et à force ionique maintenues constantes (0.2 M KCl). La barre d'erreur représente l'écart type (n = 4).....	28
Figure 3.3: Illustration de l'hydrolyse de groupements amides en milieu basique (Tanaka, 1981).....	29
Figure 3.4: Courbes de chauffage obtenues en DSC pour les gels (a) d'APA et (b) de Fye.....	30
Figure 3.5: Variation (a) de $^5\text{Fe(II)}$ et (b) $^5\text{Mn(II)}$ en fonction du temps d'exposition pour les gels (O) d'APA (épaisseur 1.45 ± 0.03 mm) et (\square) Fye (épaisseur 1.51 ± 0.02 mm) dans une solution 10^{-3} M NaCl avec une agitation maintenue constante à 200 rpm. La ligne horizontale pointillée indique la valeur de Fe(II) ou Mn(II) dans la solution à l'équilibre.	33
Figure 3.6: Valeurs moyennes (\pm écart type ; n = 4) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction du pH à force ionique constante (10^{-4} M NaNO_3). Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu\text{M}$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$	34

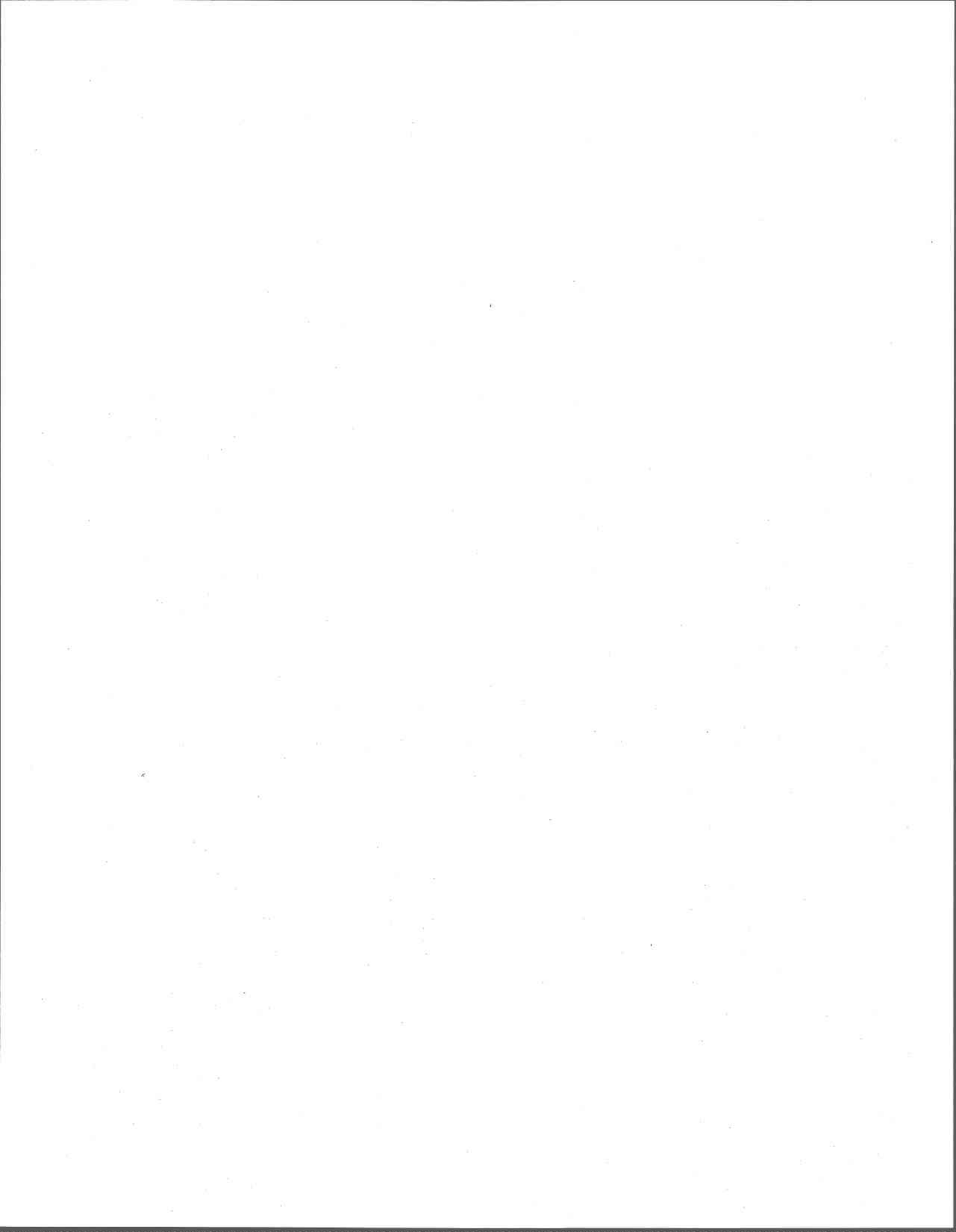
Figure 3.7: Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction de la force ionique à pH constant ($pH = 5.49 \pm 0.06$). Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu M$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$	35
Figure 3.8 : Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction de la nature des cations à force ionique ($10^{-4} M NaNO_3$ ou $Ca(NO_3)_2$) et à pH (5.50 ± 0.05) constants. À titre comparatif, la valeur de K_d de Fe(II) a été déterminée dans une eau artificielle semblable à celle du lac Tantaré. Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu M$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$	35
Figure 3.9 : Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments du bassin ouest du lac Tantaré. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.....	39
Figure 3.10 : Comparaison des profils de concentration de Mn obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Mn obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments du bassin ouest du lac Tantaré. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.....	40
Figure 3.11 : Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments de la baie Fitch du lac Memphrémagog. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.....	41
Figure 3.12 : Comparaison des profils de concentration de Mn obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Mn obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments de la baie Fitch du lac Memphrémagog. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.....	42
Figure 3.13 : Comparaison des concentrations de Fe obtenues au-dessus de l'interface sédiment-eau par la dialyse <i>in situ</i> (△) avec celles obtenues par la technique DET utilisant des gels APA (□) ou Fye (O). Il s'agit de moyennes ($\pm ET$) de trois valeurs, sauf dans le cas où il n'y a pas de barre d'erreur. (a): lac Tantaré et (b,c): lac Memphrémagog.....	47
Figure 3.14 : Comparaison des concentrations de Mn obtenues au-dessus de l'interface sédiment-eau par la dialyse <i>in situ</i> (□) avec celles obtenues par la technique DET utilisant des gels APA (□) ou Fye (O). Il s'agit de moyennes ($\pm ET$) de trois valeurs, sauf dans le cas où il n'y a pas de barre d'erreur. (a,b): lac Tantaré et (c,d): lac Memphrémagog.....	48

Figure 3.15 : Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a ; •, □, Δ) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec des échantillonneurs DET (b,c,d) munis chacun d'un gel APA (□) et d'un gel Fye (•) dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré. Pour faciliter la comparaison, le profil moyen obtenu par dialyse <i>in situ</i> est reproduit (courbe pointillée) dans les panneaux b, c et d. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.	51
Figure 3.16 : Comparaison des profils de [Mn] obtenus par dialyse <i>in situ</i> (a ; •, □, Δ) et des microprofils de [Mn] obtenus avec des échantillonneurs DET (b,c,d) munis chacun d'un gel APA (□) et d'un gel Fye (•) dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré. Pour faciliter la comparaison, le profil moyen obtenu par dialyse <i>in situ</i> est reproduit (courbe en pointillé) dans les panneaux b, c et d. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.	52
Figure 3.17 : Profils de [Fe] obtenus en triplicata, dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré, par dialyse <i>in situ</i> (a) ou par la technique DET en utilisant des gels APA (b) ou Fye (c). La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.	53
Figure 3.18 : Profils de [Mn] obtenus en triplicata, dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré, par dialyse <i>in situ</i> (a) ou par la technique DET en utilisant des gels APA (b) ou Fye (c). La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.	54
Figure 3.19 : Comparaison des valeurs de [Fe] (a et b) et [Mn] (c et d) obtenues pour l'échantillonnage par dialyse <i>in situ</i> (Δ; moyennes ± ET) et par la technique DET comprenant un gel APA (□, ■) ou un gel Fye (o, ●) de l'eau surnageante du mésocosme. Les symboles vides (□ et o) et pleins (■ et ●) correspondent à des périodes d'exposition des échantillonneurs respectives de 2 et 15 jours.	56
Figure A.1 : Spectres infrarouges (a) du gel APA, (b) du gel Fye, (c) de l'acrylamide, (d) de l'AcryAide, (e) du bis-acrylamide et (f) de l'agarose.	73
Figure A.2 : Spectre RMN ¹³ C de (a) l'agarose dans le DMSO deutéré (pic à 39.7 ppm) et de (b) l'AcryAide dans l'eau deutérée dont les pics à 183.1126 ppm et 186.8095 correspondent aux groupements carboxylates dans l'agarose et dans l'AcryAide respectivement.	74
Figure A.3 : Profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré lors de (a) l'installation des échantillonneurs et dans la colonne d'eau de la baie Fitch (lac Memphrémagog), (b) lors de l'installation et (c) lors de la récupération des échantillonneurs.	75



LISTE DES ABBRÉVIATIONS

APA	Gel "Agarose cross-linked PolyAcrylamide"
<i>Chl a</i>	Chlorophylle a
DET	"Diffusive Equilibration in Thin films"
DGT	"Diffusion Gradient in Thin films"
DMSO	Diméthylsulfoxyde hexadeutééré
DSC	"Differential Scanning Calorimetry"
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Fye	Gel nommé d'après le laboratoire Paul MacDonald Fye
GFAAS	Spectroscopie d'absorption atomique avec fournaise au graphite
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique au Plasma
INRS	Institut national de la recherche scientifique
K_d	Coefficient de distribution
mm	Millimètre
M	Molaire
mW	MilliWatt
(m ou w/v)	Masse ou "Weight" par volume
n	Nombre de réplicats
nm	Nanomètre
pH	Potentiel hydrogène
PIXE	"Proton-induced X-ray emission"
ppm	Partie par million
R	Ratio de conformité
RMN ¹³ C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
rpm	Rotation par minute
s	Seconde
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
(v/v)	Volume par volume

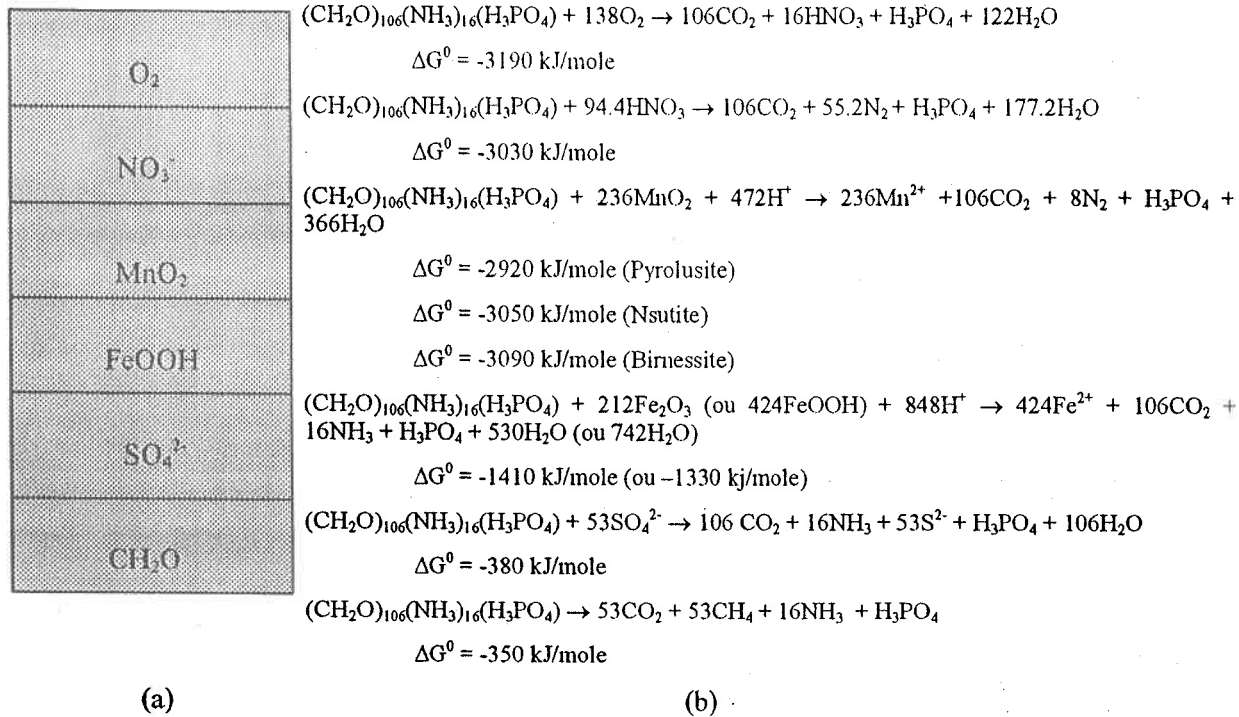


CHAPITRE 1: INTRODUCTION

1.1 Diagenèse précoce et importance des mesures dans les eaux interstitielles

La diagenèse s'applique à tous les changements qui se produisent dans les sédiments pendant et après leur déposition (Berner, 1980); ces changements peuvent être provoqués par des processus biologiques, chimiques ou physiques. Les sédiments d'un lac ne constituent pas un milieu inerte où le matériel qui sédimente ne fait que s'accumuler. Au contraire, une partie importante des particules qui sédimentent dans un lac à partir de la colonne d'eau est constituée de matière organique autochtone et allochtone. La minéralisation de la fraction labile de cette matière organique entraîne plusieurs réactions de diagenèse. L'ordre de succession d'accepteurs d'électrons lors de l'oxydation microbienne de la matière organique selon une zonation verticale dans le sédiment illustré à la figure 1.1 en est un exemple évocateur (Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1980; Santschi *et al.*, 1990).

Quoique le classement thermodynamique des accepteurs d'électrons de la figure 1.1 ne soit pas toujours suivi strictement en nature pour des raisons de cinétique, il est reconnu, du moins en des termes généraux, que les réactions impliquées changent le potentiel rédox et le pH affectant directement (ex. Fe et Mn) ou indirectement (ex. métaux adsorbés à des oxyhydroxydes de Fe et Mn) les concentrations de plusieurs solutés dans l'eau interstitielle. Les réactions chimiques et microbiologiques décrites à la figure 1.1 se produisent normalement en fonction de la profondeur dans un sédiment. Elles peuvent aussi se produire à des profondeurs imprévues dans les sédiments à cause des processus de bioturbation et de bioirrigation des organismes macrobenthiques. En effet, des macroorganismes qui utilisent les sédiments comme habitat ou comme source de nourriture peuvent mélanger les sédiments (bioturbation), ce qui peut transporter des sédiments anoxiques en milieu oxygène et vice-versa. Des macroorganismes (Matisoff, 1995) qui creusent des tubes dans les sédiments anoxiques peuvent aussi pomper de l'eau oxygénée (bioirrigation) dans leurs tubes pour satisfaire leurs besoins d'O₂ ou pour leur alimentation. Ces processus biologiques peuvent aussi affecter les concentrations de solutés dans les eaux interstitielles.



(a)

(b)

Figure 1.1: Schéma représentant la séquence d'accepteurs d'électrons en fonction de la profondeur dans un sédiment récent : (a) séquence idéalisée dans un système verticalement stratifié (b) réactions d'oxydation de la matière organique correspondantes (Froelich *et al.*, 1979).

Les paragraphes précédents illustrent bien qu'il est primordial de connaître les concentrations de solutés dans les eaux interstitielles pour bien comprendre les processus chimiques et biologiques qui ont lieu dans les sédiments. En fait, les concentrations de solutés dans les eaux interstitielles sont souvent des indicateurs sensibles des réactions de diagenèse (Tessier *et al.*, 1994). En effet, dans une colonne sédimentaire, la quantité d'une substance est généralement beaucoup plus petite dans l'eau interstitielle que dans les particules solides. Il s'en suit que de petits changements dans les quantités de cette substance dans les particules solides peuvent générer des changements importants dans les concentrations de cette substance dans l'eau interstitielle (Tessier *et al.*, 1994). Les concentrations de solutés dans les eaux interstitielles peuvent être utilisées pour déduire leurs mécanismes de remobilisation, de solubilité et de fixation. Par ailleurs, leurs gradients de concentration fournissent des informations sur leur transport et leurs flux d'échange entre les sédiments et l'eau surnageante. Dans la section qui suit, on discute brièvement des approches disponibles pour déterminer les concentrations de solutés dans les eaux interstitielles.

1.2 Techniques d'échantillonnage des eaux interstitielles

Les eaux interstitielles peuvent d'abord être échantillonnées pour être ensuite analysées. Dans la présente section, on discute des techniques d'échantillonnages disponibles.

1.2.1 Techniques impliquant des carottes de sédiments

Une carotte de sédiment est prélevée et extrudée pour permettre de la couper à la résolution voulue (habituellement 0.5 à 1cm; Tessier *et al.*, 1994). Cette étape se fait habituellement à l'aide d'une spatule de Téflon et sous atmosphère inerte d'azote. L'eau interstitielle est alors extraite des sections de sédiment soit par pression (Reeburgh, 1967), ou encore, par une centrifugation suivie d'une filtration (Lyons *et al.*, 1979, Elderfield *et al.*, 1981). La faible résolution et le risque d'exposer lors des manipulations la carottes à l'oxygène provoquant des changements rédox dans les échantillons (Lyons *et al.*, 1979), sont les deux désavantages majeurs de ces méthodes. Une variante implique l'emploi de seringues pour soutirer l'eau interstitielle à travers des trous percés dans le tube qui contient la carotte (Morfett *et al.*, 1988). Cette approche expose l'utilisateur à une incertitude supplémentaire sur la profondeur de l'eau interstitielle soutirée.

1.2.2 Dialyse *in situ*

La dialyse *in situ* est une technique utilisée pour échantillonner l'eau interstitielle des sédiments. Depuis son introduction (Hesslein, 1976; Mayer, 1976), cette technique simple a été et demeure encore fréquemment utilisée (Davison *et al.*, 2000).

Le dialyseur comprend souvent une plaque de plexiglas dans laquelle une série de compartiments ont été usinés horizontalement (Tessier *et al.*, 1994). Ceux-ci sont remplis d'eau déminéralisée et une membrane filtrante est alors installée pour les recouvrir. Une seconde plaque de plexiglas, possédant des fenêtres correspondant aux emplacements des compartiments, est alors vissée pour bien maintenir en place toutes les parties du dialyseur. Une dé-oxygénation à l'azote des dialyseurs permet leur utilisation en milieux anoxiques tout en minimisant les problèmes de transformations rédox (Carignan *et al.*, 1994). Une fois que le dialyseur est installé verticalement dans la colonne sédimentaire, les solutés diffusent de l'eau interstitielle vers l'eau déminéralisée des compartiments jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint ce qui prend environ 15 jours (Carignan, 1984). Les échantillons sont ensuite prélevés des compartiments à l'aide de pipettes ou de

seringues. L'utilisation de la dialyse offre plusieurs avantages comparativement aux autres techniques. En effet, la filtration est effectuée *in situ*, cette technique requiert peu d'équipement, elle est simple et robuste et finalement, elle permet d'obtenir plusieurs répliqués (Carignan, 1984; Carignan *et al.*, 1985). Malgré ces avantages, la dialyse *in situ* offre une résolution verticale (≥ 0.5 cm) qui demeure malgré tout inadéquate. Elle ne permet pas toujours de bien cerner les réactions diagenétiques qui se produisent souvent à des échelles de l'ordre du millimètre.

1.2.3 Techniques impliquant des gels

La première technique faisant appel à des gels, appelée DET ("Diffusive Equilibration in Thin films"), a été proposée par Davison *et al.* (1991). Elle a été utilisée pour obtenir des microprofils de concentration d'éléments majeurs tels le Fe, Mn, Ca, Mg et SO_4 dans les sédiments avec une résolution pouvant aller jusqu'au sub-millimètre (Davison *et al.*, 1991; Krom *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1999). Cette technique fait appel à des hydrogels minces de polyacrylamide, d'une épaisseur d'environ 1 mm, placés sur un support; ils sont introduits verticalement dans le sédiment et laissés à équilibrer avec l'eau interstitielle selon le même principe que la dialyse *in situ*. Afin de préserver les microprofils de solutés et minimiser leur relaxation dans l'hydrogel, ils sont soit tranchés rapidement après leur récupération (cas des mesures de Ca, Mg, SO_4) soit fixés chimiquement en les plongeant dans une solution 1 mM NaOH pendant une période de 2 heures (cas des mesures de Fe et Mn). À ce pH élevé, l'oxydation du fer et du manganèse est très rapide et ces deux éléments sont ainsi immobilisés par précipitation à l'intérieur de l'hydrogel. Les concentrations en fer et en manganèse peuvent être alors évaluées selon deux approches. La première consiste à sécher l'hydrogel à 60 °C et à l'analyser directement avec la technique PIXE ("proton-induced X-ray emission", Davison *et al.*, 1991; Davison *et al.*, 1994). La deuxième consiste à couper l'hydrogel à la résolution voulue à l'aide d'une guillotine et à éluer en milieu acide chaque partie dans un volume connu (Shuttleworth *et al.*, 1999; Davison *et al.*, 2000). Les concentrations de Fe et de Mn sont ensuite mesurées par des techniques analytiques telles la spectroscopie d'absorption atomique avec fournaise au graphite (GFAAS) ou la spectrométrie d'émission atomique au Plasma (ICP-AES).

La deuxième technique, appelée DGT ("Diffusion Gradient in Thin films"), a été proposée par Davison et Zhang (1994). Dans un échantillonneur DGT, les solutés diffusent de la solution externe, à travers un gel de diffusion d'épaisseur connue, jusqu'à un piège qui permet de les fixer. Pour les métaux traces, le piège est constitué d'une résine Chelex immobilisée dans un gel.

Lorsqu'un échantillonneur DGT est déployé dans l'eau, un gradient de concentration constant s'établit après quelques minutes (état stationnaire) dans le gel de diffusion qui est mince (environ 1 mm); on peut alors calculer la concentration externe du soluté par la loi de Fick après avoir mesuré la quantité de soluté fixée par l'échantillonneur pendant une période de temps connue. Cette technique n'a été utilisée qu'à quelques reprises pour obtenir des microprofils de métaux traces (Davison *et al.*, 1997; Fones *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 1995), de phosphore (Zhang *et al.*, 1998) et de sulfures (Teasdale *et al.*, 1999) dans les eaux interstitielles de sédiments. Une difficulté majeure de la technique DGT lorsqu'elle est utilisée dans les sédiments est l'absence d'atteinte d'un état stationnaire pour un soluté dans le gel de diffusion si la concentration de soluté près de l'échantillonneur n'est pas maintenue constante. Cette concentration ne peut être maintenue constante que si la vitesse de désorption du soluté à partir des particules de sédiment situées près de l'échantillonneur est plus rapide que la vitesse de diffusion dans le gel. L'absence d'un état stationnaire dans le gel de diffusion ne permet pas de relier la masse de soluté fixée par l'échantillonneur à une concentration externe du soluté.

1.3 Techniques de mesure directe

Des microélectrodes ont été récemment développées pour mesurer des microprofils directement *in situ* ou dans des carottes de sédiments ramenées en surface. Plusieurs microélectrodes ont été développées pour mesurer spécifiquement un soluté; les plus connues sont celles pour mesurer l'O₂ (Glud *et al.*, 2000), les sulfures ($\Sigma S(-II)$; Kuhl et Steuckart, 2000), le CO₂ (Cai et Reimers, 2000), N₂O (Revsbech *et al.*, 1988) et le pH (Cai et Reimers, 2000). De Beer (2000) présente une revue des microélectrodes potentiométriques, mais plusieurs présentent certaines interférences chimiques ou des limites de détection trop élevées pour trouver une application en milieu naturel. Finalement, mentionnons qu'une microélectrode voltamétrique d'amalgame d'or (Au/Hg) a été développée par Brendel et Luther (1995). Cette microélectrode a été utilisée pour déterminer simultanément des microprofils de O₂, $\Sigma S(-II)$, I⁻, Fe(II) et Mn(II) dans des sédiments marins (Luther *et al.*, 1998, 1999, 2001). Cependant, cette approche demande encore des développements et n'est pas à la portée de tous à cause de sa complexité.

1.4 Choix d'une technique

Le développement de techniques d'échantillonnage ou de mesures à haute résolution spatiale et leur application aux eaux interstitielles, quoique limitée, a influencé notre compréhension des interactions eaux interstitielles-sédiments. On réalise de plus en plus que les gradients de concentration dans les eaux interstitielles sont définis souvent sur des profondeurs de millimètres (Davison *et al.*, 1997; Glud *et al.*, 2000; Luther *et al.*, 1998). Ces gradients ne peuvent être perçus par des techniques qui possèdent une faible résolution spatiale (ex. dialyse *in situ*, sectionnement de carottes de sédiments). Il est évident qu'on doit encourager le développement de méthodes qui permettent une résolution spatiale meilleure que la définition des gradients de concentrations. L'utilisation de ces techniques amènera une meilleure compréhension des processus diagénétiques et une meilleure évaluation des flux diffusifs de solutés.

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons à la technique DET. En principe, cette technique est simple. Cependant, à notre avis, ses performances n'ont pas été évaluées à fond. En particulier, des travaux effectués récemment à l'INRS-ETE ont montré que les gels de polyacrylamide ne sont pas inertes. Il y a donc lieu de déterminer si les concentrations de solutés peuvent être déterminées exactement par cette technique dans des eaux interstitielles.

1.5 Choix du Fe et du Mn

Le fer et le manganèse sont des métaux de transition qui occupent des positions adjacentes dans le tableau périodique. Ils partagent plusieurs caractéristiques : i) ils sont abondants dans la croûte terrestre; ii) chacun est un micronutriment; iii) ils ont un cycle rédox semblable; iv) on soupçonne qu'ils sont aussi impliqués tous les deux dans le cycle d'éléments traces par des phénomènes de complexation de surface (Morel et Hering, 1993).

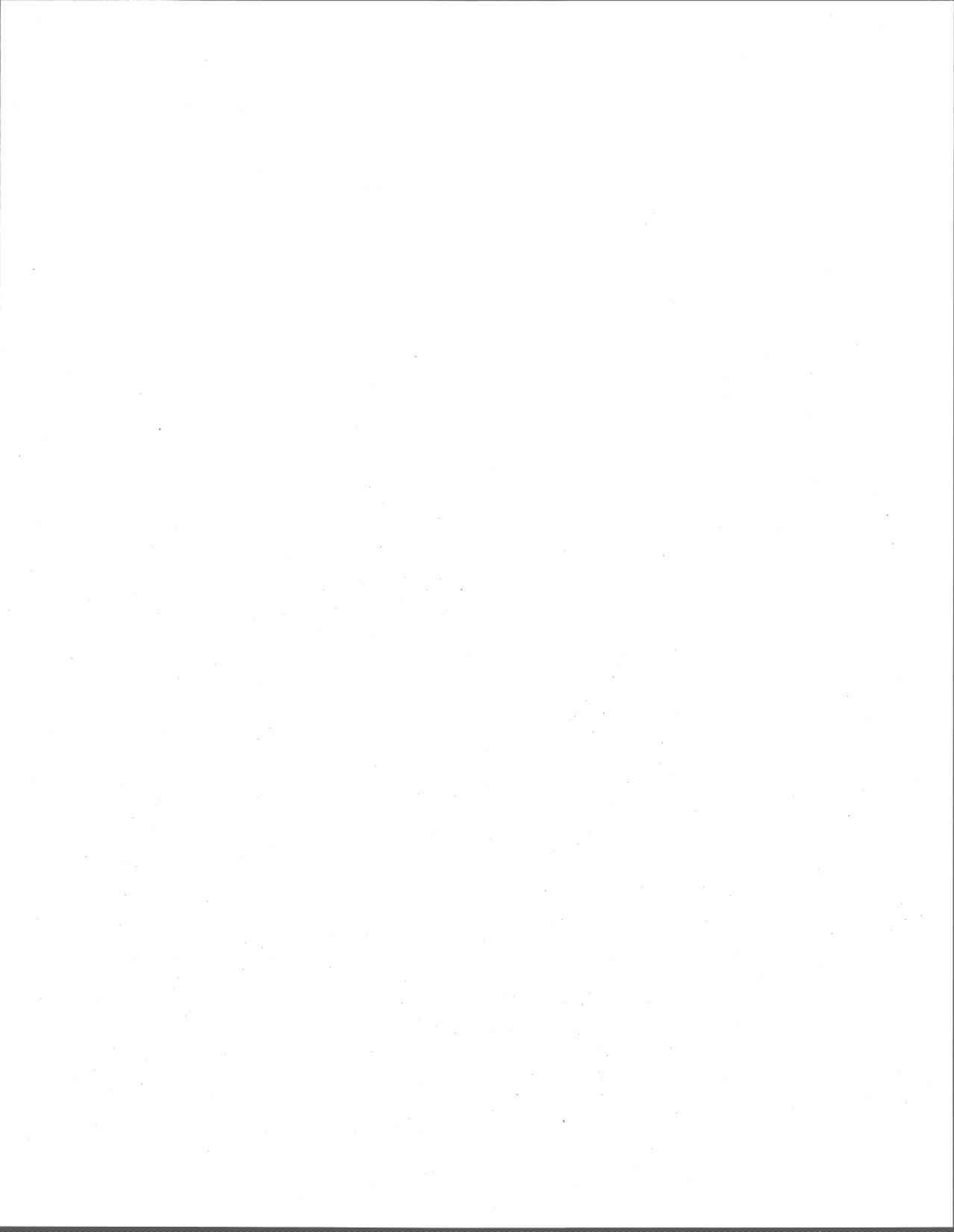
Le fer et le manganèse sont stables en présence d'O₂ dans leur état d'oxydation le plus élevé (Fe(III), Mn(III)/Mn(IV)) et sont présents dans les sédiments oxydés sous forme d'oxyhydroxydes peu solubles (Davison, 1993); ils peuvent adsorber des composés organiques, des nutriments et d'autres éléments traces (Stumm et Morgan, 1996). Lorsque les conditions deviennent anoxiques, ces oxydes sont réduits en Fe(II) et Mn(II) qui sont solubles et mobiles dans la colonne sédimentaire; les substances adsorbées peuvent être remobilisées dans les eaux interstitielles lorsque ces oxyhydroxydes se dissolvent. Une partie des formes solubles de Fe(II) et Mn(II)

migrent vers le haut de la colonne sédimentaire où elles sont réoxydées dans les couches sédimentaires où l'oxygène est présent. Une partie du Fe bivalent peut aussi réagir avec les sulfures pour former des monosulfures de Fe dans la zone sédimentaire où le potentiel redox est suffisamment bas pour qu'il y ait réduction des sulfates. Les monosulfures de Fe peuvent, à leur tour, réagir avec des métaux traces dissous dans les eaux interstitielles (Belzile et Tessier, 1989). Si on considère la littérature abondante concernant l'adsorption de plusieurs éléments ou composés sur les oxyhydroxides de Fe et Mn (ex. Dzombak et Morel, 1990), on s'attend à ce que les cycles redox de Fe et Mn influencent la distribution de beaucoup d'autres composés. Quelques travaux ont d'ailleurs montré l'influence du cycle redox de Fe et Mn sur Co, Ni et Cr (III) dans la colonne d'eau de lacs devenant anoxiques de façon saisonnière (Balistrieri *et al.*, 1992; Johnson *et al.*, 1992).

Nous avons choisi d'étudier le Fe et le Mn à cause du rôle potentiellement important qu'ils peuvent jouer dans le cycle de plusieurs éléments dans les sédiments.

1.6 Objectifs

L'objectif de cette recherche vise à valider la technique DET pour la mesure de microprofils de Fe et Mn dans les sédiments de lacs du Bouclier Canadien et des Basses-Terres du St-Laurent. Elle implique : i) des travaux de terrain et de laboratoire grâce auxquels les mesures de microprofils par la technique DET sont comparées aux profils de ces solutés obtenus par la dialyse *in situ*; ii) des travaux de laboratoire pour mieux caractériser ces gels et pour déterminer jusqu'à quel point ils sont inertes et mesurent fidèlement les concentrations de Fe et Mn dissous.



CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE

Il est à noter que l'eau ultrapure ($\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) a été utilisée tout au cours des manipulations. Le matériel employé était soumis à un lavage minutieux à l'acide nitrique (HNO_3 10-15 % (v/v)) ou à l'acide chlorhydrique (HCl 10-15 % (v/v)) si nécessaire, suivi de rinçages abondants à l'eau ultrapure. Les acides employés pour les lavages étaient de type grade métaux traces (Fisher) et ceux utilisés lors du traitement et de la conservation des échantillons étaient de type grade ultra pur (SeaStar). Tous les échantillons recueillis lors de cette recherche étaient conservés dans une chambre froide à 4°C et à la noirceur avant leur analyse.

2.1 Sites d'échantillonnage

Les lacs Tantaré et Memphrémagog, qui ont des compositions chimiques différentes, ont été sélectionnés pour y déployer dans les sédiments des échantillonneurs DET. Pour fin de validation de la technique DET, des dialyseurs ont aussi été déployés aux mêmes sites. Les deux prochaines sections feront la description plus approfondie de ces deux sites d'échantillonnage.

2.1.1 Lac Tantaré

Le lac Tantaré ($47^{\circ}04'\text{N}$, $71^{\circ}32'\text{O}$), situé dans la réserve écologique de Tantaré (constituée en 1978) à 40 km au nord-ouest de la ville de Québec, est un petit lac de 1.1 km^2 localisé à une altitude de 450 m. Il est composé de quatre bassins (figure 2.1) et il est un lac représentatif des basses Laurentides de la région de Québec (Ministère de l'environnement du Québec, 1992). Il s'agit d'un lac oligotrophe ($\text{Chl } a$ 0.2-0.9 nM) acide (pH 5.3-5.6), dont le bassin versant est situé à la limite sud du plateau précambrien des Laurentides (Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000). C'est un lac dimictique et sa faible force ionique, estimée à $1.65 \times 10^{-4} \text{ M}$, s'explique par la géologie de son bassin versant qui est majoritairement composé de roches cristallines massives peu altérables (anorthorites, granites, gneiss). Ceci est caractéristique des régions du Bouclier Canadien. Le déploiement des échantillonneurs, s'est fait dans la station la plus profonde du bassin ouest (figure 2.1).

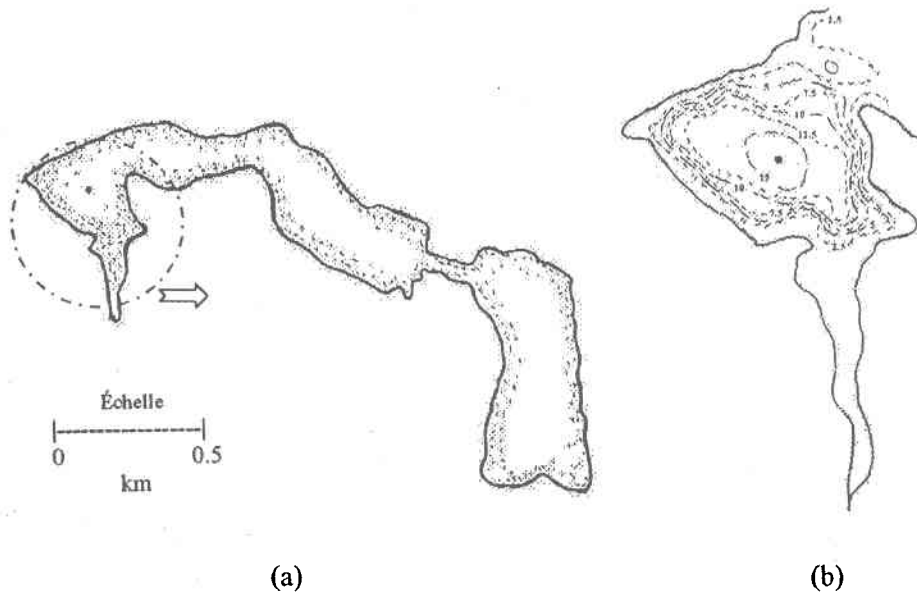


Figure 2.1 : Illustration (a) du lac Tantaré et (b) carte bathymétrique en mètre du bassin ouest où (•) représente la station d'échantillonnage.

2.1.2 Lac Memphrémagog

Le lac Memphrémagog ($45^{\circ}05'N$, $72^{\circ}13'O$), situé dans les Cantons-de-l'Est à 15 km au sud de Magog, d'une superficie de 95.3 km^2 et d'une profondeur maximale de 107 m, chevauche l'Estrie et le nord de l'état du Vermont. D'une longueur de 44 km, il se situe dans la zone géologique des Basses-Terres du St-Laurent ce qui lui confère une force ionique ($\approx 1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$) plus élevée que celle du lac Tantaré. Nous avons choisi la baie Fitch, située dans la partie est du lac Memphrémagog (figure 2.2), pour déployer les échantillonneurs à une profondeur d'environ 14 m (profondeur maximale de la baie). Le bassin d'écoulement de la baie est peu développé et seuls quelques petits ruisseaux l'alimentent tels le Fitch et le Bunker (Ministère de l'énergie et des ressources, 1980). Cette baie, tout comme le lac en général, attire pendant la période estivale un nombre considérable de touristes. L'activité anthropique n'est donc pas négligeable dans cette région.

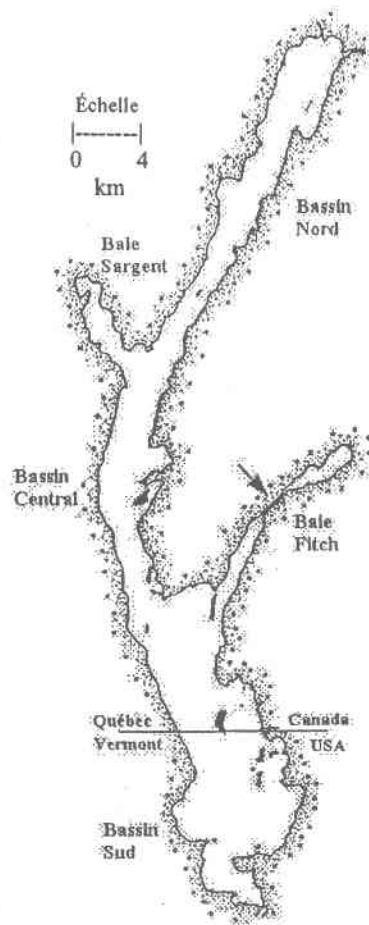


Figure 2.2 : Illustration du lac Memphrémagog et de (→) la baie Fitch, le lieu d'échantillonnage (Leland *et al.*, 1994).

2.2 Échantillonneurs utilisés

La dialyse *in situ* et la DET sont les deux techniques utilisées pour échantillonner l'eau interstitielle des sédiments. Les prochaines sections détailleront la préparation des échantillonneurs.

2.2.1 Dialyse *in situ*

Les dialyseurs *in situ* que nous avons utilisés possèdent une résolution verticale de 0.5 cm tel qu'illustrée à la figure 2.3a. Ils sont composés d'une plaque principale de Plexiglas (5 x 19 x 1 cm) dans laquelle 32 compartiments (volume 0.8 mL) ont été usinés horizontalement. Une fois les

compartiments remplis d'eau ultrapure, une membrane filtrante de type Gelman HT-200 en polysulfone ($0.2 \mu\text{m}$ de grosseur nominale de pores; $0.14 \pm 0.01 \text{ mm}$ d'épaisseur) est déposée pour les recouvrir et les isoler. Une seconde plaque en Plexiglas, cette fois-ci d'une épaisseur de 2 mm, qui possède des fenêtres correspondant aux compartiments, est alors déposée et fixée à l'aide de vis en acier inoxydable pour compléter l'assemblage.

Pour éviter les sources potentielles de contamination, les échantillonneurs ont été minutieusement lavés avant leur utilisation. Toutes les pièces de Plexiglas ont suivi le même lavage : une semaine dans l'acide oxalique 0.01 M (grade ACS, Sigma), une seconde semaine dans l'acide nitrique 10-15 % (v/v) et une semaine dans l'eau ultrapure. De plus, avant leur utilisation, ces pièces ont à nouveau été abondamment rincées à l'eau ultrapure. Pour ce qui était des membranes filtrantes utilisées, elles ont été rincées plusieurs fois à l'eau ultrapure et conservées dans celle-ci pendant au moins une semaine avant leur installation.

Avant d'effectuer le montage des dialyseurs, toutes les parties en Plexiglas ont été préalablement mises sous azote pendant trois semaines dans des boîtes étanches (figure 2.3b) en effectuant deux changements d'azote par jour les deux premiers jours suivis d'un changement d'azote chaque jour suivant. Une fois le montage des dialyseurs complété, la mise sous azote s'est poursuivie pendant une semaine avant le déploiement en milieu naturel. Une petite quantité d'eau ultrapure était mise au fond de la boîte lors de cette dernière étape pour garder un taux d'humidité de $\sim 100 \%$ et éviter l'évaporation de l'eau des compartiments des dialyseurs.



(a)

(b)

Figure 2.3 : Photographie (a) d'un dialyseur de 0.5 cm de résolution verticale et (b) d'une boîte étanche pour la mise sous azote des dialyseurs.

2.2.2 Échantillonneur DET

2.2.2.1 Préparation d'un échantillonneur DET

Chaque échantillonneur DET que nous avons utilisé lors de notre campagne d'échantillonnage, était composé de trois plaques de Plexiglas tel qu'illustré à la figure 2.4. La plaque centrale dont les dimensions sont les suivantes : 5 x 17 x 0.2 cm jouait le rôle de support principal. Deux bandes de gel mince de 2.5 x 12 x 0.1 cm, préalablement insérées entre deux membranes filtrantes en nitrate de cellulose (0.45 μ M de pores; Whatmann), ont été déposées d'un côté et de l'autre du support principal. Deux autres plaques de Plexiglas de 5 x 15 x 0.2 cm recouvraient alors les deux pièces de gel et étaient vissées au support principal à l'aide de vis en acier inoxydable. Chacune de ces dernières plaques possédait une fenêtre de 1 x 10 cm permettant l'exposition des deux gels à la solution externe. Deux gels ont été synthétisés pour en comparer l'efficacité dans les échantillonneurs DET, soit le gel APA ("Agarose cross-linked PolyAcrylamide"; Zhang et Davison, 1999), et le gel Fye (nommé d'après le laboratoire Paul MacDonald Fye; Twiss et Moffet, 2002). Le gel APA est celui qui est le plus couramment utilisé dans les échantillonneurs DET. Il requiert un dérivé d'agarose comme agent liant ou "cross linker" lors de sa préparation (Davison *et al.*, 1994; Krom *et al.*, 1994; Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000), alors que le gel Fye nécessite le bis-acrylamide comme agent liant (Davison *et al.*, 2000). La section 2.2.2.2 décrit en détail la façon dont nous avons fabriqué les deux gels. Pour chacun des échantillonneurs DET, nous avons utilisé un gel APA et un gel Fye installés d'un côté et de l'autre de l'échantillonneur.

Les étapes de lavage, de rinçage ainsi que celles de mise sous azote pour minimiser la présence d'oxygène dans le Plexiglas qui ont été appliquées ici sont les mêmes que celles décrites dans la section 2.2.1. La seule différence réside dans le traitement accordé aux membranes filtrantes de nitrocellulose. Celles-ci étaient lavées à l'aide d'une solution acide (HNO_3 1 % (v/v) pendant 24 heures) et rincées plusieurs fois à l'aide de l'eau ultrapure jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

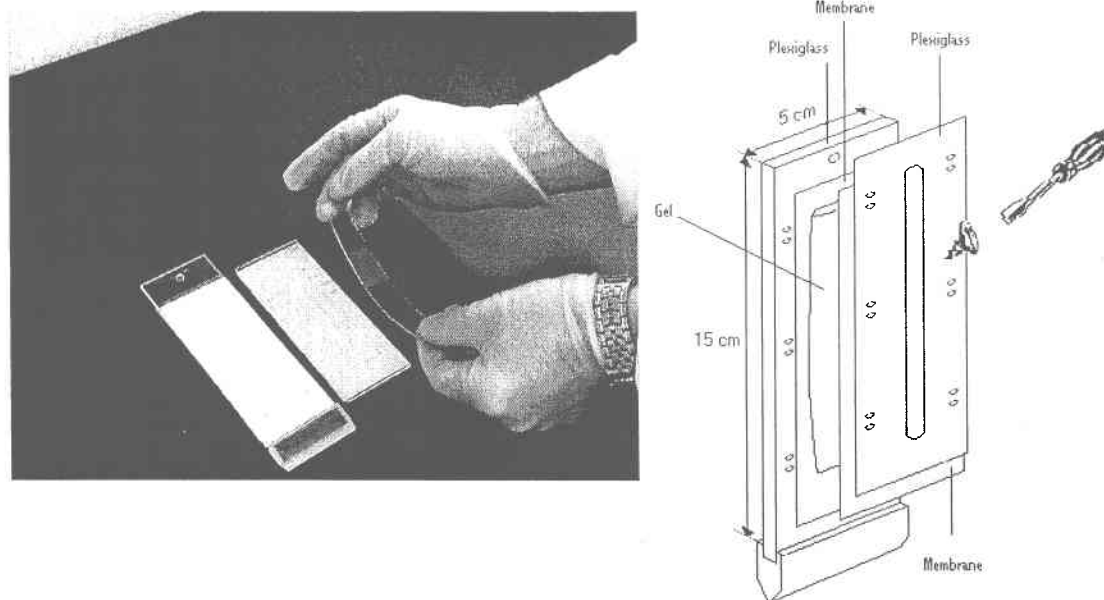


Figure 2.4 : Représentations d'un montage DET

2.2.2.2 Synthèse des gels

Le principe de fabrication des deux gels repose sur une réaction de polymérisation qualifiée de "crosslinking copolymerisation" (Brøndsted et Kopeček, 1992; Tanaka, 1981). Cette polymérisation se fait habituellement en présence d'un solvant dans lequel le monomère et l'agent liant sont préalablement solubilisés. L'ajout d'un initiateur, normalement un réactif possédant un radical libre, amorce la polymérisation.

Différentes solutions de base étaient préalablement préparées et utilisées pour la synthèse des hydrogels : 1) une solution comprenant 15 % (w/v) d'acrylamide (EM Science/BDH Inc; Omnipur) et 0.3 % (w/v) d'AcrylAide (DGT Research, Lancaster UK); 2) une solution composée de 23.8 % (w/v) d'acrylamide (EM Science/BDH Inc; Omnipur) et 1.36 % (w/v) de bis-acrylamide (Fisher, electrophoresis grade); 3) une solution fraîche de persulfate d'ammonium (Sigma, grade ACS) 10 % (w/v), l'initiateur; 4) le catalyseur TEMED (N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine; Sigma, >99 %). Les solutions de gels étaient préparées de la façon suivante dans un contenant de Téflon propre :

- APA : 24.75 mL de la solution 1 dégazée pendant 15 minutes était mélangés avec 175 μ L de la solution 3 et 62.5 μ L de la solution 4.

- Fye : 18 mL de la solution 2 additionnés de 11.7 mL d'eau ultrapure étaient dégazés pendant 15 minutes; étaient alors ajoutés 0.3 mL de la solution 3 et 62.5 μ L de la solution 4.

Les solutions de gels étaient agitées doucement pour éviter la formation de bulles (< 10 minutes) et versées entre deux plaques de verre séparées par un séparateur qui contrôlait l'épaisseur du gel. Quarante minutes étaient nécessaires pour permettre la polymérisation complète du gel Fye à température ambiante alors qu'un chauffage à 40 °C pendant 45 à 60 minutes était nécessaire dans le cas du gel APA. Les gels étaient rincés après leur démoulage pour permettre d'éliminer les produits qui n'auraient pas réagi. Ils étaient entreposés à température de la pièce dans l'eau ultrapure. La composition des gels est habituellement exprimée en termes de pourcentages de monomère (% M) et d'agent liant (% C). Les deux gels utilisés ont des compositions respectives de 15 % M, 0.3 % C (APA) et 14.3 % M, 0.8 % C (Fye).

L'évaluation de l'épaisseur des gels se faisait à l'aide de la microscopie optique (Leica Wild M10 binocular) après avoir inséré le gel entre deux lamelles de verre. Les figures 2.5 et 2.6 illustrent la structure des deux gels synthétisés.

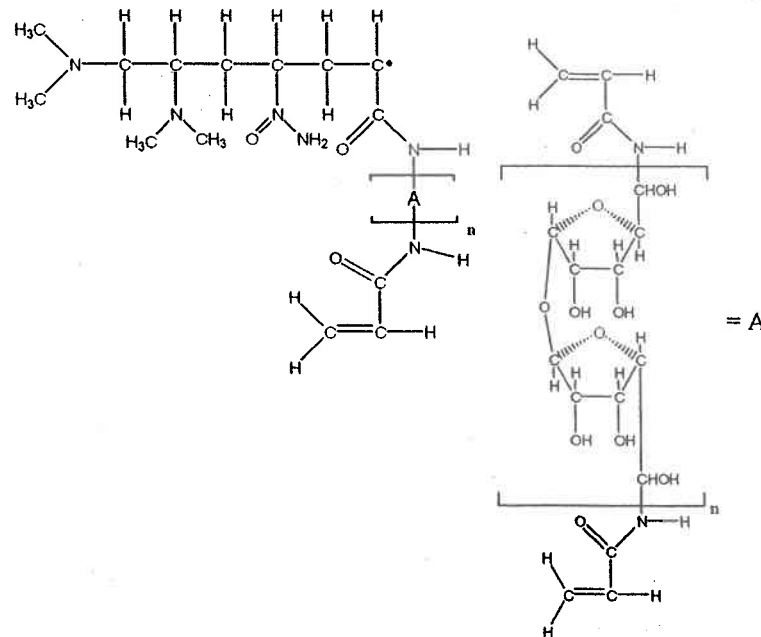


Figure 2.5 : Structure de base d'un gel APA dont le nombre (n) d'unité de saccharide (A) demeure inconnu (Davison *et al.*, 2000).

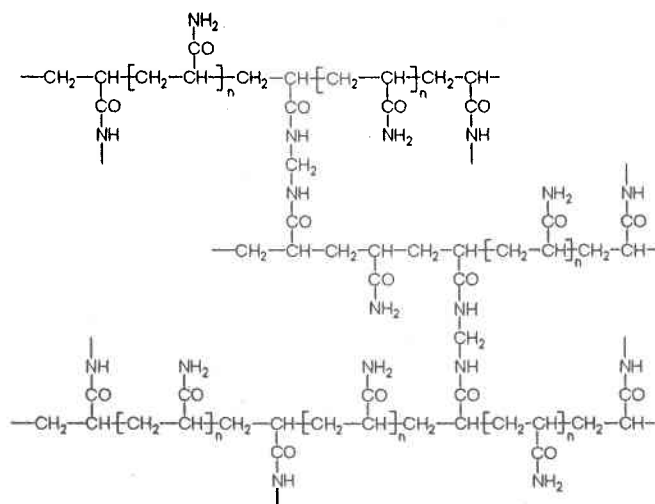


Figure 2.6 : Structure d'un gel Fye (Gaudreau, 1997).

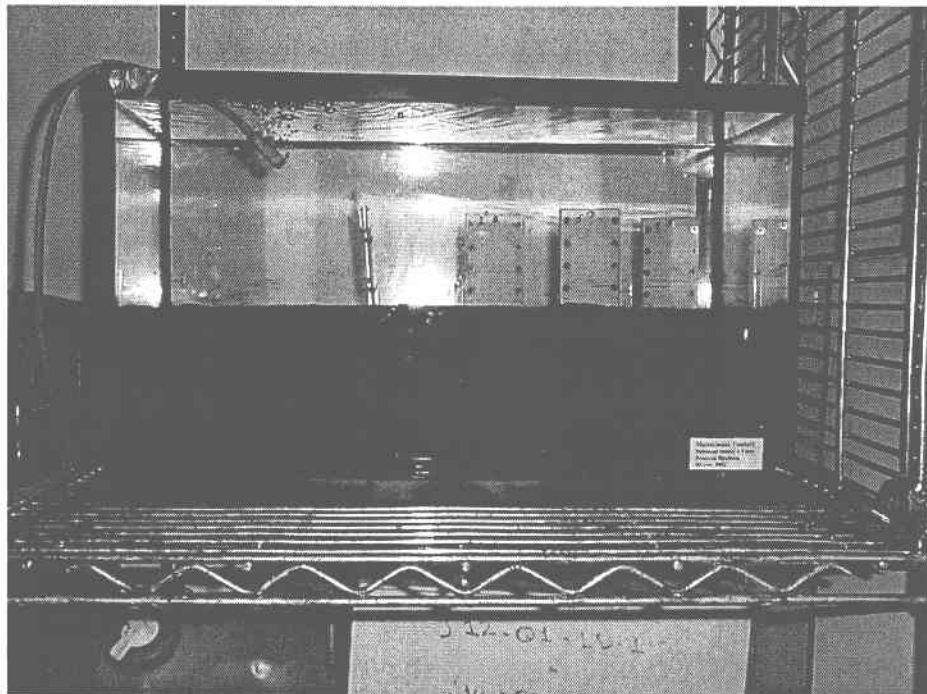
2.3 Transport et installation *in situ* des échantillonneurs

Les dialyseurs et les échantillonneurs DET étaient conservés sous azote dans les boîtes étanches (figure 2.3b) lors du transport jusqu'au lac. Ils n'ont été donnés aux plongeurs qu'au moment de les insérer verticalement dans les sédiments. De cette façon, leur contact avec l'oxygène était limité à quelques secondes. À chaque site, les plongeurs ont installé trois échantillonneurs DET (chacun comprenant un gel APA et un gel Fye) et trois dialyseurs; ces opérations ont eu lieu le 8 août 2001 pour le lac Tantaré et le 20 septembre 2001 pour le lac Memphrémagog. Les échantillonneurs DET et les dialyseurs ont été laissés en place pour équilibration pendant 19 jours.

2.4 Installation des échantillonneurs en mésocosme au laboratoire

Une analyse préliminaire de nos résultats suite au déploiement *in situ* des échantillonneurs dans les lacs Tantaré et Memphrémagog nous a montré que l'hétérogénéité des sédiments dans les lacs rend difficile une comparaison sans ambiguïté des concentrations de Fe et Mn obtenues avec différents échantillonneurs. Nous avons donc voulu effectuer cette comparaison également au laboratoire dans un sédiment homogène. À cette fin, nous avons recueilli environ 40 litres de sédiment du lac Tantaré qui ont été tamisés (tamis de 1 mm), homogénéisés et placés dans un aquarium de verre (48 x 28 x 26 cm). Le sédiment, d'une épaisseur d'environ 16 cm a été

recouvert d'eau du lac Tantaré (hauteur de 17 cm; eau prélevée au même site que le sédiment) et laissé en place un mois à 10 °C avant d'y installer les différents échantillonneurs. Pendant cette période, l'eau surnageante a été maintenue oxygénée constamment par barbotage d'air et changée à toutes les deux semaines pour minimiser ses modifications de composition chimique, notamment les changements de concentrations de sulfates qui diffusent vers les sédiments. Une pellicule de plastique était placée sur l'aquarium pour minimiser l'évaporation de l'eau et son pH était mesuré quotidiennement et réajusté au besoin à 5.47 (pH à l'interface sédiment-eau dans le bassin ouest du lac Tantaré) avec H₂SO₄ (grade métaux traces, Fisher) ou NaOH (grade ACS, Anachemia). Après cette période d'attente, trois dialyseurs et un échantillonneur DET comprenant un gel APA et un gel Fye ont été insérés dans les sédiments de l'aquarium et laissés à équilibrer pendant 15 jours. Deux jours avant la récolte de ces échantillonneurs, trois autres échantillonneurs DET, chacun comprenant un gel APA et un gel Fye ont été insérés dans les mêmes sédiments et laissés à équilibrer 48 heures. La figure 2.7 montre le déploiement des échantillonneurs dans l'aquarium. On notera que le sédiment utilisé pour cette expérience a été prélevé, pour des raisons de logistique (difficultés de se rendre en hiver au bassin ouest du lac Tantaré), en eau peu profonde dans le bassin est du lac Tantaré.



(a)



(b)

Figure 2.7 : Représentation du mésocosme contenant les échantillonneurs installés dans le sédiment du lac Tantaré (a) vu transversalement et (b) vu d'en haut.

2.5 Récupération des échantillonneurs

La période d'équilibration terminée, les échantillonneurs ont été récupérés. Les dialyseurs ont été échantillonnés de la façon suivante : l'échantillon (≈ 0.8 mL) de chaque cellule était prélevé en perforant la membrane à l'aide d'une pipette (VWRbrand) dont l'embout était propre et il était inséré dans une bouteille propre de 4 mL en HDPE (high-density polyethylene) préalablement acidifiée (8 μ L de HNO_3 2M; grade Ultra-Pur SeaStar; pH final < 2). Pour leur part, les échantillonneurs DET étaient plongés rapidement dans des bouteilles de 1 L à large col contenant une solution basique (1 mM NaOH; grade ACS; pH = 11) immédiatement après leur récupération que ce soit sur le terrain ou au laboratoire. Ils étaient maintenus dans cette solution basique pendant environ 5 heures et cette solution était remplacée par de l'eau ultrapure pour un deuxième trempage d'une durée équivalente au premier. Par la suite, quelques centimètres d'eau étaient laissés dans le fond de chaque bouteille contenant les échantillonneurs pour éviter leur assèchement et ils étaient conservés dans une chambre froide à 4 °C avant la coupe.

Des profils de température et d'oxygène dissous ont aussi été mesurés dans la colonne d'eau ("dissolved oxygen meter YSI model 50") lors des visites sur le terrain. Ces mesures ont été faites lors du déploiement des échantillonneurs pour les deux lacs et lors de la récupération dans le cas du lac Memphrémagog uniquement.

Les gels APA et les gels Fye, où le Fe et le Mn étaient fixés, étaient coupés à la résolution voulue (1 ou 2 mm) à l'aide d'une guillotine (modèle Mitutoyo, précision ± 0.01 mm). Les lames utilisées (Leica, Nussloch Ger.) dont les pointes sont recouvertes de Téflon, ont été préalablement lavées avec HNO_3 1 % (v/v) et entreposées dans de l'eau ultrapure. Avant leur utilisation, elles étaient séchées sous une hotte à flux laminaire (Microzone Corp., Modèle V6-MW-99-C30). Les tranches de gel ont été insérées dans des tubes eppendorfs propres en PE (Fisher; capacité 0.4 mL) et les solutés en ont été extraits à l'aide de HNO_3 2M (200 μ L/tranche; Davison *et al.*, 2000).

Les concentrations de Fe(II) ou de Mn(II) dans les tranches de gel ($^{\circ}\text{C}$) étaient calculées de la façon suivante :

$$^{\circ}\text{C} = \text{C} \cdot \frac{(^{\circ}\text{V} + ^{\text{s}}\text{V} \cdot \% \text{ eau dans le gel})}{(^{\text{s}}\text{V} \cdot \% \text{ eau dans le gel})} \quad (2.1)$$

où $^{\circ}\text{V}$ est le volume ajouté pour l'éluat; $^{\text{s}}\text{V}$ est le volume de la pièce de gel; et $^{\circ}\text{C}$ est la concentration de Fe ou de Mn mesurée dans l'éluat.

Avant d'adopter cette procédure, qui n'implique pas la pesée des tranches de gel, nous avons déterminé par pesée la reproductibilité de la coupe. De plus, nous avons comparé l'efficacité de l'éluion avec HNO_3 2M à température de la pièce avec celle d'une solution de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04M dans l'acide acétique 25 % à 96 °C pendant 6 heures (Fortin *et al.*, 1993).

2.6 Mesures de pH, Fe et Mn

La mesure du pH, lors des expériences réalisées au laboratoire, était effectuée à l'aide d'un pH-mètre (pHM220, Radiometer) avec microélectrode combinée (VWR). Sur le terrain, un pH-mètre portatif (HI 9025, Hanna Instruments) était employé. L'étalonnage se faisait à l'aide des tampons : 3.00, 4.00, 7.00, 9.00, 10.00 et 12.45 (VWR).

Les concentrations totales de fer et de manganèse dissous dans les échantillons d'eau des dialyseurs ou d'éluats de gel ont été déterminées simultanément, lorsque possible, à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique au Plasma (ICP Vista-AES Varian) avec échantillonneur automatique (SPS 5); les principales caractéristiques de cette méthode sont données en annexe dans le tableau A.1. Pour les concentrations faibles, la spectroscopie d'absorption atomique avec fournaise au graphite (GFAAS; Perkin-Elmer SIMAA 6000; correcteur de bruit de fond à effet Zeeman; échantillonneur automatique AS-72 ou Varian SpectrAA-300) devenait nécessaire en raison des faibles volumes; les caractéristiques du dosage de Fe et de Mn sont données en annexe dans les tableaux A.2 et A.3. Des blancs de méthode, des contrôles externes et des ajouts dosés étaient régulièrement incorporés dans la séquence d'analyse pour s'assurer des bonnes mesures de concentration tel que recommandé par le ministère de l'Environnement et de la Faune (1996). De plus, des échantillons certifiées (1640 ou 1643d de l'Institut National des Standards et de la Technologie; SLRS du Conseil National de la Recherche du Canada) ou des échantillons d'études interlaboratoires (Laboratoire National des Tests Environnementaux) étaient utilisés pour s'assurer de l'exactitude des analyses.

2.7 Caractérisation des gels

Nous avons effectué des mesures et des expériences pour caractériser les gels APA et Fye; elles sont décrites dans les sections suivantes.

2.7.1 Pourcentage d'eau

Les pourcentages d'eau des gels utilisés ont été évalués sur plusieurs échantillons de gels suivant deux techniques de séchage : soit à l'étuve (Hotpack) à 55 °C ou par lyophilisation (Lyophilisateur FTS) pendant au moins 3 jours dans les deux cas.

2.7.2 Différents types d'eau

L'analyse thermique des gels APA et Fye s'est faite à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer (DSC 7) étalonné à l'aide de l'indium utilisé en double étalon pour la température et l'enthalpie. Une masse de 10.0 à 18.0 ± 0.1 mg de gel, préalablement insérée dans une capsule d'aluminium scellée, était rapidement introduite dans l'appareil. L'échantillon était d'abord refroidi à -50 °C avec un système réfrigéré à l'hydrogène liquide et réchauffé graduellement jusqu'à 30 °C à une vitesse de 5 °C min⁻¹. Une capsule vide en aluminium servait de référence. De cette façon, un pic de fusion d'eau était obtenu pour chaque gel aux environ de 0 °C et l'intégration de l'aire sous la courbe nous donnait l'enthalpie associée à l'eau congelable du gel. En connaissant l'enthalpie molaire de fusion de l'eau qui est de 6.008 KJmol⁻¹ (AIP, 1972), on pouvait de cette façon, trouver le nombre de mole d'eau congelable et comparer cette quantité à l'eau totale obtenue par séchage (voir section 2.7.1).

2.7.3 Coefficient de distribution

La distribution de Fe(II) ou Mn(II) entre une solution d'exposition et l'eau d'un gel s'exprime par le coefficient de distribution (K_d) :

$$K_d = \frac{{}^sC}{{}^eC} \quad (2.2)$$

où sC et eC sont les concentrations de Fe ou Mn respectivement dans l'eau totale du gel et dans la solution externe. Pour déterminer K_d , une pièce de gel (habituellement une rondelle de 1,5 cm de diamètre) était coupée à l'aide d'un emporte-pièce de plexiglas et placée dans des contenants propres de polypropylène contenant 200 mL d'une solution de Fe(II) et/ou Mn(II) de pH et de force ionique connus. L'agitation était maintenue constante à 200 rpm à l'aide d'une plaque agitatrice (Orbit Shaker). Après 2-4 heures d'exposition, temps suffisant pour équilibrer l'eau du gel avec la solution d'exposition, la pièce de gel était retirée et époncée (kimwipes). Elle était, par la suite, plongée pendant au moins 24 heures dans une solution acide (2.5 mL HNO₃ 0.2 % (v/v)) pour en

extraire les solutés. Les concentrations de Fe et/ou Mn étaient alors dosées dans : i) la solution d'exposition à l'équilibre; ii) l'éluat. Les concentrations de Fe(II) ou Mn(II) dans le gel étaient obtenues avec l'équation 2.1. Les solutions mères de Fe(II) et Mn(II) étaient préparées le jour même de l'expérience à partir des sels de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ACS (Fisher Scientific) ou de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ACS (Fisher Scientific) pour minimiser l'oxydation de solutés. Pour s'assurer que le temps d'exposition choisi était suffisamment long pour atteindre l'équilibre, une expérience de cinétique a d'abord été réalisée. Huit pièces de gel APA et Fye ont été plongées dans 200 mL d'une solution d'exposition contenant des concentrations en Fe(II) et Mn(II) connues sous une agitation maintenue constante à 200 rpm (Orbit Shaker). On retirait une pièce de chaque gel après des temps d'exposition de 0, 15, 30, 45, 60, 120, 240 et 300 minutes.

2.7.4 Gonflement des gels

Le gonflement des gels est un phénomène abondamment documenté dans la littérature scientifique (Tanaka, 1981; Siegel et Firestone, 1988; Brøndsted et Kopeček, 1992; Gimpel *et al.*, 2001). Il est entre autre connu que le pH peut influencer le degré de gonflement de certains gels. Puisqu'une des étapes, lors de la récupération d'un échantillonneur DET, consiste à fixer Fe et Mn à pH élevé tel que décrit à la section 2.5, nous avons donc effectué un premier type d'expériences pour déterminer les conditions optimales (pH, temps d'exposition) de fixation de Fe(II) et Mn(II). Ces conditions doivent mener à l'oxydation rapide de Fe(II) et Mn(II) tout en minimisant l'augmentation du gonflement des gels. Le deuxième type d'expérience visait à déterminer le degré de gonflement des gels à l'équilibre pour une grande gamme de pH à force ionique constante. On visait à déterminer si les gels pré-équilibrés dans l'eau ultrapure à pH 5.6 pouvaient changer de dimension une fois insérés dans les sédiments où les valeurs de pH diffèrent nécessairement de la valeur de pré-équilibration.

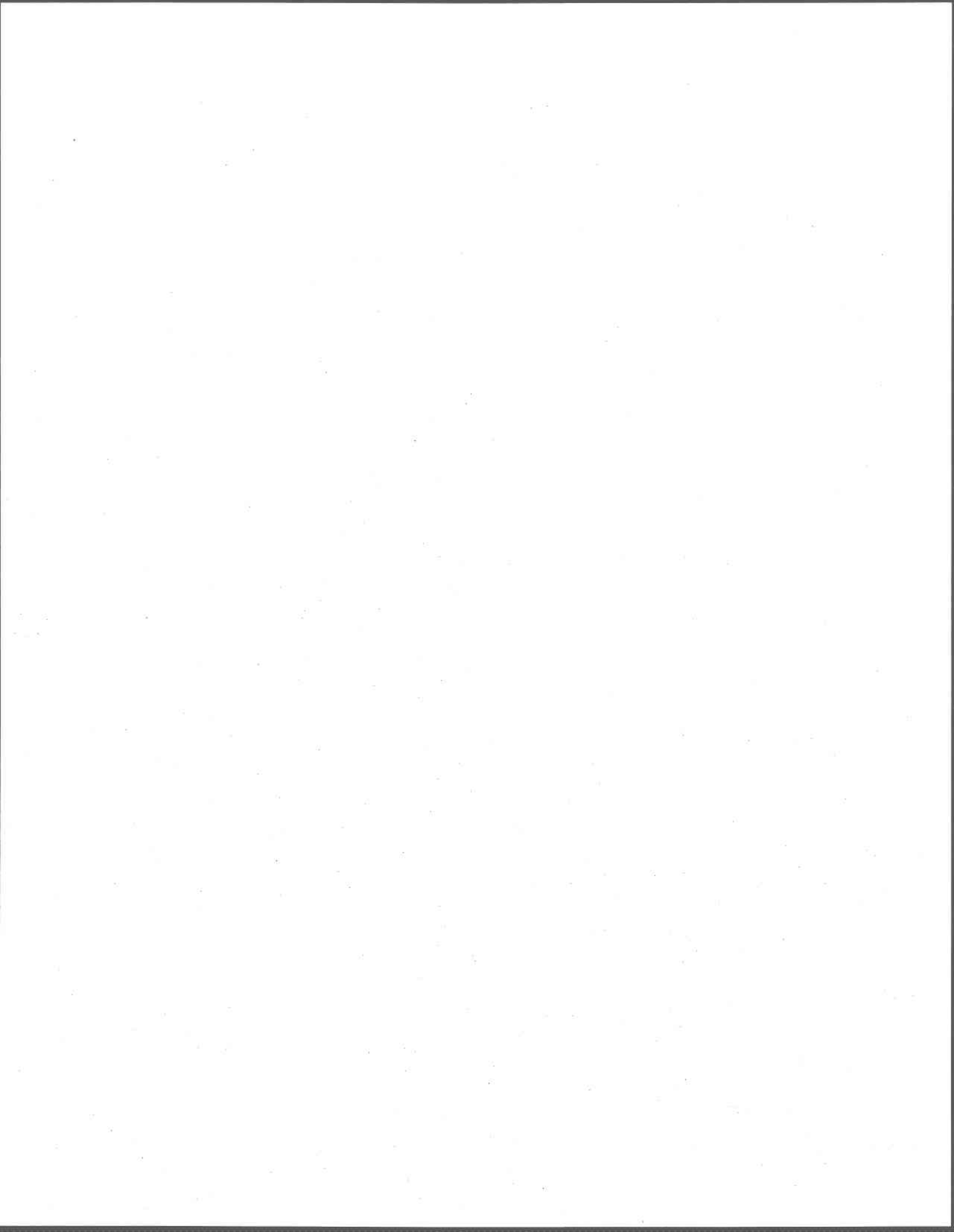
Typiquement, une pièce de gel pré-équilibrée dans de l'eau ultrapure (pH \approx 5.6) était pesée et introduite dans 200 mL d'une solution tampon à base de carbonate, de phosphate ou de phtalate, dépendant du pH visé. Pour le premier type d'expériences effectuées à pH 10, 11 et 12, la pièce de gel était pesée après différents temps d'exposition et de cette façon, le gonflement était étudié en fonction du temps d'exposition. Pour le second type d'expériences faites aux pH allant de 1.8 à 12, les pièces de gels étaient périodiquement retirées des solutions et pesées. Lorsque les gels cessaient de gonfler, leur poids sec était déterminé après séchage à l'étuve à 55 °C. La solution tampon était changée si son pH variait de plus de 0.3 unités.

2.7.5 Spectres infrarouges

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR; Bomem SZ-M433RD) a été utilisée pour obtenir des spectres des gels et de certains réactifs (agarose, acrylamide, AcrylAide et bis-acrylamide) utilisés pour leur synthèse. Préalablement séchés à l'étuve, les solides alors obtenus étaient broyés en fine poudre à l'aide d'un mortier propre. Une pastille, d'épaisseur d'environ 1 mm, composée d'environ 5 mg de matériel incorporés à 100 mg de KBr anhydre (International Crystal Labs, Spectrograde) servait pour l'analyse. Un balayage préalable ou "background scanning" était réalisé avant chaque analyse pour minimiser le signal provenant du $\text{CO}_2(\text{g})$ présent dans l'air. Le spectre infrarouge final (4000 à 400 cm^{-1}) résultait d'une combinaison de plus de 20 acquisitions pour la même pastille d'échantillon.

2.7.6 Analyses par résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C)

L'analyse du ^{13}C (75 MHz) a été réalisée (BRUKER modèle AC-300) pour vérifier la présence de groupement carboxylate dans certains produits (agarose et AcrylAide). Environ 20 mg de la partie solide des échantillons était solubilisée soit dans le diméthylsulfoxyde hexadeutééré (DMSO, 6D ; CDN Isotope, 99.9 % atome D) pour l'agarose ou dans l'eau deutérée (D_2O , CDN Isotope, 99.9 % atome D) pour l'AcrylAide. Par la suite, cette solution était introduite dans un tube de verre de 5 mm de diamètre à l'aide d'une pipette pasteur. Les spectres RMN ^{13}C résultaient d'une combinaison de 15 000 à 18 000 acquisitions par échantillon analysé. Les déplacements chimiques (δ) obtenus pour le spectre du carbone-13 sont donnés en ppm et le signal de cet appareil s'ajuste sur le signal du deutérium du solvant utilisé qui sert de référence.



CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Choix des conditions de diverses procédures utilisées

Dans cette section, on décrit les résultats des expériences menées pour le choix du pH de fixation de Fe et Mn dans les échantillonneurs DET, de la procédure de coupe des gels et de la méthode d'éluion de Fe et Mn fixés dans les tranches de gels.

3.1.1 Gonflement des gels et choix du pH de fixation pour Fe et Mn

La figure 3.1 montre que la masse d'une pièce de gel augmente en fonction du temps d'exposition à des solutions de pH 10, 11 et 12 pour les gels APA et Fye (voir la section 2.7.4 pour les détails expérimentaux). Dans cette figure, M_0 et M_t représentent respectivement la masse initiale d'une pièce de gel et sa masse au temps "t" d'exposition. Rappelons que les pièces de gel utilisées pour ces expériences avaient été équilibrées d'abord dans l'eau ultrapure, c'est-à-dire à un pH d'environ 5.6. Le rapport M_t/M_0 tend vers un plateau (figure 3.1) qui devrait correspondre au gonflement à l'équilibre.

Lorsque les échantillonneurs DET étaient retirés du sédiment il fallait oxyder rapidement Fe et Mn pour les fixer dans les gels pour minimiser la relaxation et préserver le mieux possible les microprofils de ces deux éléments. Ceci se fait en plongeant les échantillonneurs DET rapidement dans une solution basique (voir la section 2.5). Les vitesses d'oxydation chimique de Fe(II) et Mn(II) sont toutes deux fonction du pH; elles augmentent avec le carré de la concentration de OH^- (Stumm et Morgan, 1996). Il y a donc avantage d'utiliser un pH le plus élevé possible dans la solution de fixation afin d'oxyder rapidement les deux métaux dans les gels. Par ailleurs, la figure 3.1 montre que l'augmentation du pH cause une augmentation du poids, donc un gonflement des gels et que ce gonflement augmente avec le temps d'exposition. Le gonflement, s'il est appréciable, peut causer une distorsion des microprofils de Fe et Mn. Nous avons donc adopté comme compromis, pour la fixation de Fe et Mn, une solution à pH 11 et un temps d'exposition de 5 heures (voir la section 2.5). Les figures 3.1a et 3.1c montrent que dans ces conditions le gonflement est minime (1-2 % par rapport à celui obtenu dans l'eau ultrapure). Après cette période de 5 heures, les gels étaient maintenus dans de l'eau ultrapure (voir la section 2.5), afin d'éviter que le gonflement ne se poursuive, comme le montrent les figures 3.1b et 3.1d.

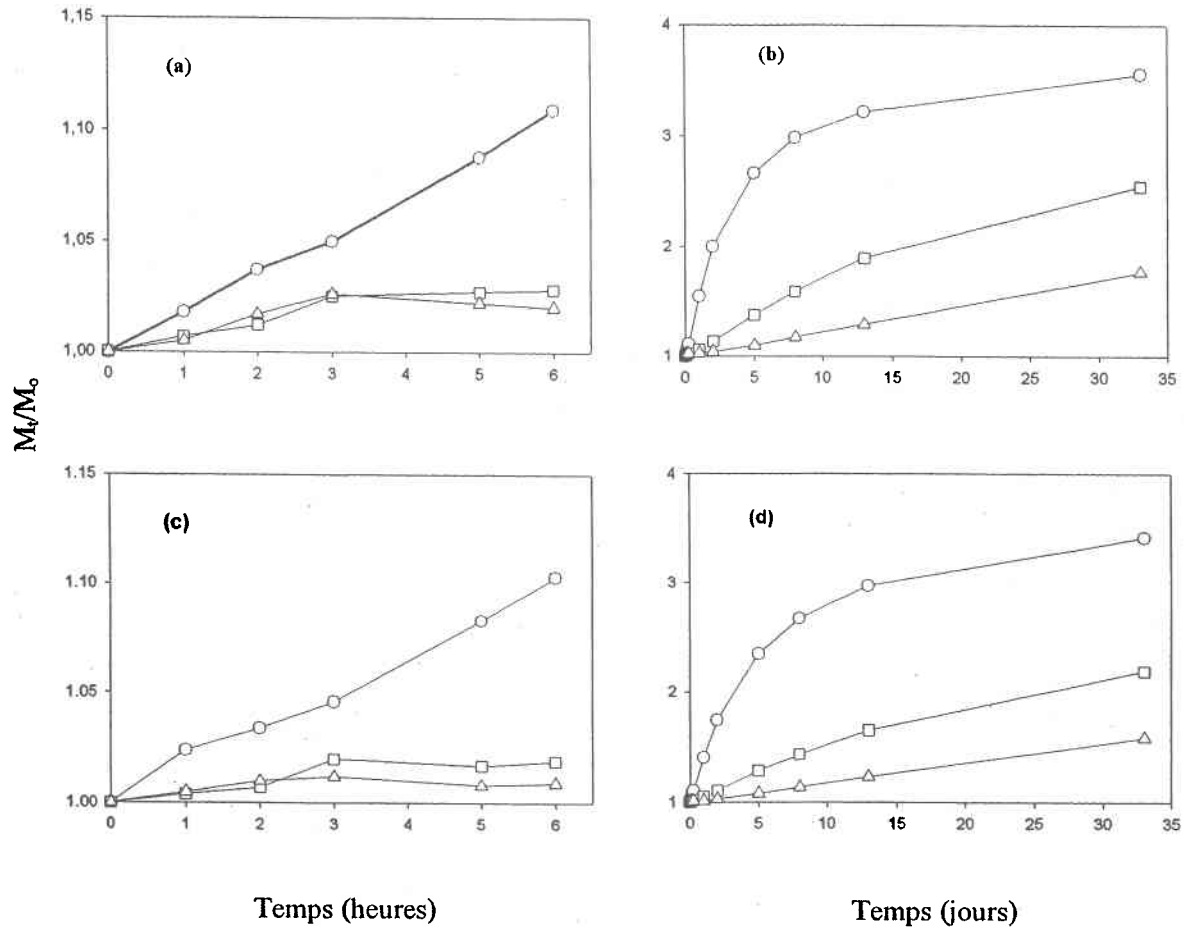


Figure 3.1: Variation de la masse de pièces de gel en fonction du temps à pH (Δ) 10, (\square) 11 et (O) 12 pour les gels APA (a) et (b) et Fye (c) et (d) ($n = 2$). Les planches (a) et (c) sont des agrandissements des planches (b) et (d) pour les six premières heures. M_0 et M_t représentent respectivement la masse initiale d'une pièce de gel et sa masse au temps t .

3.1.2 Reproductibilité de la coupe des gels

Le tableau 3.1 montre que la masse de gel obtenue pour une largeur de tranche donnée est précise à environ $\pm 7\%$. Suite à ces résultats, nous avons décidé de ne pas peser chacune des tranches de gels, mais de considérer que leur poids était constant pour une largeur donnée (voir la section 2.5).

Tableau 3.1
Reproductibilité de la coupe des gels

Largeur des tranches	Masse de gel coupé (mg)	n
1 mm	15 ± 1 (± 6.67 %)	30
2 mm	28 ± 2 (± 7.14 %)	29

3.1.3 Choix de la méthode d'extraction de Fe et Mn fixés dans le gel

Nous avons comparé l'efficacité de deux procédures pour extraire Fe et Mn fixés dans les gels :

- HNO₃ 2M à température de la pièce pendant 24 heures; cette procédure a été proposée par Davison *et al.*, (2000).
- NH₂OH.HCl 0.04M dans l'acide acétique 25 % à 96 °C pendant 6 heures; cette procédure, comprenant l'emploi d'un agent réducteur, a été suggérée par Fortin *et al.*, (1993) pour extraire des oxyhydroxydes de Fe et Mn dans les sédiments.

Cette expérience s'est faite à des concentrations élevées de soluté (50 µM de Fe(II) avec 1 µM de Mn(II)) pour éviter l'effet d'une complexation de Fe et Mn avec les groupements dans le gel (Davison *et al.*, 1994) qui conduirait à un pourcentage de récupération plus grand que 100 %. Des pièces de gel APA exposées à ces concentrations de Fe(II) et Mn(II) ont été plongées par la suite dans une solution 10⁻³ M de NaOH pendant 2 heures et extraites avec l'une ou l'autre des solutions. Le tableau 3.2 montre que les deux procédures permettent d'extraire quantitativement Fe et Mn. Cependant, la procédure impliquant NH₂OH.HCl : i) montre une erreur plus élevée que l'autre pour le Fe; ii) est plus complexe que l'autre (ex. chauffage à 96 °C), surtout lorsqu'un grand nombre d'échantillons est impliqué; iii) mène à des difficultés de dosage par ICP-AES; la forte concentration d'acide acétique cause l'extinction du plasma ce qui oblige à effectuer des dilutions. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons décidé d'adopter l'extraction avec HNO₃ 2M (voir la section 2.5) tel que proposé par Davison *et al.*, (2000).

Tableau 3.2
Efficacité de deux techniques d'extraction pour la récupération de Fe et Mn fixés dans un gel d'APA

Métal	Technique	Récupération (%)	n
Fe	NH ₂ OH.HCl 0.04M	116.5 ± 18	3
Mn	NH ₂ OH.HCl 0.04M	100.6 ± 2	3
Fe	HNO ₃ 2M	98.2 ± 3	4
Mn	HNO ₃ 2M	96.1 ± 2	4

3.2 Caractéristiques des gels APA et Fye

Dans les sections qui suivent, on décrit quelques caractéristiques des deux gels utilisés tels leur gonflement, la nature de l'eau dans ces gels et la présence de groupements fonctionnels.

3.2.1 Gonflement des gels

La figure 3.2 montre que le gonflement à l'équilibre d'un gel Fye ne varie pas entre pH 1.8 et 8 et qu'il augmente de façon régulière de pH 9 à 12; par ailleurs, pour le gel APA, le gonflement à l'équilibre augmente de pH 5-6 à 12 et semble un peu plus variable (figure 3.2).

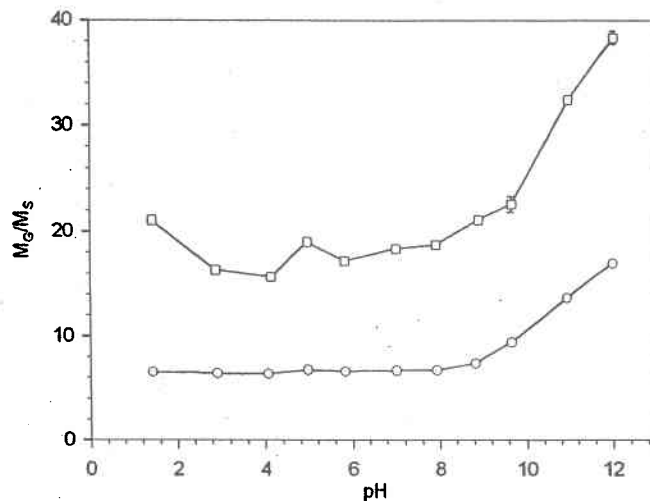


Figure 3.2: Équilibre de gonflement (M_G : masse du gel gonflé à l'équilibre; M_s : masse du gel séché) pour quatre répliquats obtenu pour (□) le gel APA et (○) le gel Fye à différents pH, à température de la pièce et à force ionique maintenues constantes (0.2 M KCl). La barre d'erreur représente l'écart type ($n = 4$).

Mentionnons que les valeurs de M_G à la figure 3.2 correspondent aux masses de gel à l'équilibre pour un pH donné, c'est-à-dire que c'est la valeur de la masse lorsqu'elle ne varie plus avec le temps d'exposition à ce pH. Le gonflement d'un hydrogel est influencé par plusieurs paramètres tels : le type de groupements fonctionnels dans le gel, la proportion de copolymère utilisé lors de sa fabrication, la longueur des chaînes alkyles (Brøndsted et Kopeček, 1992) le solvant dans lequel se trouve le polymère, la force ionique, la température et le pH (Tanaka, 1992). Il est possible qu'à pH élevé, il y ait hydrolyse des groupements amides des gels Fye et APA, ce qui pourrait introduire des charges à l'intérieur du réseau du polymère (figure 3.3). Cette augmentation de la densité de

charge à l'intérieur du polymère modifie la pression osmotique à l'intérieur du réseau (répulsion électrostatique de mêmes charges). Les contre-ions provenant de la solution entrent dans le gel (avec leur couche d'hydratation) pour neutraliser les charges négatives causées par l'hydrolyse des groupements amides. Ce phénomène provoque alors le gonflement des gels.

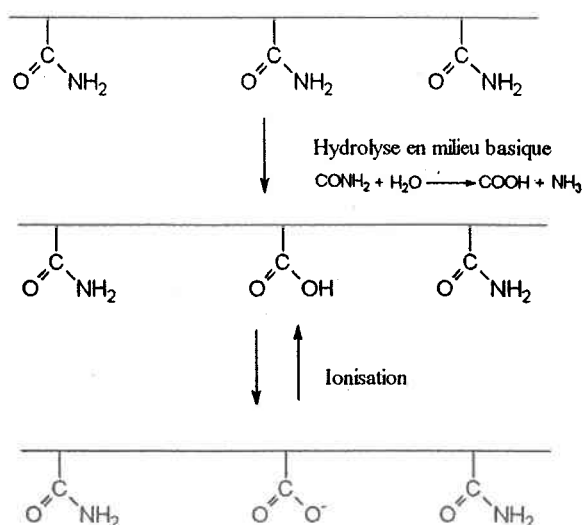


Figure 3.3: Illustration de l'hydrolyse de groupements amides en milieu basique (Tanaka, 1981).

3.2.2 Nature de l'eau dans les hydrogels

Les pourcentages d'eau mesurés dans nos gels APA et Fye (tableau 3.3) sont très semblables à ceux rapportés (95 % pour APA; 84 % pour Fye) par Zhang et Davison (1999) pour les mêmes gels. Puisque les valeurs de pourcentage d'eau totale obtenues par lyophilisation et par séchage (55 °C) étaient très semblables, nous les avons donc combinées (tableau 3.3). Les deux gels utilisés contiennent de forts pourcentages d'eau, ce qui fait qu'on peut les qualifier d'"hydrogel".

Des études précédentes ont identifié divers types d'eau dans les hydrogels (Quinn *et al.*, 1988, 1990; Smyth *et al.*, 1988; Jhon et Andrade, 1973; Khare et Peppas, 1993; Qu *et al.*, 2000). Ces études s'accordent en général sur la présence d'eau "liée" et d'eau "libre" dans les hydrogels. On suppose que l'eau liée est associée fortement avec les chaînes de polymère par des liaisons hydrogène ou des interactions dipôle-dipôle et que l'eau libre possède les mêmes propriétés que l'eau normale. La présence d'un troisième type d'eau, appelée eau "interfaciale" a aussi été proposée (Jhon et Andrade, 1973; Khare et Peppas, 1993; Qu *et al.*, 2000).

Les thermogrammes obtenus par DSC pour les gels APA et Fye apparaissent à la figure 3.4. La technique DSC permet de mesurer l'eau "congelable" qui devrait comprendre l'eau libre et l'eau interfaciale. Lorsqu'un hydrogel est refroidi à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, comme dans notre cas (voir la section 2.7.2), l'eau liée ne gèle pas, à cause de sa forte association avec les chaînes de polymère (Khare et Peppas, 1993; Smyth *et al.*, 1988). Les proportions d'eau totale des deux gels présentes sous forme non liée sont plus grande que 85 % (tableau 3.3). On notera que la proportion des différents types d'eau qu'on mesure dépend des techniques utilisées (Quinn *et al.*, 1988). Dans le cas de la technique DSC, la proportion d'eau non liée qu'on obtient peut être considérée comme un minimum, étant donné que la valeur de la chaleur de fusion qu'on utilise pour le calcul ($\Delta H_{\text{fusion}} = 6.008\text{ KJmol}^{-1}$; valeur pour l'eau normale) est une valeur maximale (Quinn *et al.*, 1988). Les résultats obtenus par DSC indiquent donc qu'il y a peu d'eau liée dans nos gels.

Tableau 3.3
Pourcentage d'eau totale et proportion de celle-ci qui est non liée

Gel	Eau totale dans le gel (%)	Proportion de l'eau totale non liée (%)
APA	95.68 ± 0.08 (n = 10) ^a	0.89; 0.90 (n = 2)
Fye	85.8 ± 0.1 (n = 10) ^a	0.86 (n = 1)

^a Valeur moyenne obtenue par séchage à l'étuve et par lyophilisation

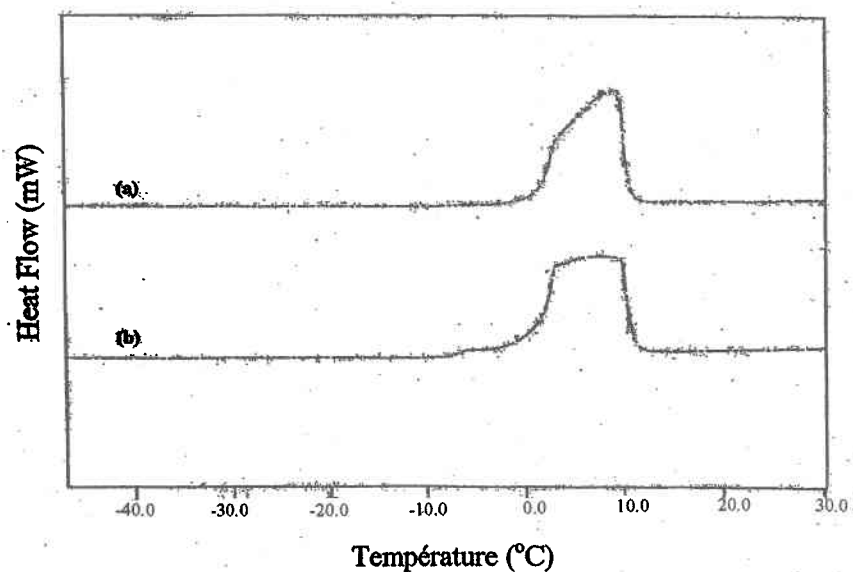


Figure 3.4: Courbes de chauffage obtenues en DSC pour les gels (a) d'APA et (b) de Fye.

3.2.3 Groupements fonctionnels dans les gels

Les spectres infrarouges (IR) des gels APA et Fye, de l'acrylamide ainsi que les agents liants (AcrylAide et Bis-acrylamide) qui ont servi à les préparer sont donnés en annexe (figure A.1). À titre comparatif, nous présentons aussi le spectre IR de l'agarose qui est un constituant de l'AcrylAide (figure A.1f). Les spectres RMN ^{13}C de l'agarose et de l'AcrylAide sont aussi donnés en annexe, à la figure A.2.

Le spectre de l'agarose (figure A.1f) montre des bandes à 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ élongation asymétrique) et entre 1474 et 1377 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$ élongation symétrique) qui sont caractéristiques du groupement carboxylate (Silverstein et Webster, 1998). La présence du groupement carboxylate dans l'agarose acheté de la même source a déjà été rapportée par Fatin-Rouge *et al.* (2003) sur la base de spectres IR de l'agarose. Le spectre RMN ^{13}C de l'agarose (figure A.2a) montre un déplacement (pic à 183.1126 ppm) caractéristique du groupement carboxylate et confirme donc la présence de ce groupement.

L'AcrylAide, qui sert à la fabrication du gel APA est un dérivé d'agarose dont la composition est brevetée. Son spectre IR (figure A.1c) montre des bandes caractéristiques du groupement carboxylate (1645 cm^{-1} et entre 1460 et 1410 cm^{-1}). Ces bandes sont cependant aussi caractéristiques du groupement amide secondaire qui est présent en abondance dans l'AcrylAide (Davison *et al.*, 2000). On ne peut donc conclure sans ambiguïté à la présence du groupement carboxylate dans l'AcrylAide uniquement sur la base de son spectre IR. Le spectre RMN ^{13}C (figure A.2b) montre cependant un déplacement (pic à 186.8095 ppm) qui est caractéristique du groupement carboxylate. La présence de ce groupement dans l'AcrylAide suggère qu'il devrait être aussi présent dans l'APA.

Les spectres IR (figure A.1) ne permettent pas d'identifier la présence du groupement carboxylate dans les gels APA et Fye à cause de l'abondance du groupement amide secondaire dans ces gels (voir les figures 2.5 et 2.6). Les spectres IR du bis-acrylamide et de l'acrylamide, n'ayant pas de pic à 1645 cm^{-1} , suggèrent l'absence de groupements carboxylates.

3.3 Solubilité de Fe et Mn dans les gels exposés à des solutions artificielles

Les récents travaux de Sangi *et al.*, (2002) où des pièces de gel Fye étaient exposées à des solutions artificielles simples ont montré que le cadmium était plus soluble dans le gel Fye que dans l'eau (i.e. $K_d > 1$; équation 2.2) et que la valeur de K_d augmentait avec une diminution de la force ionique de la solution. Des travaux semblables dans nos laboratoires (Goulet, résultats non publiés) ont aussi montré que la valeur du K_d pour Cd, Cu et Hg variait avec la force ionique et le pH de la solution pour les gels APA et Fye. Nous avons voulu vérifier si les valeurs de K_d pour Fe(II) et Mn(II) étaient différentes de l'unité et si elles variaient aussi avec la composition des solutions artificielles. Les expériences menées sont décrites à la section 2.7.3 et les valeurs de K_d ont été obtenues avec l'équation 2.2.

3.3.1 Temps d'équilibration

La figure 3.5 montre la variation des concentrations de Fe (II) ($^e[\text{Fe(II)}]$) et Mn ($^e[\text{Mn(II)}]$) dans les gels APA et Fye en fonction du temps d'exposition. Ces résultats indiquent qu'un temps d'exposition de 60 minutes est suffisant pour atteindre un équilibre entre le gel et la solution. Ce temps est conforme à celui calculé avec les équations proposées par Harper *et al.*, (1997) :

$$t_{95} = 1.15 L^2 / D \quad (3.1)$$

$$t_{99} = 1.57 t_{95} \quad (3.2)$$

où t_{95} et t_{99} sont les temps pour que 95 % ou 99 % de l'équilibration soit complétée; D est le coefficient de diffusion du soluté (cm^2/s); et L est l'épaisseur du gel. Par exemple, si on utilise $D_{\text{Fe}} = 7.19 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$ (Li et Gregory, 1974) et $L = 0.15 \text{ cm}$, on calcule avec les équations 3.1 et 3.2 que 95 minutes sont requises à 25 °C pour obtenir une équilibration de 99 % du gel avec la solution.

Suite à ces résultats, deux heures d'exposition minimum ont été utilisées pour toutes les expériences de mesure des coefficients de distribution pour s'assurer d'atteindre au moins 99 % d'équilibration entre le gel et la solution externe.

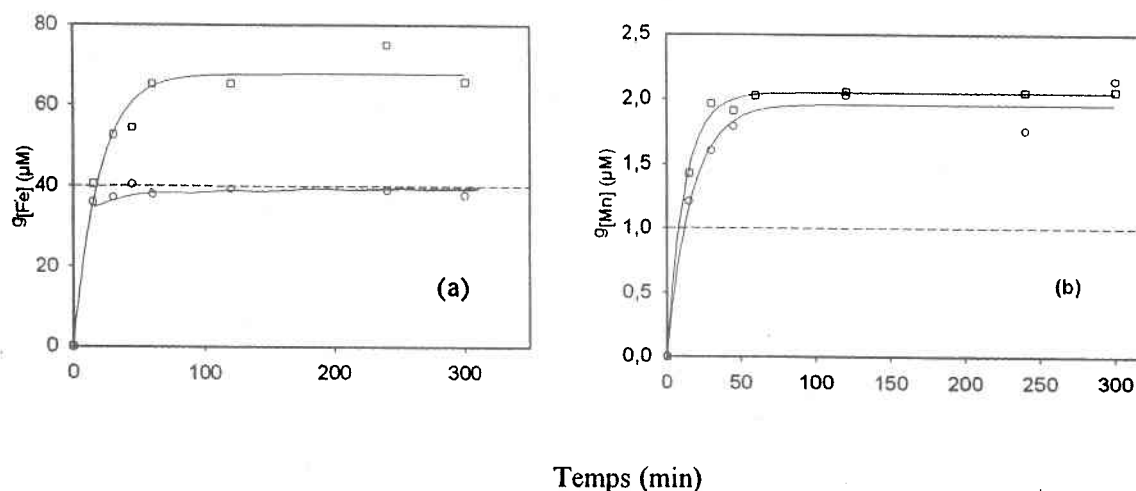


Figure 3.5: Variation (a) de $^{59}\text{Fe(II)}$ et (b) $^{55}\text{Mn(II)}$ en fonction du temps d'exposition pour les gels (O) d'APA (épaisseur 1.45 ± 0.03 mm) et (□) Fye (épaisseur 1.51 ± 0.02 mm) dans une solution 10^{-3} M NaCl avec une agitation maintenue constante à 200 rpm. La ligne horizontale pointillée indique la valeur de Fe(II) ou Mn(II) dans la solution à l'équilibre.

3.3.2 Effet du pH

La figure 3.6a montre que, à force ionique constante (10^{-4} NaNO₃), la valeur de K_d pour le Fe(II) augmente de façon systématique entre pH 3.0 et 5.5 pour les deux gels. Les valeurs de K_d pour le Fe(II) sont généralement plus grandes que 1 (figure 3.6a), surtout pour le gel Fye, suggérant une interaction de Fe(II) avec les gels.

La figure 3.6b montre que, à force ionique constante, les valeurs de K_d de Mn(II) augmentent aussi avec le pH pour le gel Fye, mais non pour le gel APA. Les valeurs de K_d pour Mn(II) sont plus faibles que celles correspondantes de Fe(II), suggérant que l'interaction de Mn(II) avec les gels est moins forte que celle de Fe(II).

Des expériences à $\text{pH} > 5.5$ n'ont pas été menées afin d'éviter des artefacts dus à l'oxydation de Fe(II) et Mn(II).

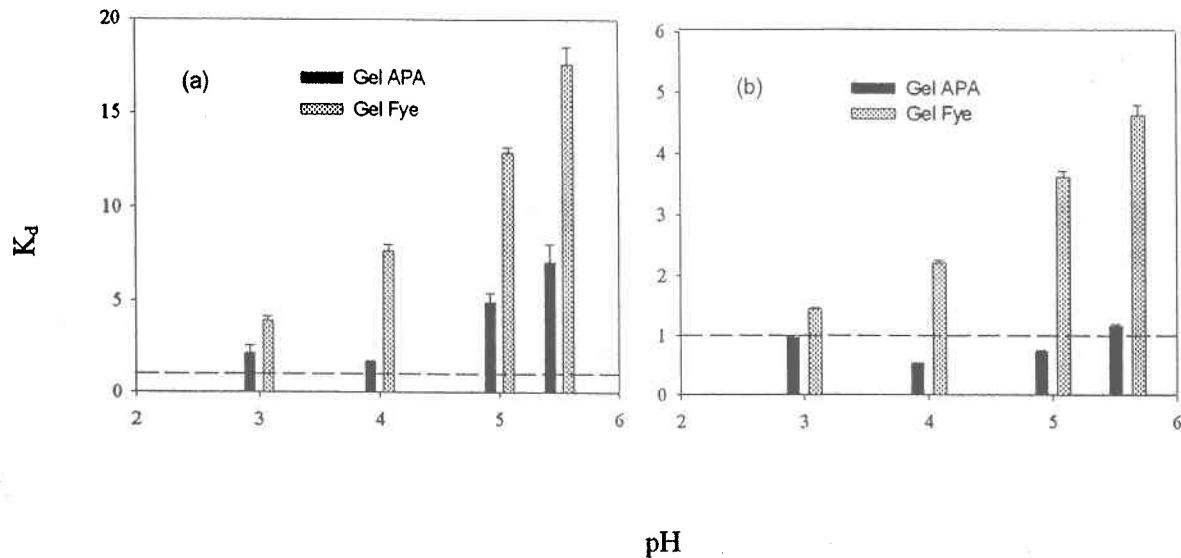


Figure 3.6: Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction du pH à force ionique constante (10^{-4} M NaNO_3). Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu\text{M}$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$.

3.3.3 Effet de la composition ionique de la solution

La figure 3.7a montre qu'à pH constant, K_d de Fe(II) diminue (ou reste constant) avec une augmentation de la force ionique pour les deux gels. Une diminution de K_d avec la force ionique peut s'expliquer par une compétition entre l'ion Na et Fe(II) pour les sites d'interaction avec les gels. Par contre, la figure 3.7b montrent que les valeurs de K_d de Mn(II) augmentent avec la force ionique, ce qui est plus difficile à expliquer. Ces derniers résultats pourraient être un artéfact dû à l'oxydation de Mn(II) par NO_3^- . Cette réaction est très favorable thermodynamiquement et il y a des évidences qu'elle peut se produire en milieu naturel (Luther *et al.*, 1997).

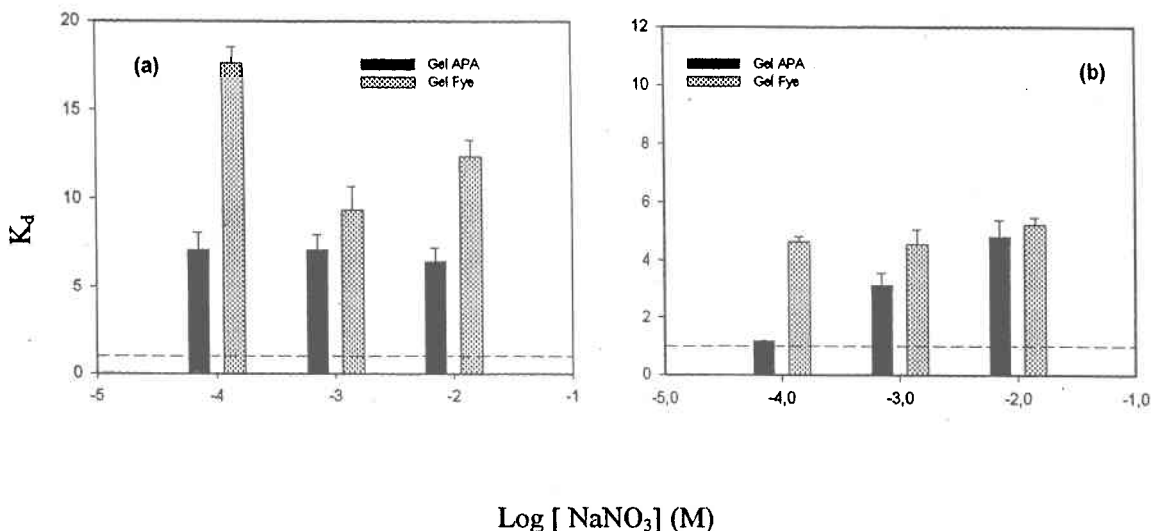


Figure 3.7: Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction de la force ionique à pH constant ($\text{pH} = 5.49 \pm 0.06$). Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu\text{M}$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$.

La figure 3.8 montre qu'à force ionique et à pH constant, la nature du cation compétiteur influence les valeurs de K_d de Fe(II) et Mn(II); l'ion Ca est plus efficace que l'ion Na pour compétitionner les interactions de Fe(II) et Mn(II) avec les gels. De plus, le tableau 3.4 montre que les valeurs de K_d de Fe(II) ou Mn(II) diminuent lorsque les concentrations de ces métaux augmentent dans la solution.

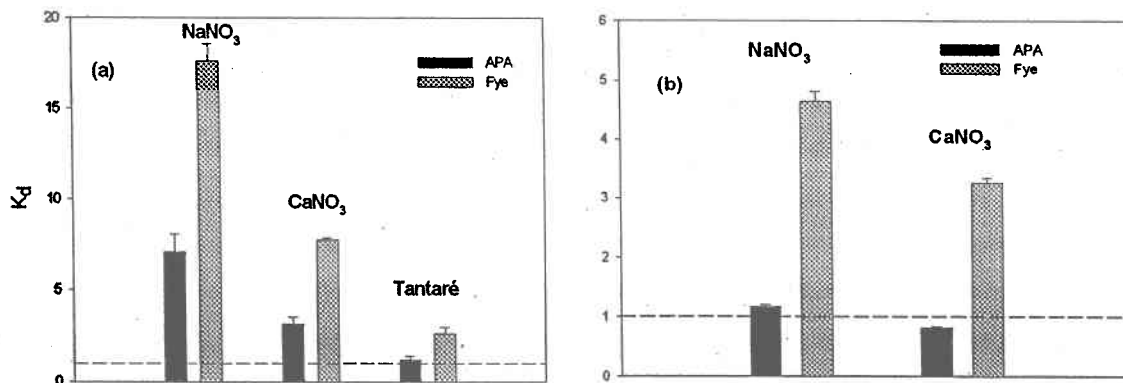


Figure 3.8 : Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de (a) Fe(II) et (b) Mn(II) en fonction de la nature des cations à force ionique (10^{-4} M NaNO_3 ou $\text{Ca(NO}_3)_2$) et à pH (5.50 ± 0.05) constants. À titre comparatif, la valeur de K_d de Fe(II) a été déterminée dans une eau artificielle semblable à celle du lac Tantaré. Les valeurs nominales de Fe(II) et Mn(II) ($1 \mu\text{M}$ chacun) étaient faibles. La ligne horizontale pointillée indique $K_d = 1$.

Tableau 3.4

Valeurs moyennes (\pm écart type ; $n = 4$) du K_d de Fe(II) et Mn(II) en fonction de la concentration nominale des ces métaux à force ionique (10^{-4} M NaNO₃) et à pH (pH = 5.52 ± 0.05) constants.

Solution d'exposition à l'équilibre	Gel	$K_d \pm ET$	Solution d'exposition à l'équilibre	Gel	$K_d \pm ET$
0.86 μ M de Fe(II)	APA	7.09 ± 0.97	0.99 μ M de Mn(II)	APA	1.17 ± 0.03
0.79 μ M de Fe(II)	Fye	17.60 ± 0.93	0.99 μ M de Mn(II)	Fye	4.64 ± 0.17
10.98 μ M de Fe(II)	APA	1.25 ± 0.07	10.45 μ M de Mn(II)	APA	0.78 ± 0.01
10.47 μ M de Fe(II)	Fye	5.56 ± 0.12	10.09 μ M de Mn(II)	Fye	3.36 ± 0.09

3.3.4 Relativisation de l'importance des mesures de K_d

Les sections 3.3.1 à 3.3.3 montrent que les valeurs de K_d de Fe(II) et Mn(II) pour les deux gels varient avec plusieurs variables de la solution : pH, concentration et nature des cations compétiteurs et concentration de Fe(II) et Mn(II). De plus, ces valeurs de K_d sont généralement supérieures à 1. Ces résultats diffèrent de ceux présentés par Davison *et al.*, (1994); ces auteurs ont exposé des gels APA pendant 1 heure dans des solutions de Fe(II) et Mn(II) à pH 5-6.85 et ils ont rapporté des valeurs de $K_d = 1$ pour ces métaux. Les expériences de Davison *et al.* (1994) étaient cependant effectuées à des forces ioniques élevées et à des concentrations de Fe(II) et Mn(II) élevées (ex. : jusqu'à 500 μ M de Mn).

Par contre, des valeurs de $K_d \neq 1$ pour des gels de polyacrylamide ont été rapportés pour d'autres métaux que Fe(II) et Mn(II) (Morohashi *et al.*, 1990; Ohmori *et al.*, 1998; Sangi *et al.*, 2002; Goulet, résultats non publiés). Des valeurs de $K_d > 1$ pourraient être dues à la réaction des ions avec les groupements amide présents en abondance dans les gels de polyacrylamide ou avec d'autres groupements fonctionnels. Par exemple, il est possible que l'hydrolyse d'une fraction des amides pour donner des groupements carboxylates ait lieu lors de la fabrication des gels. De plus, tel que mentionné dans la section 3.2.3, des groupements carboxylates, présents dans l'AcryLAide, sont probablement aussi présent dans le gel APA. Ces groupements réagissent avec plusieurs métaux. Des interactions non spécifiques (ex. : interactions électrostatiques) pourraient aussi être responsable des valeurs de $K_d \neq 1$.

L'ensemble de nos résultats sur les mesures de K_d suggère, contrairement à Davison *et al.*, (1994) que les gels ne sont pas inerte et qu'ils interagissent avec Fe(II) et Mn(II) et que la force de ces interactions est difficile à prédire. Sur la base de ces expériences, on serait tenté de conclure que l'utilisation de la technique DET ne permet pas de mesurer correctement les concentrations de Fe(II) et Mn(II) dans les eaux interstitielles des sédiments. Cette conclusion doit cependant être

relativisée en considérant la possibilité d'artéfacts qui auraient pu se produire au cours des expériences, dû à l'oxydation de Fe(II) et Mn(II). La présence d'oxygène dans les solutions et les gels au cours de ces expériences de laboratoire ont pu causer une oxydation partielle des métaux particulièrement pour le Fe, aux valeurs de pH les plus élevés. De plus, la plupart des expériences ont été menées en présence de sels de nitrate. Or, l'oxydation de Fe(II) et Mn(II) par NO_3^- est thermodynamiquement favorable dans les conditions de ces expériences (Luther *et al.*, 1997). Pour ces raisons, il nous est apparu nécessaire d'effectuer des expériences en exposant les gels à Fe(II) et Mn(II) présents dans les sédiments, soit en laboratoire, soit *in situ*. L'insertion des gels dans les sédiments les expose aux conditions réelles qu'on veut tester, tout en minimisant l'interférence de traces d'oxygène.

3.4 Comparaison de la technique DET avec la dialyse *in situ*

Les sections qui suivent regroupent les profils et les microprofils de Fe(II) et Mn(II) obtenus suite au déploiement des dialyseurs et des échantillonneurs DET *in situ* dans les lacs Tantaré et Memphrémagog (détails expérimentaux à la section 2.1) et en laboratoire dans un mésocosme préparé avec des sédiments du lac Tantaré (détails expérimentaux à la section 2.4). On y discute les principales caractéristiques de ces profils, en mettant l'accent sur la comparaison des deux techniques.

3.4.1 Déploiement *in situ*

Les figures 3.9 à 3.12 comparent les profils de Fe(II) et Mn(II) obtenus lorsque l'eau est échantillonnée par dialyse *in situ* avec ceux obtenus lorsqu'elle l'est par la technique DET dans les lacs Tantaré et Memphrémagog. Rappelons que, pour des raisons de logistique, tous les échantillonneurs, incluant les échantillonneurs DET, ont été laissés en place pour une période de 19 jours. Les profils de température et de concentration d'oxygène dissous dans la colonne d'eau de ces lacs sont donnés en annexe à la figure A.3. Cette dernière figure indique : i) que la colonne d'eau aux sites où étaient déployés les dialyseurs et les échantillonneurs DET n'était pas anoxique; ii) que les sites étaient situés dans l'hypolimnion des lacs. Le pH de l'eau au dessus de l'interface sédiment-eau a été mesuré pour les deux lacs et était de 5.47 pour le lac Tantaré et de 7.15 pour le lac Memphrémagog.

3.4.1.1 Caractéristiques des profils obtenus par dialyse *in situ*.

Les profils de Fe dissous obtenus pour l'échantillonnage par dialyse *in situ* (figures 3.9a et 3.11a) sont semblables à ceux habituellement obtenus lorsque cette technique d'échantillonnage est utilisée pour les lacs (Carignan, 1984; Carignan et Nriagu, 1985; Tessier *et al.*, 1989; Belzile et Tessier, 1990; Brandl et Hanselmann, 1991; Fortin *et al.*, 1993; Alfaro De-la Torre *et al.*, 2002). Ils sont compatibles avec une réduction du fer dans la zone anoxique du sédiment (quelques mm ou cm sous l'interface sédiment-eau) et sa migration, oxydation et précipitation près de la surface du sédiment. Pour les deux lacs étudiés ici, les profils suggèrent aussi une perte de Fe du sédiment vers la colonne d'eau; pour le lac Tantaré, cette perte pourrait être due au pH relativement bas du lac (la cinétique d'oxydation de Fe(II) est relativement lente à pH de 5.5), alors que pour le lac Memphrémagog, elle pourrait être due aux faibles niveaux d'oxygène dissous présents dans l'hypolimnion du lac lors de notre étude (voir la figure A.3, à l'Annexe). Le pic de Fe situé sous l'interface, lorsqu'il est présent, est relativement évasé. Pour chacun des deux lacs, les trois profils présentent des différences qui témoignent d'une hétérogénéité horizontale des sédiments sur une échelle de l'ordre du mètre (distance entre les dialyseurs).

Les profils de Mn dissous obtenus pour l'échantillonnage par dialyse *in situ* dans le lac Memphrémagog (figure 3.12a) montrent un pic de Mn dissous sous l'interface sédiment-eau, probablement dû à la dissolution réductive d'oxyhydroxides de Mn; ces pics sont en effet situés un peu au-dessus de ceux de Fe(II) (figure 3.11a), comme on s'y attend d'après la séquence thermodynamique des oxydants (figure 1.1). Les profils ne montrent cependant pas d'évidence de réoxydation de Mn(II) et sa précipitation sous forme d'oxyhydroxydes près de l'interface sédiment-eau, ce qui est vraisemblablement dû aux faibles niveaux d'oxygène dissous dans l'hypolimnion de ce lac à la période où s'est effectuée notre étude (figure A.3 de l'Annexe). Comme pour le fer, les pics de Mn sont relativement évasés, comme on l'observe pour d'autres lacs lorsque la dialyse *in situ* est utilisée (Carignan, 1984; Carignan et Nriagu, 1985; Brandl et Hanselmann, 1991). Les trois profils de Mn présentent, comme pour le Fe, des différences qui témoignent d'une hétérogénéité horizontale des sédiments sur une échelle de l'ordre du mètre. Les profils de Mn dissous dans le lac Tantaré (figure 3.10a) montrent des concentrations de Mn ($< 1 \mu\text{M}$) beaucoup plus faibles que celles du lac Memphrémagog (30-75 μM); ils montrent aussi que le Mn se dissout dans les sédiments et qu'il diffuse librement des sédiments, vers la colonne d'eau, sans être réoxydé dans la zone oxiqne des sédiments. Ce comportement est caractéristique des lacs acides et est sans doute dû au fait que la vitesse d'oxydation de Mn(II), qui est fortement fonction du pH, est très lente au pH de ce lac (Stumm et Morgan, 1996).

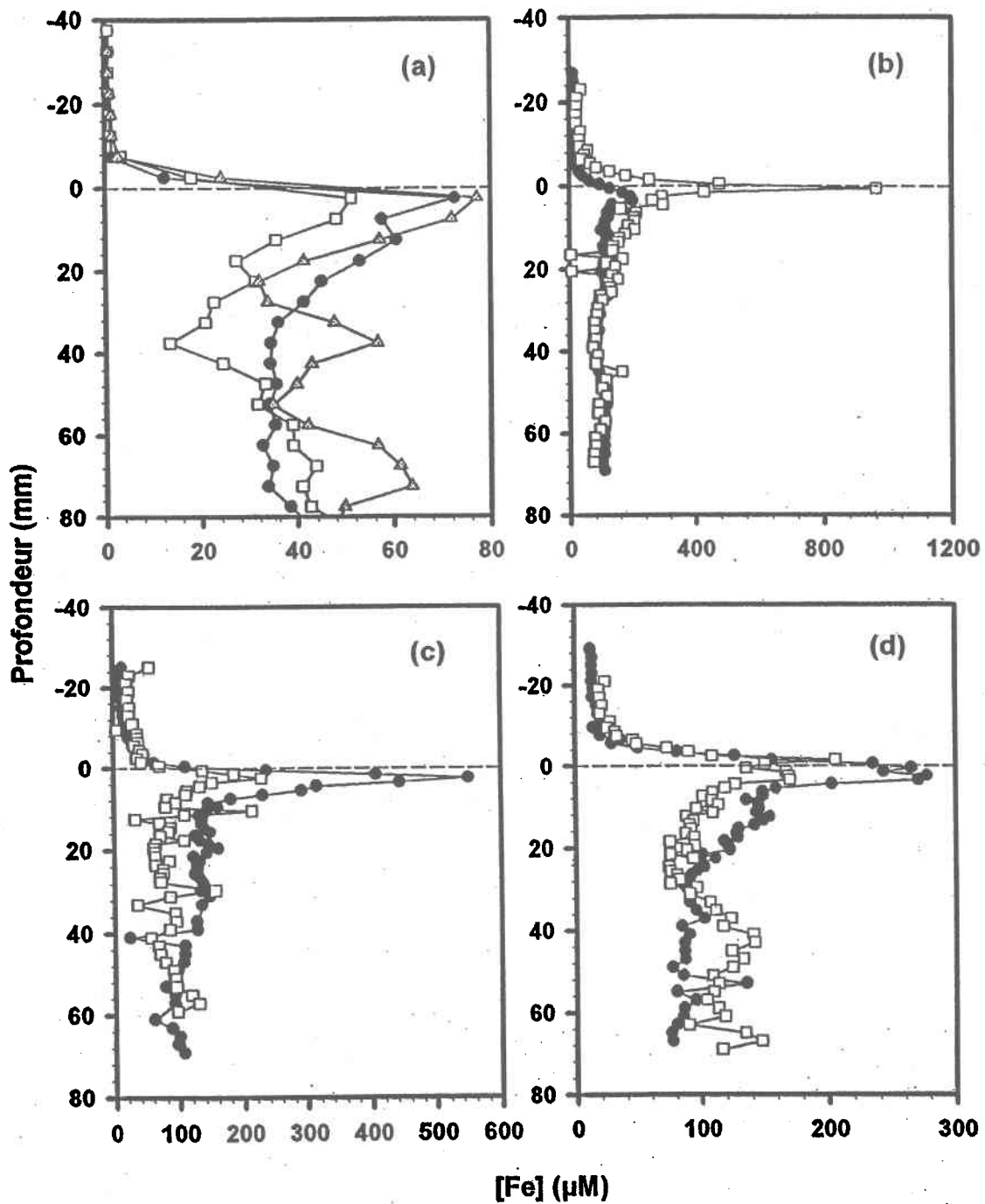


Figure 3.9: Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse *in situ* (a; \bullet , \square , \triangle) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (\square) et un gel Fye (\bullet) dans les sédiments du bassin ouest du lac Tantaré. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

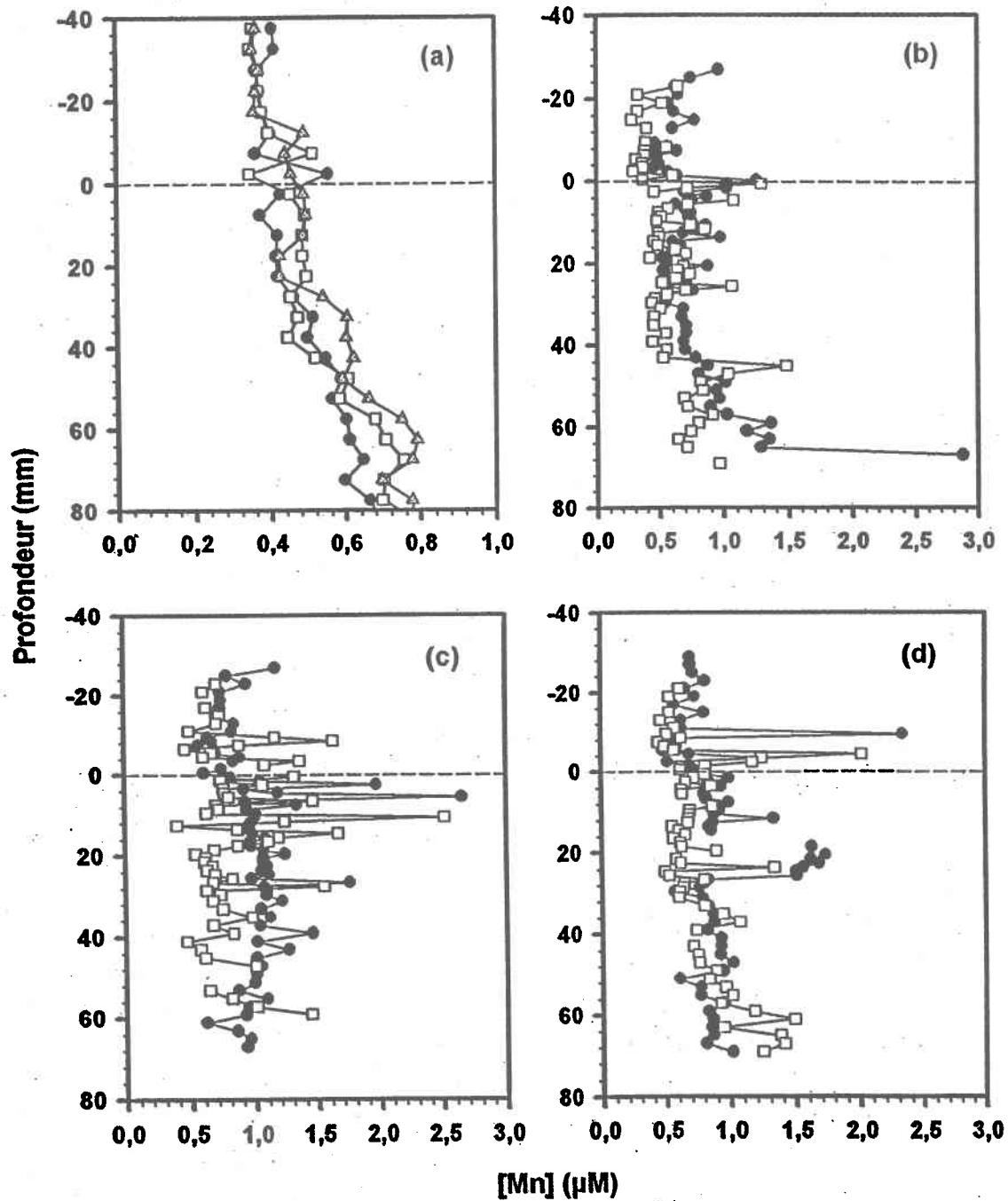


Figure 3.10 : Comparaison des profils de concentration de Mn obtenus par dialyse *in situ* (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Mn obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments du bassin ouest du lac Tantaré. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

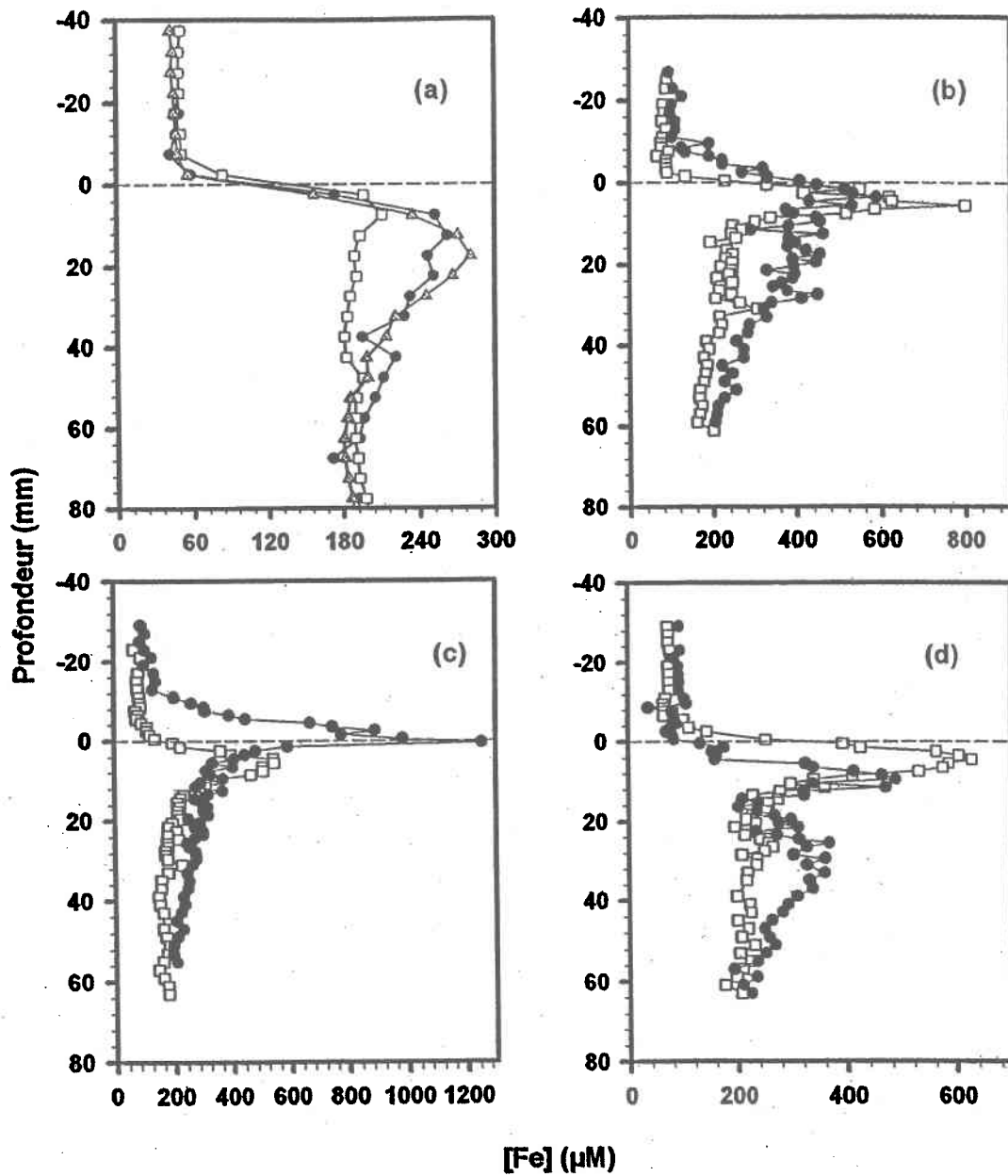


Figure 3.11 : Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse *in situ* (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c¹,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments de la baie Fitch du lac Memphrémagog. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

¹ Des algues s'étaient accumulées sur cet échantillonneur DET du côté du gel Fye.

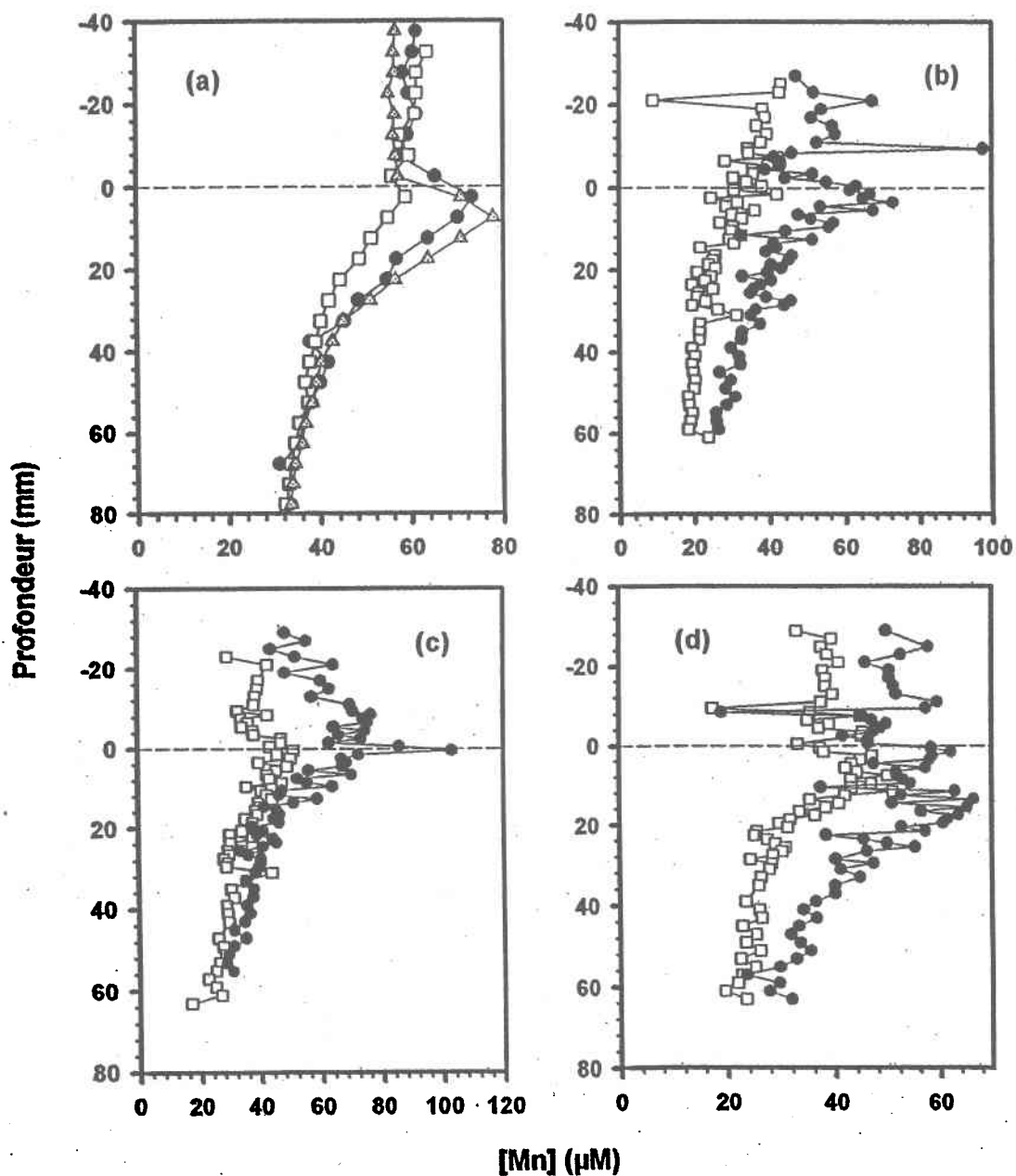


Figure 3.12 : Comparaison des profils de concentration de Mn obtenus par dialyse *in situ* (a; ●, □, △) et des microprofils de concentration de Mn obtenus avec les échantillonneurs DET (b,c,d) comprenant chacun un gel APA (□) et un gel Fye (●) dans les sédiments de la baie Fitch du lac Memphrémagog. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

3.4.1.2 Caractéristiques des microprofils obtenus par la technique DET

Les microprofils de Fe obtenus pour les deux lacs (figures 3.9b, c, d et 3.11b, c, d) montrent des pics fins près de l'interface sédiment-eau indicatifs d'une dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe. Certains des microprofils indiquent une oxydation/précipitation du Fe au-dessus du pic, très près de l'interface sédiment-eau. Dans la majorité des cas, ils montrent aussi une diffusion de Fe hors du sédiment. Les mêmes raisons qu'à la section 3.4.1.1 peuvent être invoquées pour expliquer cette perte de Fe vers la colonne d'eau. Ces pics sont définis par plus d'un point, ce qui suggère qu'ils reflètent bien des processus et non des erreurs de mesure; ils sont aussi beaucoup plus fins que ceux obtenus par dialyse *in situ*. Des pics étroits indiquent que la fixation du Fe sous forme d'oxyhydroxydes s'est effectuée rapidement dans les gels, après qu'on ait enlevé les échantillonneurs DET des sédiments et qu'on les ait plongés dans une solution basique (1 mM NaOH ; pH = 11); en effet, le processus de relaxation, qui commence à opérer dès que les gels ont été enlevés du sédiment, a tendance à élargir les pics et à diminuer leur intensité (Harper *et al.*, 1997).

Quelques microprofils de Fe ont été obtenus précédemment en utilisant des échantillonneurs DET munis de gels APA insérés *in situ* dans les sédiments du lac Esthwaite Water (Davison *et al.*, 1994; Shuttleworth *et al.*, 1999), de la rivière Conder (Shuttleworth *et al.*, 1999) et de la mer Noire (Fones *et al.*, 2001); d'autres microprofils de Fe ont été obtenus en utilisant des échantillonneurs DET munis de gels APA insérés dans des carottes de sédiments des lacs Easthwaite Water (Davison *et al.*, 1991; Davison *et al.*, 1994; Fones *et al.*, 1998; Shuttleworth *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 1999) et Windermere (Davison *et al.*, 1991). Les pics que nous observons pour les lacs Tantaré et Memphrémagog sont cependant en général plus étroits et situés plus près de l'interface sédiment-eau que ceux rapportés dans ces études. À notre connaissance, aucun microprofil de [Fe] n'a été rapporté où les échantillonneurs DET étaient munis de gels Fye.

Les microprofils de Mn obtenus dans le lac Memphrémagog (figure 3.12b, c, d) ne montrent pas une structure fine comme dans le cas du Fe dans le même lac; de plus, ils ne montrent pas, en général, un pic bien défini de Mn dissous correspondant à la dissolution réductive d'oxyhydroxydes de Mn. Les pics, lorsqu'ils sont présents, sont relativement larges, aussi larges, sinon plus que ceux obtenus par dialyse *in situ*. Ceci pourrait être dû au phénomène de relaxation dans le gel, étant donné que l'oxydation du Mn dans le gel devrait être beaucoup plus lente que celle du Fe (Stumm et Morgan, 1996). Tel qu'attendu pour les lacs acides, les microprofils de Mn dans le lac Tantaré (figure 3.10b, c, d) ne montrent pas de pic de dissolution réductive des oxyhydroxydes de Mn; ils

suggèrent une diffusion de Mn des sédiments vers la colonne d'eau. Ces microprofils, particulièrement ceux de la figure 3.10c, montrent beaucoup de pics qui sont définis par un seul point. Il est difficile d'affirmer que ces pics représentent la réalité (par exemple, variations de concentrations de Mn dû à la présence de microniches); ils peuvent être des artefacts dus à des erreurs analytiques. Les microprofils de Mn obtenus avec les échantillonneurs DET sont grossièrement semblables à ceux obtenus lorsque l'échantillonnage est effectué par dialyse *in situ*. Quelques microprofils de Mn ont été obtenus en utilisant des échantillonneurs DET munis de gels APA insérés *in situ* dans les sédiments du lac Esthwaite Water (Davison *et al.*, 1994; Shuttleworth *et al.*, 1999), de la rivière Conder (Shuttleworth *et al.*, 1999) et de la mer Noire (Fones *et al.*, 2001); d'autres microprofils de Mn ont été obtenus en insérant des échantillonneurs DET munis de gels APA dans des carottes de sédiments du lac Eastwaite Water (Davison *et al.*, 1994; Shuttleworth *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 1999). Ces microprofils montrent en général des pics de Mn évasés comme ceux qu'on observe pour le lac Memphrémagog (figure 3.12b, c, d). À notre connaissance, des échantillonneurs DET munis de gels Fye n'ont jamais été utilisés pour obtenir des microprofils de Mn.

3.4.1.3 Eaux interstitielles: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse *in situ*

La comparaison des profils de Fe et Mn obtenus par les différentes techniques dans les eaux interstitielles des deux lacs (figures 3.9 à 3.12) montre quelques points intéressants.

D'abord, la comparaison, à chaque figure, des trois microprofils obtenus pour un lac donné avec un type de gel donné (APA ou Fye) montre des différences importantes. Les pics ne sont pas toujours situés à la même profondeur et ils n'ont souvent pas la même intensité ni la même largeur. Par exemple, à la figure 3.9, les trois microprofils de Fe obtenus avec le gel APA diffèrent sur plusieurs points: i) le panneau b montre un pic de Fe à l'interface sédiment-eau qui a une intensité beaucoup plus grande que ceux des panneaux c et d; ii) la position de ce même pic de Fe varie légèrement entre les panneaux b, c et d; iii) le reste du microprofil de Fe, sous ce pic, diffère d'un panneau à l'autre. Des commentaires semblables peuvent être formulés pour les microprofils de Fe obtenus avec le gel Fye et présentés à la même figure ainsi que pour les microprofils de Mn présentés dans les figures 3.10 à 3.12. L'hétérogénéité horizontale des sédiments sur une échelle de quelques cm (distance entre les échantillonneurs) pourrait expliquer en partie ces variations entre les microprofils.

Ensuite, la comparaison des microprofils obtenus pour un métal donné dans un lac donné avec les gels APA et Fye installés d'un côté et de l'autre d'un même échantillonneur DET montre aussi des différences substantielles, même si les deux gels ne sont séparés l'un de l'autre que de quelques mm. Par exemple, à la figure 3.9: i) chacun des panneaux montre une différence importante, entre les gels APA et Fye, de l'intensité du pic de Fe situé près de l'interface sédiment-eau; ii) la position de ce pic de Fe par rapport à l'interface sédiment-eau n'est pas toujours identique pour les deux gels; iii) le reste du microprofil de Fe, sous ce pic, diffère entre les deux gels, particulièrement aux panneaux c et d. Des commentaires semblables peuvent être formulés pour les microprofils présentés dans les figures 3.10 à 3.12. Des différences semblables dans les microprofils de Fe et Mn ont été observées lorsque deux gels APA étaient installés sur un même échantillonneur; elles ont été attribuées à une hétérogénéité horizontale des sédiments à une échelle de mm, dû à la présence de microniches (Fones *et al.*, 1998; Shuttleworth *et al.*, 1999).

Finalement, la comparaison, pour un lac donné et un métal donné, entre les profils obtenus dans l'eau interstitielle échantillonnée par dialyse *in situ* et les microprofils obtenus dans l'eau échantillonnée par DET montre aussi des différences importantes. Par exemple, on remarque à la figure 3.9 que: i) le pic de Fe situé sous l'interface sédiment-eau est beaucoup plus large lorsqu'il est obtenu par dialyse *in situ* (panneau a) que lorsqu'il l'est par la technique DET (panneaux b, c et d); ii) l'intensité de ce pic est beaucoup plus faible dans le panneau a que dans les autres. Des observations semblables s'appliquent aussi aux figures 3.11 et 3.12. Ces différences dans la largeur et l'intensité des pics sont attendues, étant donné que la résolution verticale de la dialyse *in situ* (5 mm) est plus faible que celle de la technique DET (1 mm). Par ailleurs, hors de cette zone, les concentrations de Fe ou Mn obtenues en échantillonnant par la technique DET sont généralement différentes de celles obtenues par dialyse *in situ*. Par exemple, à la figure 3.9, pour les profondeurs entre 40 et 80 mm, où les concentrations sont relativement constantes, on trouve les valeurs de concentrations de Fe moyennes (\pm ET) suivantes: 42 ± 9 μ M pour la dialyse *in situ*, 92 ± 15 , 94 ± 20 et 122 ± 16 pour la technique DET utilisant le gel APA (panneaux b, c et d) et 105 ± 10 ; 96 ± 13 ; 84 ± 6 pour la technique DET utilisant le gel Fye (panneaux b, c et d). Les différences de concentrations entre les techniques utilisées pour l'échantillonnage est plus prononcée pour le lac Tantaré qui présente une force ionique faible que pour le lac Memphrémagog dont la force ionique est plus élevée.

3.4.1.4 Eau surnageante: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse *in situ*

À l'observation de concentrations de Fe ou Mn dans l'eau interstitielle plus élevées lorsque l'eau est échantillonnée par la technique DET que lorsqu'elle l'est par dialyse *in situ*, on pourrait objecter que ces différences sont dues à l'hétérogénéité horizontale des sédiments. Cette objection ne devrait cependant pas tenir pour l'eau surnageante où les concentrations de Fe et Mn devraient être relativement homogènes. Les figures 3.13 et 3.14 montrent une comparaison des concentrations de Fe ou Mn (moyennes \pm ET) dans l'eau surnageante lorsque l'échantillonnage est effectué par dialyse *in situ* et par la technique DET. Pour faciliter la comparaison, nous n'avons retenu que les valeurs obtenues généralement entre 5 et 40 mm au-dessus de l'interface sédiment-eau, c'est-à-dire dans la région où les gradients de concentrations sont faibles (voir les figures 3.9 à 3.12).

La figure 3.13 montre que les concentrations de Fe, lorsque l'eau est échantillonnée par la technique DET avec les gels APA ($[Fe]_{APA}$) ou Fye ($[Fe]_{Fye}$), sont clairement plus élevées que celles mesurées lorsque l'eau est échantillonnée par dialyse *in situ* ($[Fe]_{dial}$). Le rapport $[Fe]_{APA}/[Fe]_{dial}$ est de 23 -34 pour le lac Tantaré et de 1.5 - 1.8 pour le lac Memphrémagog, alors que le rapport $[Fe]_{Fye}/[Fe]_{dial}$ est de 14 -21 pour le lac Tantaré et de 2.0 - 2.3 pour le lac Memphrémagog. Ces résultats sont consistants avec le fait qu'on observe des $[Fe]$ généralement plus élevées pour l'eau interstitielle échantillonnée par la technique DET que pour celle obtenue par dialyse *in situ* (figures 3.9 et 3.11). Les différences de $[Fe]$ entre techniques d'échantillonnage sont beaucoup plus grandes pour le lac Tantaré (faible force ionique) que pour le lac Memphrémagog (force ionique plus élevée); ce comportement est en accord général avec l'observation que les valeurs de K_d augmentent avec une diminution de la force ionique (section 3.3).

D'après la figure 3.14, les concentrations de Mn mesurées dans l'eau surnageante obtenue par la technique DET avec les gels APA ($[Mn]_{APA}$) ou Fye ($[Mn]_{Fye}$) sont souvent différentes de celles mesurées dans l'eau surnageante obtenue par dialyse *in situ* ($[Mn]_{dial}$). Le rapport $[Mn]_{APA}/[Mn]_{dial}$ est de 1.2 -1.8 pour le lac Tantaré et de 0.5 - 0.7 pour le lac Memphrémagog, alors que le rapport $[Mn]_{Fye}/[Mn]_{dial}$ est de 1.7 -2.5 pour le lac Tantaré et de 0.8 - 1.0 pour le lac Memphrémagog. Les valeurs de $[Mn]_{APA}/[Mn]_{dial}$ plus petites que 1 observées pour l'eau surnageante du lac Memphrémagog sont en accord général avec les valeurs de ce rapport dans les eaux interstitielles de ce lac (comparer le panneau 3.12a avec les panneaux 3.12b, c et d). Pour le lac Tantaré, les valeurs des rapports $[Mn]_{APA}/[Mn]_{dial}$ et $[Mn]_{Fye}/[Mn]_{dial}$ légèrement plus élevées que 1 pour l'eau surnageante sont compatibles avec les valeurs de ces rapports dans l'eau interstitielle de ce lac (comparer le panneau 3.10a avec les panneaux 3.10b, c et d).

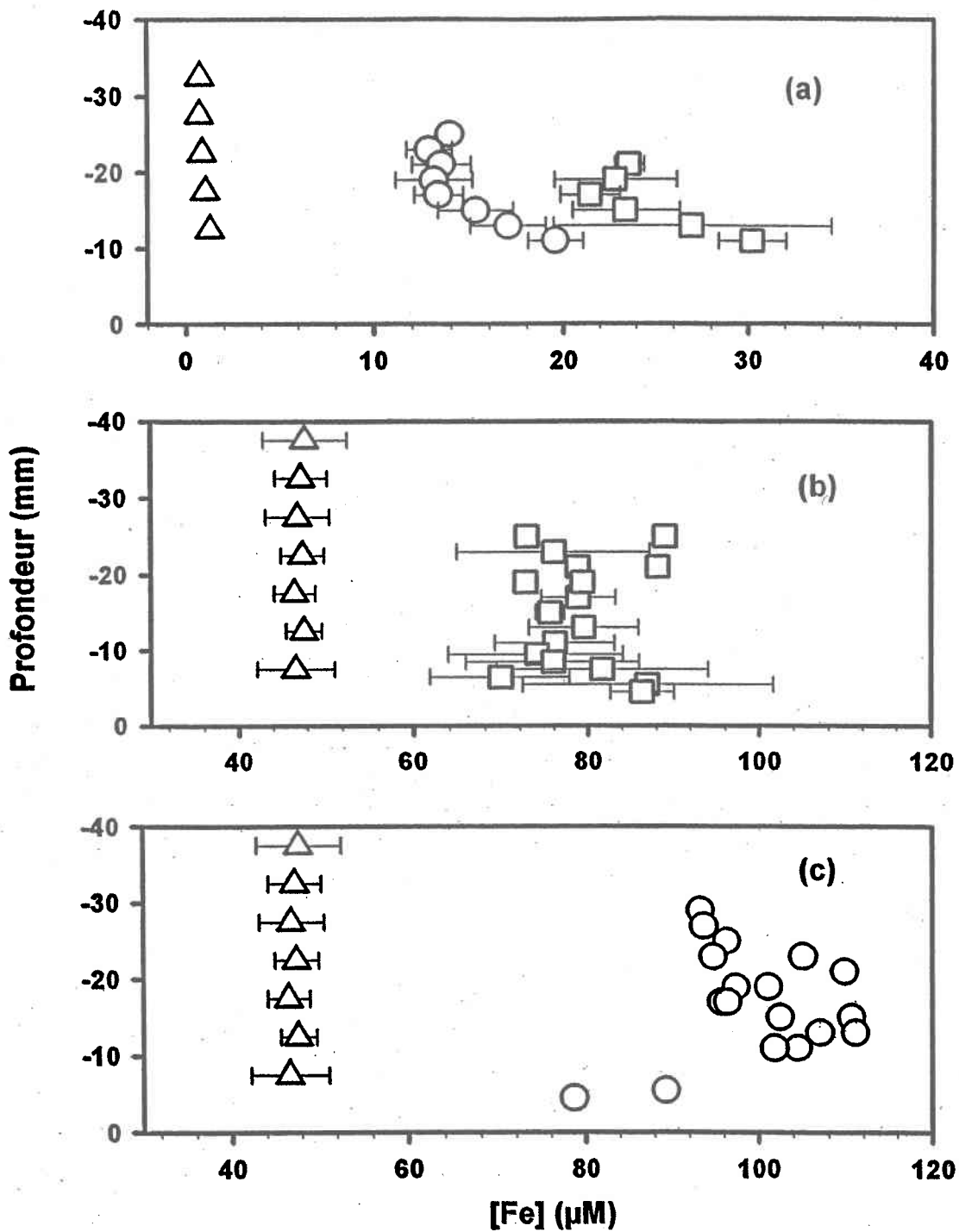


Figure 3.13 : Comparaison des concentrations de Fe obtenues au-dessus de l'interface sédiment-eau par la dialyse *in situ* (Δ) avec celles obtenues par la technique DET utilisant des gels APA (□) ou Fye (O). Il s'agit de moyennes (\pm ET) de trois valeurs, sauf dans le cas où il n'y a pas de barre d'erreur. (a): lac Tantaré et (b,c): lac Memphrémagog.

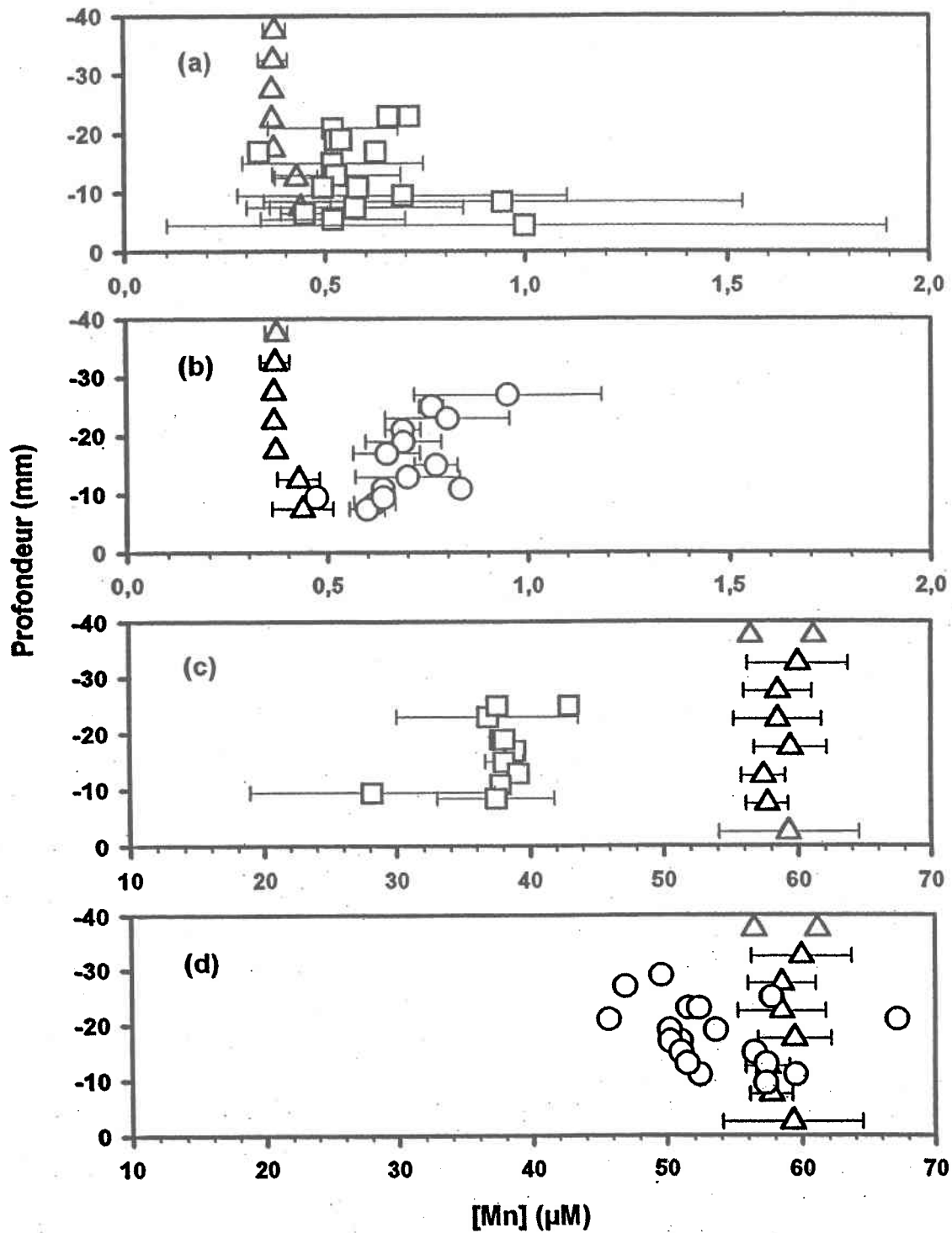


Figure 3.14 : Comparaison des concentrations de Mn obtenues au-dessus de l'interface sédiment-eau par la dialyse *in situ* (Δ) avec celles obtenues par la technique DET utilisant des gels APA (\square) ou Fye (O). Il s'agit de moyennes (\pm ET) de trois valeurs, sauf dans le cas où il n'y a pas de barre d'erreur. (a,b): lac Tantaré et (c,d): lac Memphrémagog .

3.4.2 Déploiement en mésocosme

Les figures 3.15 et 3.16 comparent les profils de Fe(II) et Mn(II) obtenus par dialyse *in situ* avec les microprofils mesurés par la technique DET dans un mésocosme comprenant des sédiments du lac Tantaré (voir la section 2.4 pour les détails expérimentaux). Ces expériences ont été menées dans le but de minimiser l'hétérogénéité des sédiments et de vérifier si, ce faisant, on améliore la reproductibilité des profils de Fe et Mn et explique les différences de [Fe] et [Mn] observées pour les deux techniques d'échantillonnage. On notera que pour les échantillonneurs DET déployés en mésocosme, les mesures de concentration en Fe(II) et en Mn(II) dans les pièces de gel n'ont été faites que pour un échantillon sur deux afin de diminuer le nombre d'analyses.

3.4.2.1 Reproductibilité des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse *in situ*

Les figures 3.17 et 3.18 montrent, pour chaque technique d'échantillonnage, les trois profils de Fe et Mn obtenus. On y voit que, pour une technique d'échantillonnage donnée, les trois profils présentent une même forme générale. Les profils sont plus réguliers de façon générale que ceux obtenus *in situ* (figures 3.9 à 3.12) et ils montrent moins de structures fines. Cependant, des variations de [Fe] et [Mn] appréciables sont observées systématiquement entre les microprofils obtenus avec un type de gel à toutes les profondeurs. Shuttleworth *et al.* (1999) ont effectué une expérience semblable dans un mésocosme contenant des sédiments homogénéisés du lac Esthwaite Water pour vérifier la reproductibilité des microprofils de [Fe] et [Mn] obtenus par la technique DET avec des gels APA. Les courbes et les variations de concentrations de Fe et Mn inter-profils qu'ils rapportent sont très semblables à celles qu'on obtient aux panneaux b et c des figures 3.17 et 3.18. Ces auteurs rapportent des valeurs de RSD allant jusqu'à 30 % à certaines profondeurs. Le fait que les profils de [Fe] et [Mn] obtenus par dialyse *in situ* diffèrent l'un de l'autre entre 2 et 8 cm suggère que le sédiment n'est pas complètement homogène; en conséquence, une partie de la variabilité interprofils observée pour la technique DET (panneaux b et c des figures 3.17 et 3.18) peut probablement être attribuée à l'hétérogénéité des sédiments.

3.4.2.2 Comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse *in situ*

Les figures 3.15 et 3.17 montrent que l'échantillonnage avec les deux gels mène à des profils de [Fe] passablement différents, surtout en bas de profils, entre 30 et 60 mm, où les valeurs de [Fe] obtenues avec le gel Fye sont deux à trois fois plus élevées que celles obtenues avec le gel APA. L'échantillonnage par dialyse *in situ* mène, entre 40 et 60 mm à des [Fe] intermédiaires entre celles obtenues avec les deux gels. De plus la forte augmentation de [Fe], observée pour les deux gels entre 25 et 60 mm est décalée vers le haut d'environ 10-15 mm pour la dialyse *in situ*. Fones *et al.* (2001) ont comparé des profils de [Fe] obtenus *in situ* en utilisant la technique DET (gels APA) avec d'autres obtenus au même site à l'aide d'une technique conventionnelle (centrifugation et filtration de tranches de sédiments). Comme nous, ils ont trouvé que le pic de dissolution réductive du Fe obtenu avec la technique d'échantillonnage conventionnelle était décalé vers le haut d'environ 10 mm par rapport à sa position dans les microprofils obtenus avec un gel APA. Ils ont attribué cette différence à des problèmes de localisation de la position de l'interface sédiment-eau pour les échantillonneurs DET qui étaient installés à l'aide d'un sous-marin autonome. Cette explication est peu plausible dans notre cas, la position de l'interface sédiment-eau étant identifiée facilement pour chacun des échantillonneurs, étant donné que l'expérience se déroulait en mésocosme; de plus, il est peu probable que cette erreur ait été commise de façon systématique pour les trois échantillonneurs de chaque type.

Pour le manganèse (figures 3.16 et 3.18), les microprofils obtenus avec les deux gels sont, comme pour le Fe, très différents les uns des autres, notamment en bas de profils où les [Mn] sont nettement plus élevées pour les gels Fye que pour les gels APA. L'échantillonnage par dialyse *in situ* mène, entre 35 et 60 mm, à des [Mn] semblables à celles obtenues avec le gel Fye. Comme pour le Fe, les gradients prononcés de [Mn] obtenus par dialyse *in situ* entre 5 et 25 mm apparaissent environ 10 mm plus haut que pour les deux gels. Un décalage dans le même sens et de même amplitude est rapporté par Fones *et al.* (2001) pour la comparaison de microprofils de [Mn] obtenus avec des gels APA et de profils obtenus par centrifugation et filtration de sédiments.

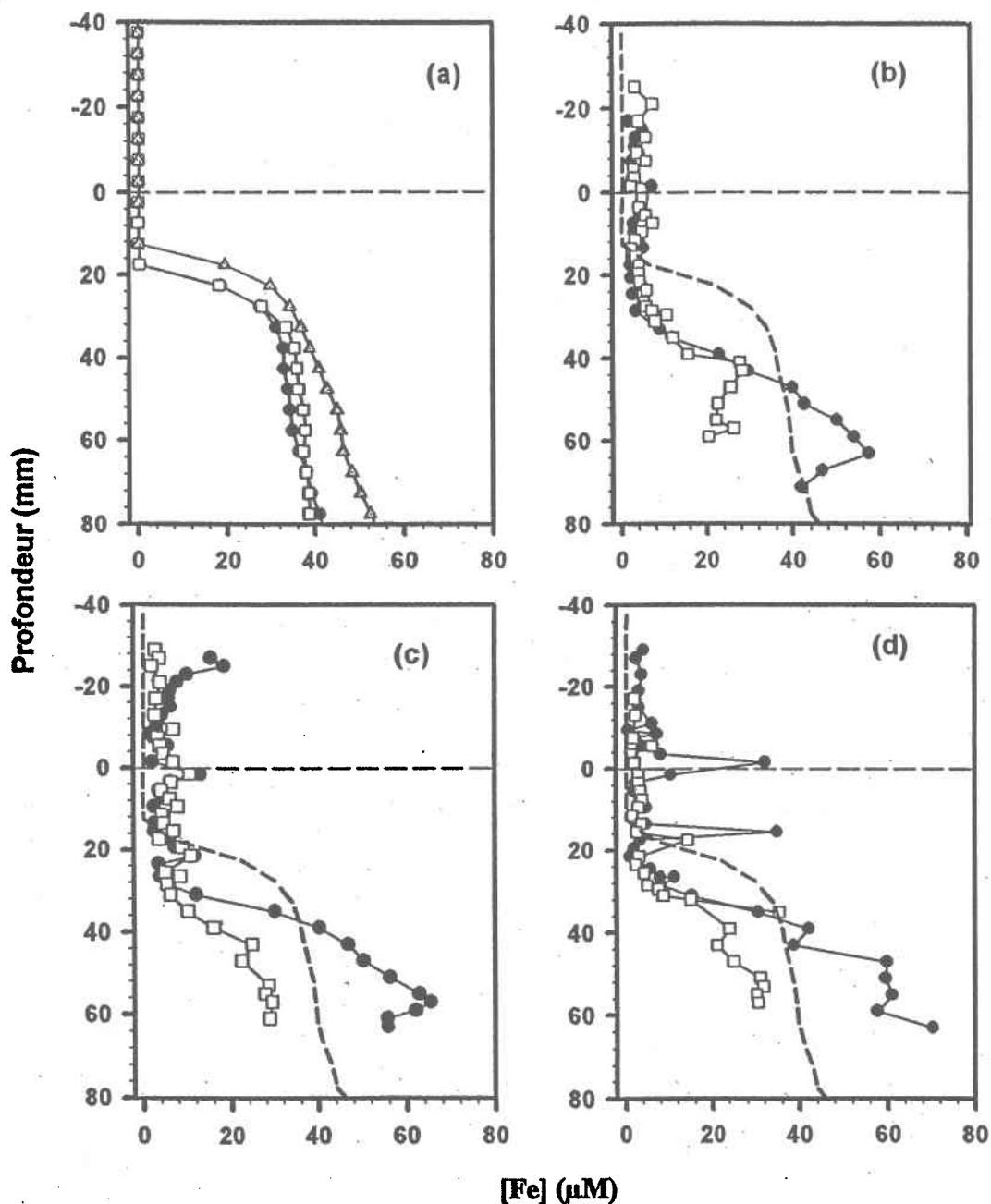


Figure 3.15 : Comparaison des profils de concentration de Fe obtenus par dialyse *in situ* (a ; ●, □, Δ) et des microprofils de concentration de Fe obtenus avec des échantillonneurs DET (b,c,d) munis chacun d'un gel APA (□) et d'un gel Fye (●) dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré. Pour faciliter la comparaison, le profil moyen obtenu par dialyse *in situ* est reproduit (courbe en pointillé) dans les panneaux b,c et d. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

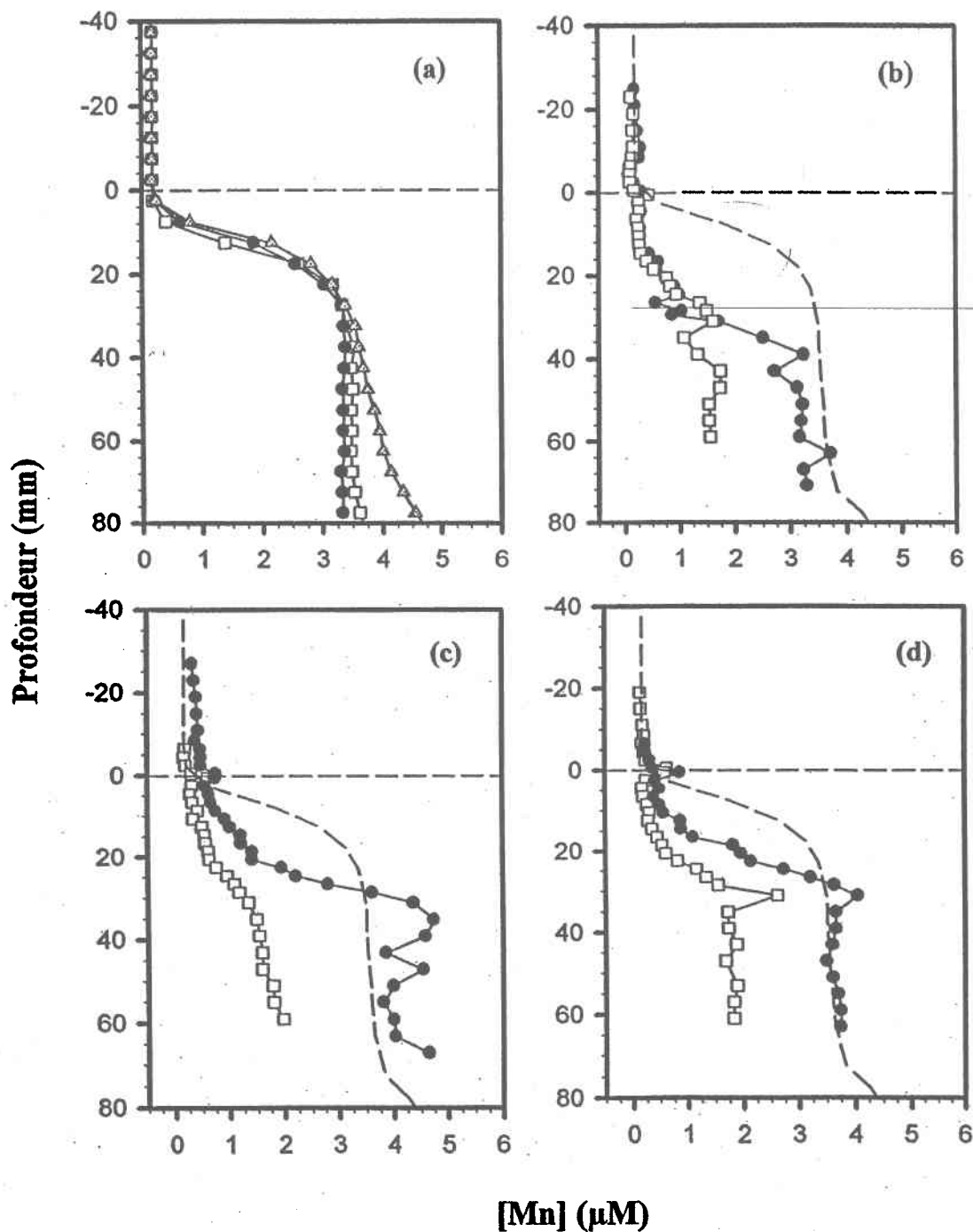


Figure 3.16 : Comparaison des profils de [Mn] obtenus par dialyse *in situ* (a ; •, □, Δ) et des microprofils de [Mn] obtenus avec des échantillonneurs DET (b,c,d) munis chacun d'un gel APA (□) et d'un gel Fye (•) dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré. Pour faciliter la comparaison, le profil moyen obtenu par dialyse *in situ* est reproduit (courbe en pointillé) dans les panneaux b, c et d. La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

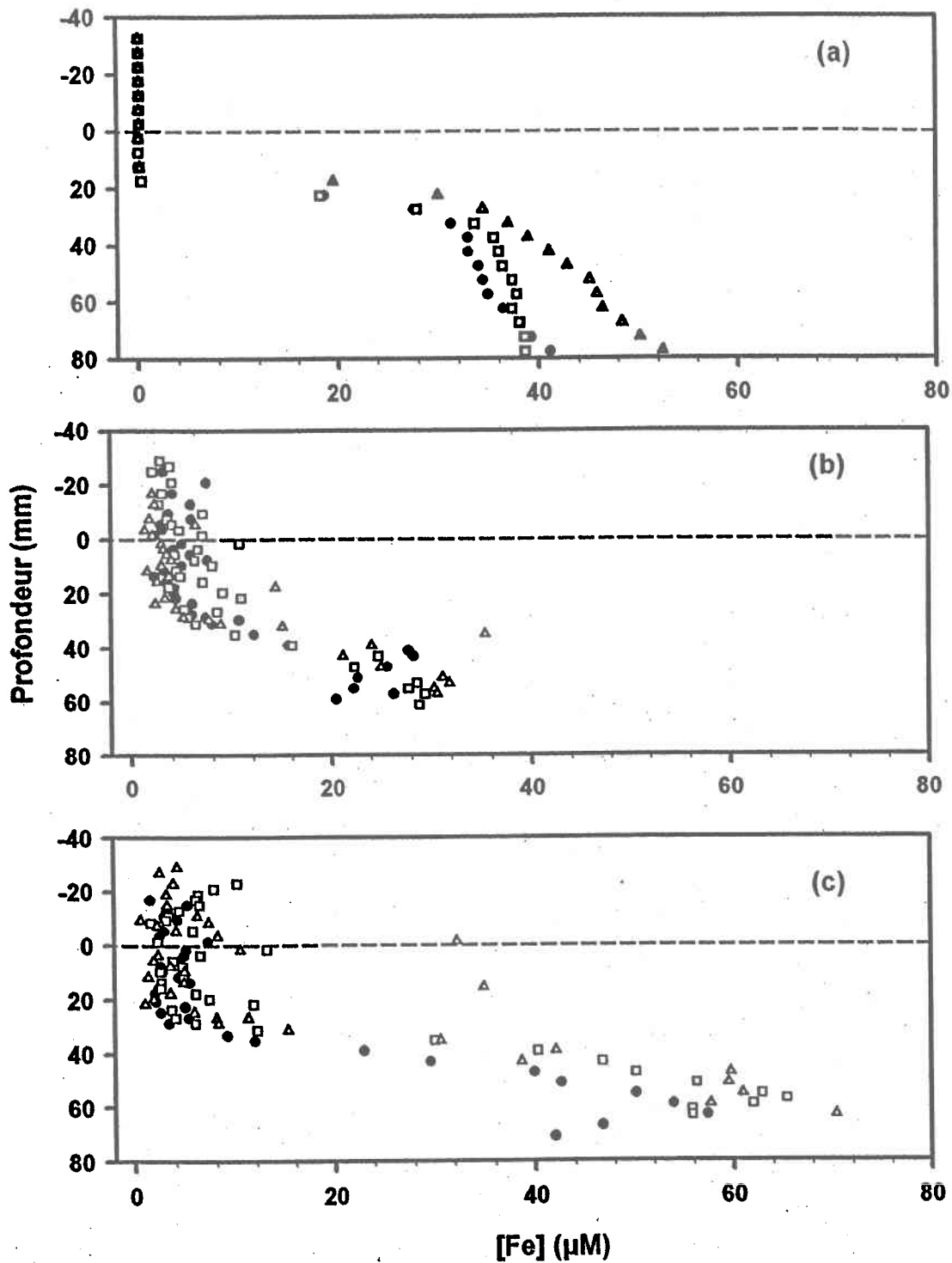


Figure 3.17 : Profils de [Fe] obtenus en triplicata, dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré, par dialyse *in situ* (a) ou par la technique DET en utilisant des gels APA (b) ou Fye (c). La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

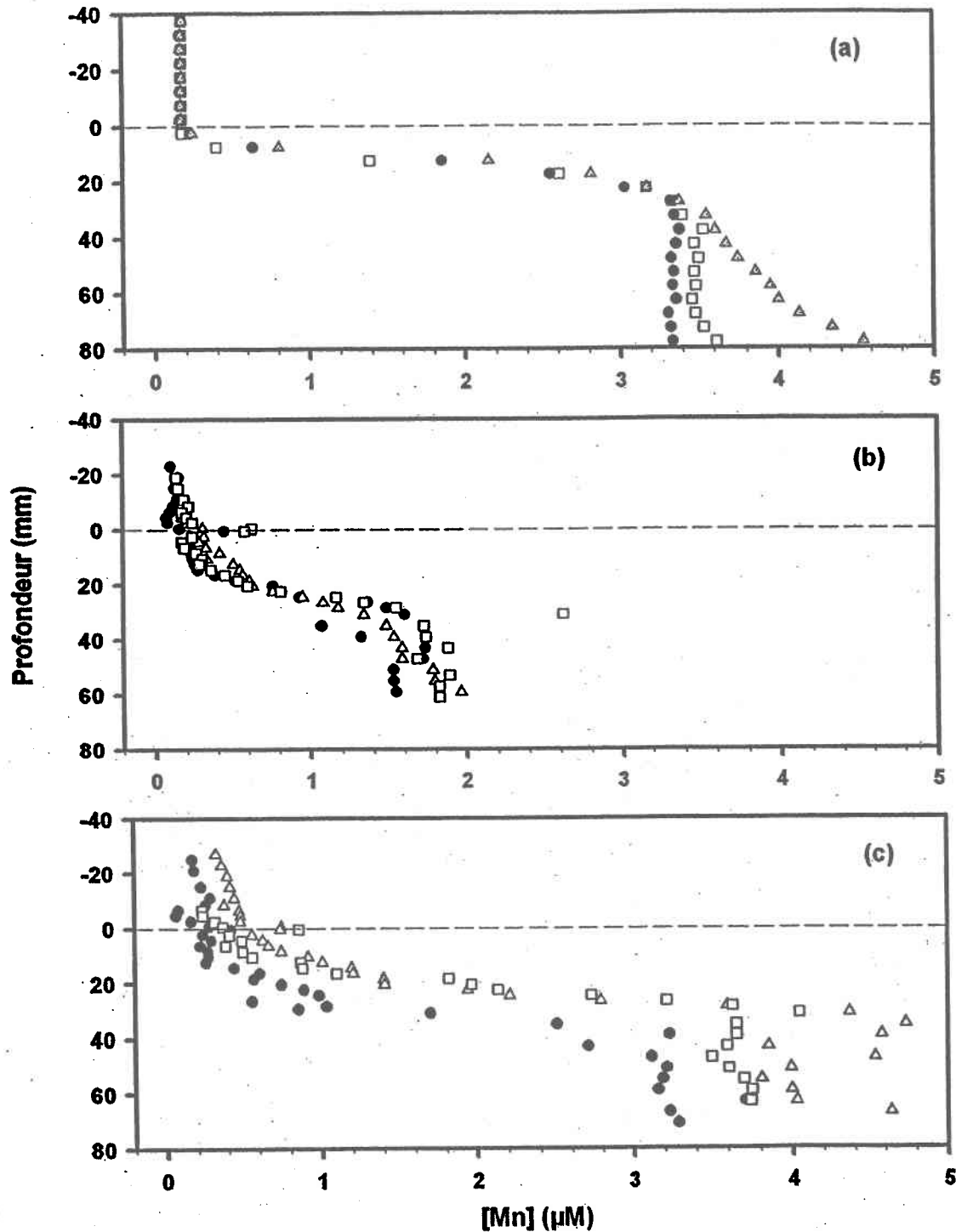


Figure 3.18 : Profils de [Mn] obtenus en triplicata, dans un mésocosme comprenant des sédiments homogénéisés du lac Tantaré, par dialyse in situ (a) ou par la technique DET en utilisant des gels APA (b) ou Fye (c). La ligne hachurée horizontale correspond à l'interface sédiment-eau.

3.4.2.3 Eau surnageante: comparaison des microprofils obtenus par la technique DET et des profils obtenus par dialyse *in situ*

Les concentrations de Fe et Mn obtenues pour l'échantillonnage de l'eau du mésocosme au-dessus de l'interface sédiment-eau par dialyse *in situ* et par la technique DET sont présentées à la figure 3.19. Ces données sont les mêmes que celles présentées dans les figures 3.15 et 3.16, l'échelle ayant été changée pour mieux discerner les variations de concentrations; ces données provenant des figures 3.15 et 3.16 avaient été obtenues pour une période d'exposition de 2 jours des échantillonneurs DET dans le mésocosme. On a ajouté, à la figure 3.19, les valeurs de [Fe] et [Mn] obtenues lorsque les échantillonneurs DET avaient été exposés pour une période de 15 jours, soit la période d'équilibration des dialyseurs. On notera que pour ces derniers échantillonneurs DET, les concentrations de Fe et Mn dans l'eau interstitielle (sous l'interface sédiment-eau) n'ont pas été mesurées.

La figure 3.19a montre que l'utilisation de gels APA pour échantillonner l'eau surnageante mène systématiquement à des concentrations de Fe plus élevées que lorsque la dialyse *in situ* est utilisée. Le rapport $[Fe]_{APA}/[Fe]_{dial}$ est de 13- 45 lorsque l'échantillonneur DET n'est laissé en place que 2 jours et il augmente à 800-2000 lorsque la durée d'exposition est de 15 jours. La figure 3.19b montre un comportement similaire lorsqu'on compare le gel Fye à la dialyse *in situ*; le rapport $[Fe]_{Fye}/[Fe]_{dial}$ est de 4-110 lorsque l'échantillonneur DET n'est laissé en place que 2 jours et il augmente à 1100-1700 lorsque la durée d'exposition est de 15 jours. Ces rapports sont élevés, peu importe le gel utilisé, et le fait que leur valeur augmente avec le temps de déploiement de l'échantillonneur est troublant. Il indique clairement un artefact. La figure 3.19c et d montre des rapports $[Mn]_{APA}/[Mn]_{dial}$ de 0.4-1.2 et $[Mn]_{Fye}/[Mn]_{dial}$ de 1.0-2.6; ces rapports ne semblent pas varier de façon systématique avec le temps de déploiement des échantillonneurs DET.

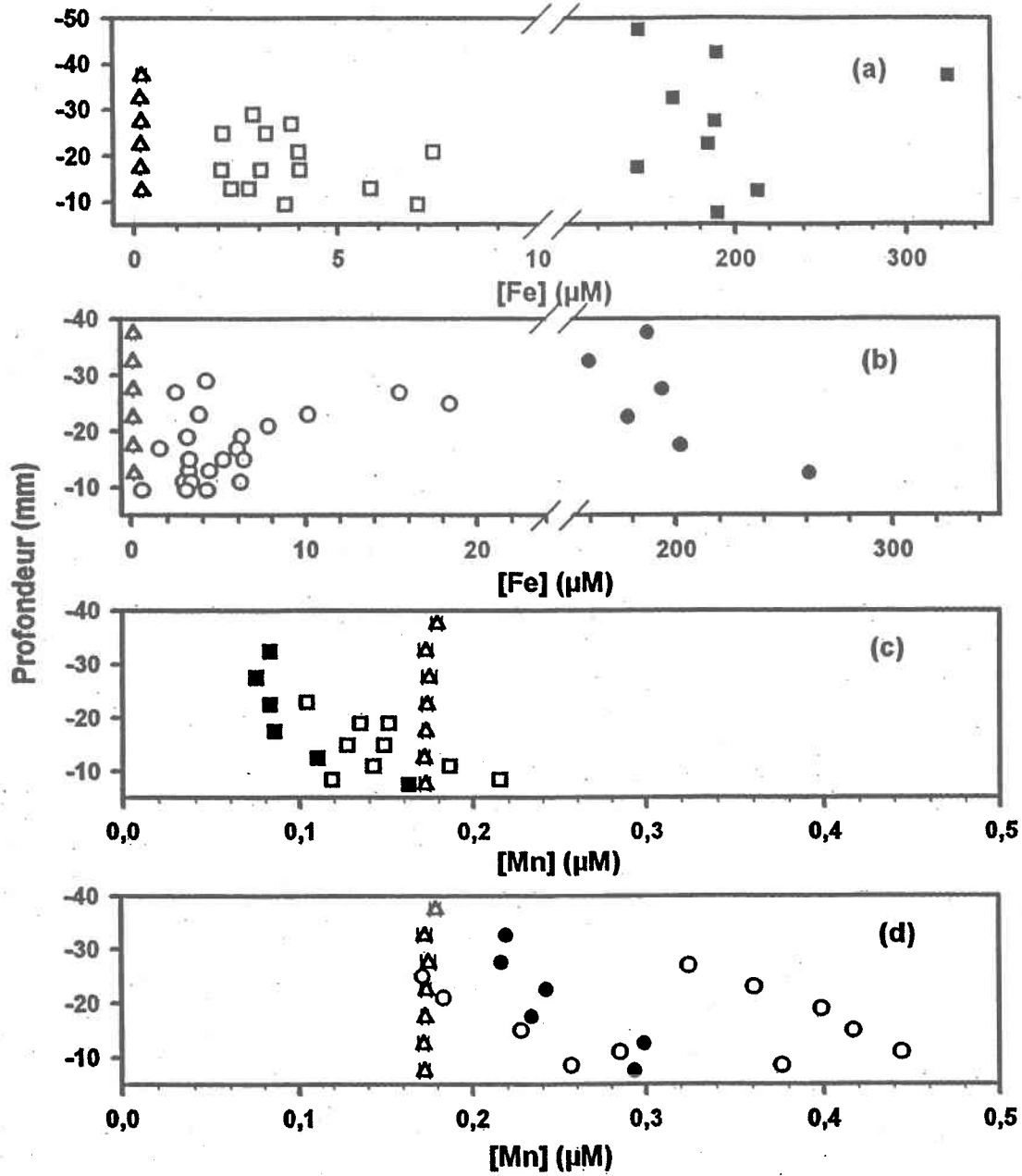


Figure 3.19 : Comparaison des valeurs de [Fe] (a et b) et [Mn] (c et d) obtenues pour l'échantillonnage par dialyse *in situ* (Δ ; moyennes \pm ET) et par la technique DET comprenant un gel APA (\square , \blacksquare) ou un gel Fye (\circ , \bullet) de l'eau surnageante du mésocosme. Les symboles vides (\square et \circ) et pleins (\blacksquare et \bullet) correspondent à des périodes d'exposition des échantillonneurs respectives de 2 et 15 jours.

3.4.3 Autres comparaisons des techniques d'échantillonnage dans la littérature

Nos résultats indiquent collectivement qu'une des deux approches (dialyse *in situ* ou technique DET) est sensible à des artefacts. Carignan *et al.* (1985) ont comparé la concentration de plusieurs métaux, dont Fe et Mn, dans l'eau interstitielle d'un même sédiment échantillonnée par dialyse *in situ* ou par centrifugation suivie par filtration; leurs résultats montrent que les concentrations de Fe et Mn obtenues par les deux techniques sont identiques. Ces informations suggèrent donc que la technique DET, plutôt que la dialyse *in situ*, est sensible à des artefacts.

Il existe un nombre très limité d'études où la technique d'échantillonnage DET a été comparée à d'autres techniques d'échantillonnage des eaux interstitielles pour y mesurer [Fe] et [Mn]. Zhang *et al.* (1999) ont comparé les concentrations de Ca, Mg, K, SO₄, Fe et Mn dans l'eau interstitielle obtenue soit avec des échantillonneurs DET munis de gels APA, soit par suction avec des seringues, à partir de trous percés dans le tube d'une carotte de sédiments; ces derniers échantillons étaient filtrés sous pression. Leurs résultats montrent que la technique DET donne des [Fe] et [Mn] jusqu'à 3 fois plus élevées que celles obtenues suite à l'échantillonnage avec les seringues. Ils ont attribué les différences au fait que la suction avec les seringues crée des canaux dans les sédiments qui drainent l'eau des couches supérieures de la colonne de sédiment. Cependant, un examen attentif de l'ensemble de leurs résultats montre que la dilution par l'eau des couches supérieures ne permet pas d'expliquer complètement les grandes différences de [Fe] et [Mn] qu'ils ont observées entre les deux techniques; leurs résultats soulèvent donc la possibilité que les mesures de [Fe] et [Mn] par la technique DET sont incorrectes.

Dans une autre étude, Fones *et al.* (2001) ont comparé les techniques DET et DGT (voir la section 1.2.3 pour une brève description de la technique DGT) avec une approche conventionnelle (centrifugation de tranches d'une carotte de sédiments) pour la mesure de [Fe] et [Mn] dans les eaux interstitielles de la mer Noire. Les techniques DGT et DET montrent entre elles des différences notables dans les concentrations de Fe et Mn et dans la position des pics de [Fe] et [Mn]. Cependant, il est difficile, à partir de ces résultats d'attribuer ces différences à des artefacts de mesure de la technique DET. En effet, la technique DGT présente elle-même des problèmes particuliers pour la détermination de concentrations de solutés dans les eaux interstitielles; parmi ces problèmes, mentionnons la possibilité d'absence de régime stationnaire des flux pendant la durée de la mesure et la difficulté de choisir les coefficients de diffusion appropriés pour calculer

les concentrations de Fe qui correspondent aux flux mesurés par l'échantillonneur. La méthode conventionnelle (centrifugation de tranches d'une carotte de sédiments) menait aussi à des différences, avec les techniques DGT et DET, de position des pics de Fe et Mn et de [Fe] et [Mn] dans l'eau interstitielle. De plus, les concentrations de Fe ($0.76 \mu\text{M}$) et Mn ($0.46 \mu\text{M}$) mesurées par la technique DET avec des gels APA étaient plus élevées que celles mesurées par simple filtration d'échantillons d'eau (non mesurable pour Fe et $0.2 \mu\text{M}$ pour Mn). Ces résultats suggèrent, encore une fois, que la technique DET ne mesure pas correctement les concentrations de Fe et Mn.

3.4.4 Résumé des évidences d'artéfacts de la technique DET

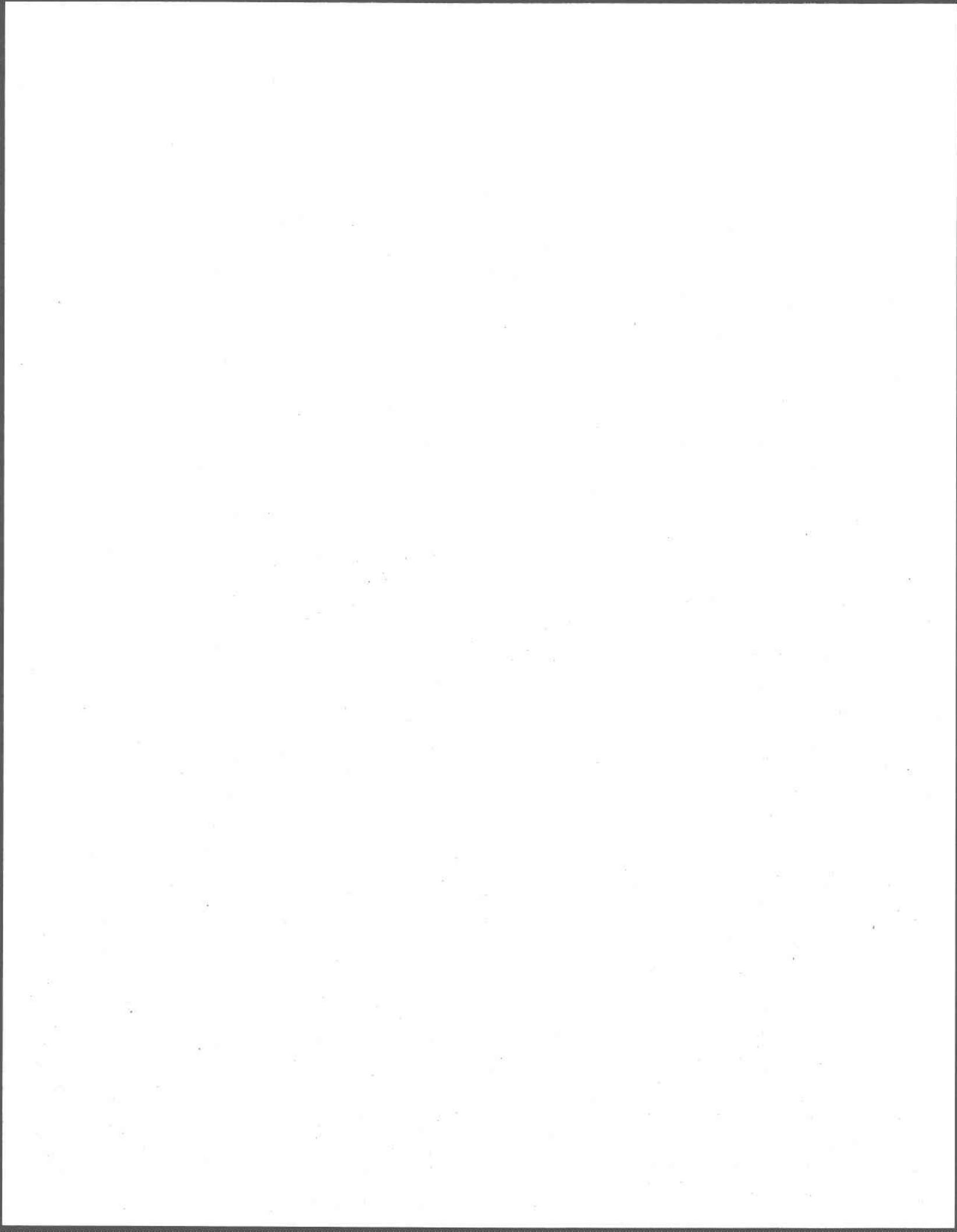
Plusieurs des résultats présentés dans cette étude ou relevés dans la littérature suggèrent fortement que la technique DET ne permet pas d'obtenir facilement des concentrations de Fe et Mn correctes dans les eaux interstitielles. Ils sont résumés ci-dessous.

- 1) Les coefficients de distribution de Fe et Mn entre la solution externe et l'eau des gels APA et Fye sont différents de l'unité et varient avec le pH, la nature et la concentration des ions majeurs et la concentration de Fe ou Mn (section 3.3). Ces résultats suggèrent que les gels ne sont pas inertes et que leur calibration pour les mesures de Fe et Mn dans les eaux interstitielles peut être compliquée.
- 2) Les [Fe] obtenues *in situ* dans les eaux interstitielles des lacs Tantaré et Memphrémagog par la technique DET sont généralement plus élevées que celles obtenues par dialyse *in situ* (figures 3.9 et 3.11). Ces différences de [Fe] sont plus importantes pour le lac Tantaré (faible force ionique) que pour le lac Memphrémagog (force ionique plus élevée). Les [Mn] obtenues dans les eaux interstitielles des mêmes lacs par la technique DET diffèrent de celles obtenues par dialyse *in situ* (figures 3.10 et 3.12). Les figures 3.9 à 3.12 montrent aussi que les [Fe] et [Mn] dans les eaux interstitielles diffèrent entre les gels APA et Fye.
- 3) Les [Fe] obtenues *in situ* dans les eaux surnageantes des lacs Tantaré et Memphrémagog par la technique DET sont systématiquement plus élevées que celles obtenues par dialyse *in situ* (figure 3.13); la différence entre les deux techniques est spécialement importante (facteur 15 à 35) pour le lac Tantaré. Les [Mn] obtenues dans les eaux surnageantes des mêmes lacs par la technique DET diffèrent également de celles obtenues par dialyse *in situ* (figure 3.14).
- 4) Lors de l'expérience en mésocosme, on a trouvé que les [Fe] (figures 3.15 et 3.17) et [Mn] (figures 3.16 et 3.18) mesurées par la technique DET étaient différentes de celles mesurées par

dialyse *in situ*. Les figures 3.15 à 3.18 montrent aussi que les [Fe] et [Mn] diffèrent entre les gels APA et Fye.

5) Les [Fe] obtenues dans les eaux surnageantes du mésocosme par la technique DET sont systématiquement plus élevées que celles obtenues par dialyse *in situ* (figure 3.19); de plus, elles dépendent fortement du temps de déploiement des échantillonneurs DET. Par ailleurs, les [Mn] obtenues par la technique DET diffèrent également de celles obtenues par dialyse *in situ* (figure 3.14), mais la différence ne semble pas dépendre du temps de déploiement.

6) Dans deux autres études, la technique DET a été comparée à d'autres techniques conventionnelles d'échantillonnage de l'eau interstitielle. Ces études ont montré des différences importantes entre les profils de Fe et Mn obtenus par la technique DET et par les autres techniques. Si on ne met pas en doute les mesures effectuées avec les techniques conventionnelles (ex. centrifugation et filtration de tranches de sédiments et dialyse *in situ* pour l'eau interstitielle; filtration d'échantillons d'eau et dialyse *in situ* pour l'eau surnageante), il faut alors questionner la validité des valeurs de concentrations obtenues par la technique DET.



CHAPITRE 4: CONCLUSIONS

La technique DET permet en principe d'obtenir une résolution verticale de l'ordre de l'épaisseur du gel utilisé (habituellement de l'ordre du mm) pour les profils de solutés dans les eaux interstitielles. Nous avons effectivement obtenu des pics de [Fe] très fins lorsque des échantillonneurs DET étaient déployés *in situ* dans des lacs. De tel microprofils, s'ils s'avéraient représenter la réalité, auraient plusieurs applications; par exemple, ils permettraient d'améliorer nos calculs de flux diffusif, de mieux identifier les réactions diagénétiques du Fe et d'autres éléments dont le cycle géochimique est associé à celui du Fe et de mieux comprendre l'hétérogénéité des sédiments à fine échelle.

Nos expériences mettent cependant en lumière de fortes possibilités d'artefacts lorsque la technique DET est utilisée dans sa forme actuelle pour obtenir des microprofils de [Fe] et [Mn]. On a trouvé que les concentrations de Fe et Mn obtenues avec la technique DET correspondent rarement à celles mesurées lorsque d'autres approches (dialyse *in situ*, centrifugation et filtration) sont utilisées pour obtenir les échantillons d'eau interstitielle. Certains de nos résultats suggèrent un problème de calibration des gels, étant donné que la solubilité de Fe et Mn dans les gels semble varier avec plusieurs conditions environnementales comme le pH, la force ionique et la concentration de Fe ou Mn.

Certains de nos résultats montrent aussi que les concentrations de Fe mesurées par la technique DET dépendent du temps de déploiement des échantillonneurs. L'intensité de cet effet semble varier le long du profil: il est plus important dans l'eau surnageante que dans l'eau interstitielle, du moins plus bas que le pic qu'on attribue à la réduction du Fe; on constate aussi que cet effet est plus important au lac Tantaré qu'au lac Memphrémagog. On peut spéculer sur les causes de cette dépendance temporelle de [Fe]. Par exemple, l'eau surnageante dans le lac Tantaré, même si elle est oxygénée, contient sans doute du Fe(II) parce que le lac présente un pH relativement bas (~5.5) et que l'on sait que la vitesse d'oxydation de Fe(II) à ce pH est lente; on peut imaginer que du Fe(II) soit oxydé continuellement dans le gel, ce qui contribuerait à maintenir constamment un gradient de Fe(II) dans le gel et donc une accumulation continue de Fe. Il pourrait aussi s'agir d'espèces de Fe(III) (ex: colloïdes de Fe; Fe complexé avec la matière organique naturelle) qui sont présentes surtout à certaines profondeurs et qui pourraient réagir avec le gel une fois la membrane traversée. Nous n'avons pas fait d'effort particulier pour identifier les espèces de Fe ou les processus responsables de la dépendance temporelle, mais il serait important

de le faire si on veut être capables d'interpréter de façon correcte les microprofils de Fe. On peut en effet imaginer que ce phénomène puisse créer des structures tout à fait artificielles dans les microprofils de Fe (même les pics fins qu'on attribue à la réduction du Fe).

Les profils de manganèse que nous avons obtenus par la technique DET sont évasés et ne montrent pas de structure fine comme le Fe. Les exemples trouvés dans la littérature montrent en général le même type de profils de Mn, sans structure fine. Il peut s'agir ici d'un phénomène de relaxation du Mn contenu dans le gel qui commence à se produire aussitôt que l'échantillonneur DET est retiré du sédiment. Le Mn(II) est plus susceptible que le Fe(II) d'être affecté par la relaxation parce que sa vitesse d'oxydation est plus lente que celle du Fe. Il serait important de clarifier si la forme des microprofils est influencée fortement par la relaxation. Une façon de le faire serait de comparer, pour un même sédiment, les microprofils de Mn obtenus par la technique DET avec ceux obtenus avec des microélectrodes voltamétriques (ex: microélectrodes d'or; Luther *et al.*, 1998, 1999).

RÉFÉRENCES

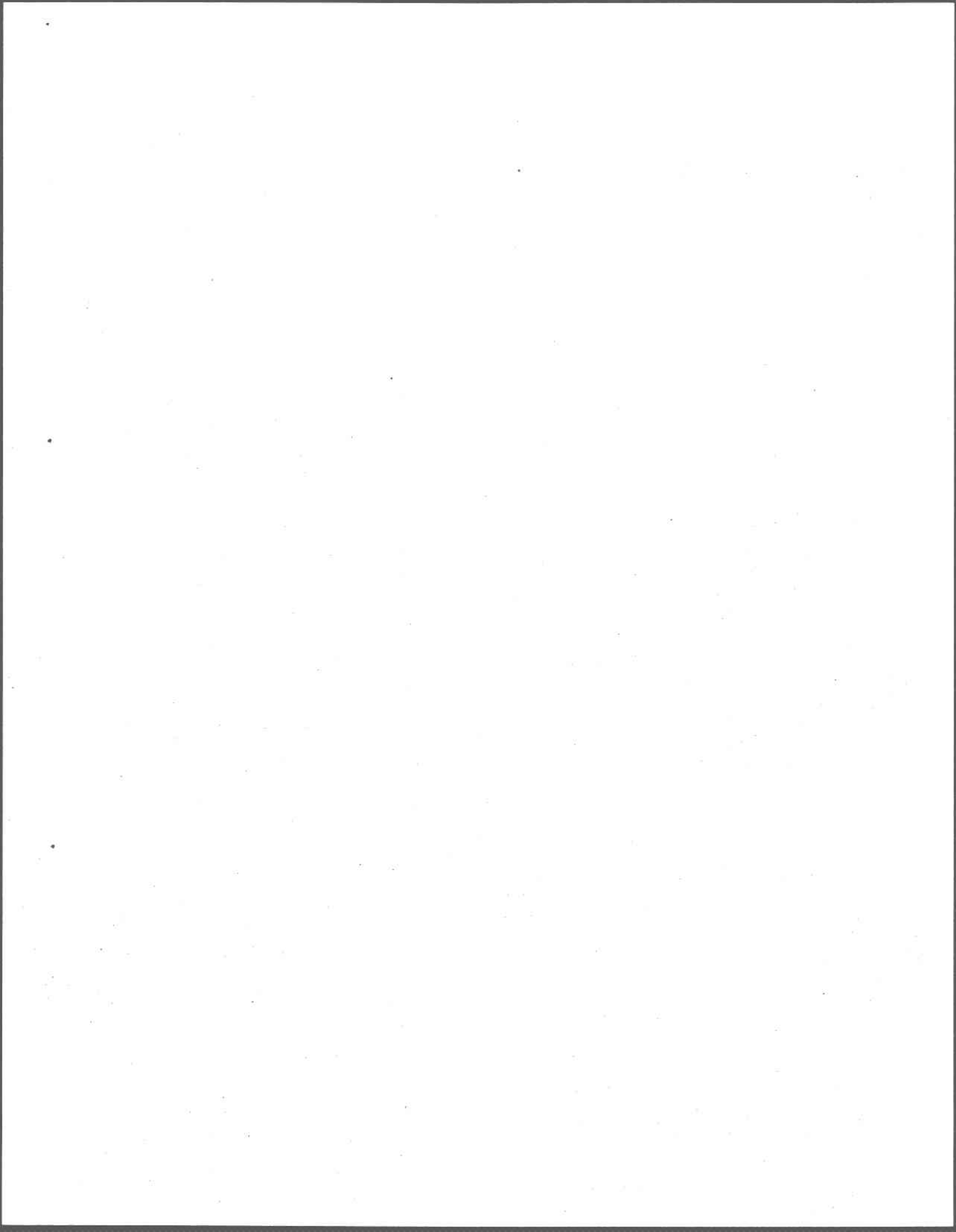
- AIP : American Institute of Physics Handbook. D.E. Gray (ed.), McGrawHill, New York, 1972.
- Alfaro-De la Torre, C., P-Y. Beaulieu et A. Tessier (2000). *In situ* measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Anal. Chim. Acta.*, **418** : 53-68.
- Balistrieri, L. S., J. W. Murray, et B. Paul (1992). The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.*, **37** : 529-548.
- Belzile, N. et A. Tessier (1990). Interaction between arsenic and iron oxyhydroxides in natural sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** : 103-109.
- Berner, R. A. (1980). *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, 241 p.
- Brandl, H. et K. W. Hanselmann (1991). Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interface. *Aquat. Sci.*, **53** : 55-73.
- Brendel, P. J. et G. W. Luther (1995). Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **29** : 751-761.
- Brøndsted, H. et J. Kopeček (1992). pH-sensitive hydrogels : characteristics and potential in drug delivery. Dans: *Polyelectrolyte Gels : Properties, Preparation and Applications*, R. S. Harland et R. K. Prud'homme (eds.), American Chemical Society, pp. 285-304.
- Cai, W. J. et C. E. Reimers (2000). Sensors for *in situ* pH and pCO₂ measurements in sewerage and at the sediment-water interface. Dans: *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, J. Buffle et G. Horvai (eds.), Wiley, pp. 75-119.
- Carignan, R. (1984). Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Ocean.*, **29** : 667-670.
- Carignan, R., F. Rapin et A. Tessier (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49** : 2493-2497.
- Carignan, R. et J. O. Nriagu (1985). Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49** : 1753-1764.
- Carignan, R., S. St-Pierre et R. Gachter (1994). Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, **39** : 468-474.
- Davison, W (1993). Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Rev.*, **34** : 119-163.
- Davison, W., G. Fones, M. Harper, P. Teasdale et H. Zhang (2000). Dialysis, DET and DGT : *In situ* diffusional techniques for studying water, sediments and soils. Dans: *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, J. Buffle et G. Horvai (eds.), Wiley, pp. 495-569.

- Davison, W., G. M. Grime, J. A. W. Morgan et K. Clarke (1991). Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, **352** : 323-325.
- Davison, W., G. R. Fones et G. W. Grime (1997). Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100- μm resolution. *Nature*, **387** : 885-888.
- Davison, W., H. Zhang (1994). *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367** : 546-548.
- Davison, W., H. Zhang et G. W. Grime (1994). Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environ. Sci. Technol.*, **28** : 1623-1632.
- De Beer, D. (2000). Potentiometric microsensors for *in situ* measurements in aquatic environments. Dans: *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, J. Buffle et G. Horvai (eds.), Wiley, pp. 161-194.
- Dzombak, D. et F. M. M. Morel (1990). Surface Complexation Modeling : Hydrated Ferric Oxide. Wiley.
- Elderfield, H., R. J. McCaffrey, N. Luedtke, M. Bender et V.W. Truesdale (1981). Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediment. *Am. J. Sci.*, **281** : 1021-1055.
- Fatin-Rouge, N., A. Milton, J. Buffle, R. Goulet et A. Tessier (2003). Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels : the relative influence of electrostatic and specific interactions (soumis à *J. Phys. Chem. B*).
- Fones, G. R. W. Davison, O. Holby, B. B. Jorgensen et B. Thamdrup (2001). High-resolution metal gradients measured by *in situ* DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander. *Limnol. Oceanogr.*, **46** : 982-988.
- Fortin, D., G. G. Leppard et A. Tessier (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** : 4391-4404.
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen et P. Dauphin (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** : 1075-1090.
- Gaudreau, E (1997). Développement d'une méthode d'analyse pour mesurer *in situ* de faibles concentrations d'orthophosphates. Thèse de maîtrise, INRS-Eau, pp. 23.
- Gimpel, J., H. Zhang, W. Hutchinson et W. Davison (2001). Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Anal. Chim. Acta.*, **448** : 93-103.
- Glud, R. N., J. K. Gunderson et N. B. Ramsing (2000). Electrochemical and optical oxygen microsensors for *in situ* measurements. Dans: *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, J. Buffle et G. Horvai (eds.), Wiley, pp. 19-73.
- Harper, M. P., W. Davison, et W. Tych (1997). Temporal, spatial and resolution constraints for *in situ* sampling devices using diffusional equilibration: Dialysis and DET, *Environ. Sci. Technol.*, **31** : 3110-3119.

- Hesslein, R. H. (1976). An *in situ* sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.*, **21** : 912-914.
- Jhon, M.S. et J.D. Andrade (1973). Water and hydrogels. *J. Biomed. Mater. Res.*, **7** : 509-522.
- Johnson, C. A., L. Sigg et U. Lindauer (1992). The chromium cycle in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.*, **37** : 315-321.
- Khare, A. R. et N. A. Peppas (1993). Investigation of hydrogel water in polyelectrolyte gels using differential scanning calorimetry. *Polymer*, **34** : 4736-4739.
- Krom, M. D., P. Davison, H. Zhang et W. Davison (1994). High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.*, **39** : 1967-1972.
- Kuhl, M. et C. Steuckart (2000). Sensor for *in situ* analysis of sulfide in aquatic systems. Dans: *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, J. Buffle et G. Horvai (eds.), Wiley, pp. 121-159.
- Leland, J. J., J. B. Rasmussen et J. Kalff (1994). A mass-balance analysis of trace metals in two weedbeds. *Water, Air and Soil Pollution.*, **75** : 107-119.
- Li, Y.-H. et S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38** : 703-714.
- Luther, G. W., B. Sundby, B. L. Lewis, P. J. Brendel et N. Silverberg (1997). Interaction of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** : 4043-4052.
- Luther, G. W., B. T. Glazer, L. Hohmann, J. I. Popp, M. Taillefert, T. F. Rozan, P. J. Brendel, S. M. Theberge et D. B. Nuzzio (2001). Sulfur speciation monitored *in situ* with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *J. Environ. Monit.*, **3** : 61-66.
- Luther, G. W., C. E. Reimers, D. B. Nuzzio et D. Lovalvo (1999). *In situ* deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(-II) and pH in porewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **33** : 4352-4356.
- Luther, G. W., P. J. Brendel, B. L. Lewis, B. Sundby, L. Lefrancois, N. Silverberg et D. B. Nuzzio (1998). Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I-, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode. *Limnol. Oceanogr.*, **43** : 325-333.
- Lyons, W. B., H. E. Gaudette et G. M. Smith (1979). Pore water sampling in anoxic carbonate sediments : oxidation artefacts. *Nature*, **277** : 48-49.
- Matisoff, G. (1995). Effects of bioturbation on solute and particle transport in sediments. Dans : *Metal Contaminated Aquatic Sediments.*, H.E. Allen (ed.), Ann Arbor Press Inc., pp. 201-272.
- Mayer, L. M. (1976). Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags. *Limnol. Oceanogr.*, **21** : 909-912.
- Ministère de l'énergie et des ressources (1980). Région de Baie-Fitch – Lac Massawippi. Rapport géologique-I96, Römer, 59 p.

- Ministère de l'environnement du Québec (1992). Réserve écologique de Tantaré : Bibliographie annotée des travaux de recherche et d'acquisition de connaissances. Direction de la conservation et du patrimoine écologique. 54 p.
- Ministère de l'Environnement et de la Faune ; Guide de procédures (1996). Assurances et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie. Les publications du Québec, 52 p.
- Morel, F. M. M. et J. G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley Intersciences, 588 p.
- Morfett, K., W. Davison et J. Hamilton-Taylor (1988). Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.*, **11** : 107-114.
- Morohashi, S., S. Akakabe, T. Isobe et T. Sasakura (1990). Adsorption properties of metal ions onto hydrolysed polyacrylamide gel. *J. Chem. Engin. Japan*, **23** : 275-279.
- Ohmori, T., T. Ammiya, J-I. Kawahara, K. Kamiya, T. Yamaguchi et M. Kawamura (1998). Diffusion of Electrolyte in Shrunken Polyacrylamide Gel. *J. Chem. Engin. Japan*, **31** : 302-305.
- Qu, X., A. Wirsen et A.-C. Albertson (2000). Novel pH-sensitive chitosan hydrogels : swelling behavior and states of water. *Polymer*, **4** : 4589-4598.
- Quinn, F. X., E. Krampff, G. Smith et V. J. McBrierty (1988). Water in Hydrogels. I. A Study Water in Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) Copolymer. *Macromolecules*, **21** : 3191-3198.
- Quinn, F. X., V. J. McBrierty, A. C. Wilson et G. D. Friends (1990). Water in Hydrogels. 3. Poly(hydroxyethyl methacrylate)/saline solution systems. *Macromolecules*, **23** : 4576-4581.
- Reeburgh W. S. (1967). An improved interstitial water sampler. *Limnol. Oceanogr.*, **12** : 163-165.
- Revsbech, N. P., L. P. Nielsen, P. B. Christensen et J. Sorensen (1988). Combined oxygen and nitrous oxide microsensor for denitrification studies. *Appl. Environ. Microbiol.*, **54** : 2245-2249.
- Sangi, M. R., M. J. Halstead et K. A. Hunter (2002). Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. *Anal. Chim. Acta*, **456** : 241-251.
- Santschi, P., P. Höhener, G. Benoit, et M. B-T. Brink (1990). Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.*, **30** : 269-315.
- Shuttleworth, S. M., W. Davison et J. Hamilton-Taylor (1999). Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters. *Environ. Sci. Technol.*, **33** : 4169-4175.
- Siegel, R.A. et B. A. Firestone (1988). pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels. *Macromolecules*, **21** : 3059-3064.

- Silverstein, R. M. et F. X. Webster (1998). Spectrometric Identification of Organic Compounds. 6^{ième} Edition, Wiley, 482 p.
- Smyth, G., F. X. Quinn et V. J. McBrierty (1988). Water in hydrogels. 2. A study of water in poly(hydroxyethyl methacrylate). *Macromolecules*, **21** : 3198-3204.
- Stumm, W et J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3^{ième} Edition, Wiley Intersciences, 1022 p.
- Tanaka, T (1992). Phase transition of gels. Dans: Polyelectrolyte Gels : Properties, Preparation and Applications, R. S. Harland et R. K. Prud'homme (eds.), American Chemical Society, pp. 1-21.
- Tanaka, T. (1981). Gels. *Sci. Am.*, **244** : 110-123.
- Teasdale, P. R., S. Hayward et W. Davison (1999). *In situ* high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films (DGT) with computer-imaging densitometry. *Anal. Chem.*, **71** : 2180-2191.
- Tessier, A., R. Carignan, B. Dubreuil et F. Rapin (1989). Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** : 1511-1522.
- Tessier, A., R. Carignan et N. Belzile (1994). Processes occurring at the sediment-water interface : Emphasis on trace elements. Dans: Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems, J. Buffle et R. DeVitre (eds.), Lewis Publishers, pp. 139-175.
- Twiss, R. M. et J. W. Moffett (2002). Comparaison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **36** : 1061-1068.
- Zhang, H. et W. Davison (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta.*, **398** : 329-340.
- Zhang, H., W. Davison et C. Ottley (1999). Remobilisation of major ions in freshly deposited lacustrine sediment at overturn. *Aquat. Sci.*, **61** : 354-361.
- Zhang, H., W. Davison, R. Gadi et T. Kobayashi (1998). *In situ* measurement of phosphate in natural waters using DGT. *Anal. Chim. Acta.*, **370** : 29-38.
- Zhang, H., W. Davison, S. Miller et W. Tych (1995). *In situ* high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe and Mn and concentrations of Zn and Cd in pore waters by DGT. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59** : 4181-4192.



ANNEXE

Tableau A.1
Caractéristiques principales du dosage de Fe et Mn avec l'ICP Vista-AES :

Appareil	ICP Vista-AES Varian
Raies spectrales utilisées	
Longueur d'onde Fe (λ)	238.204 nm et 259.940 nm
Longueur d'onde Mn (λ)	257.610 nm et 260.568 nm
Traitement de l'échantillon	
Prélèvement	30 s
Rinçage	30 s
Vitesse de la pompe	15 rpm
Calibration	
Coefficient de corrélation limite	0.995000
Type de courbe	linéaire
Analyses	
Réplicats/échantillon	3
Volume d'échantillon nécessaire	≈ 1.7 mL
Limite de détection de la méthode*	Fe _{259.940nm} = 0.3 μ g/L; R** = 6.9 Mn _{260.568nm} = 0.2 μ g/L; R = 9.0

* LDM obtenue pour une matrice acide HNO₃ 0.08M

** Ratio de conformité $4 \leq R \leq 10$; $R = \frac{\bar{x}}{LDM_{Calculée}}$

Tableau A.2
Caractéristiques principales de la méthode utilisée pour le dosage du Mn avec la GFAAS (Perkin-Elmer SIMAA 6000) :

Raie spectrale utilisée	
Lampe Mn	Cathode Perkin-Elmer
Longueur d'onde (λ)	279.50 nm
Traitement de l'échantillon	
Volume d'injection de l'échantillon	40 μ L
Modificateur de matrice (MIX 1)	NH ₄ NO ₃ 10 % + H ₃ PO ₄ 1000 mg/L (1:1)
Programme de température	
Injection	110 °C
Séchage	150 °C
Décomposition	800 °C
Atomisation	2450 °C
Analyses	
Étalons	0.375, 1.500, 3.000, 4.125 μ g/L
Réplicats/échantillon	2
Volume d'échantillon total	200 μ L
Limite de détection de la méthode*	Mn = 0.01 μ g/L; R** = 6.36

* LDM obtenue pour une matrice acide HNO₃ 2M

** Ratio de conformité $4 \leq R \leq 10$; $R = \frac{\bar{x}}{LDM_{Calculée}}$

Tableau A.3
Caractéristiques principales de la deuxième méthode utilisée pour le dosage du Fe avec la
GFAAS (Varian SpectrAA-300) :

Raie spectrale utilisée	
Lampe Fe	Cathode Varian
Longueur d'onde (λ)	248.30 nm
Traitement de l'échantillon	
Volume d'injection de l'échantillon	20 μ L
Modificateur de matrice	Aucun
Programme de température	
Injection	95 °C
Séchage	120 °C
Décomposition	1000 °C
Atomisation	2500 °C
Analyses	
Étalons	2.50, 5.00, 10.00, 20.00 μ g/L
Réplicats/échantillon	2
Volume d'échantillon total	200 μ L
Limite de détection de la méthode*	Fe = 0.31 μ g/L; R** = 6.30

* LDM obtenue pour une matrice acide HNO_3 1M

** Ratio de conformité $4 \leq R \leq 10$; $R = \frac{x}{LDM_{Calculée}}$

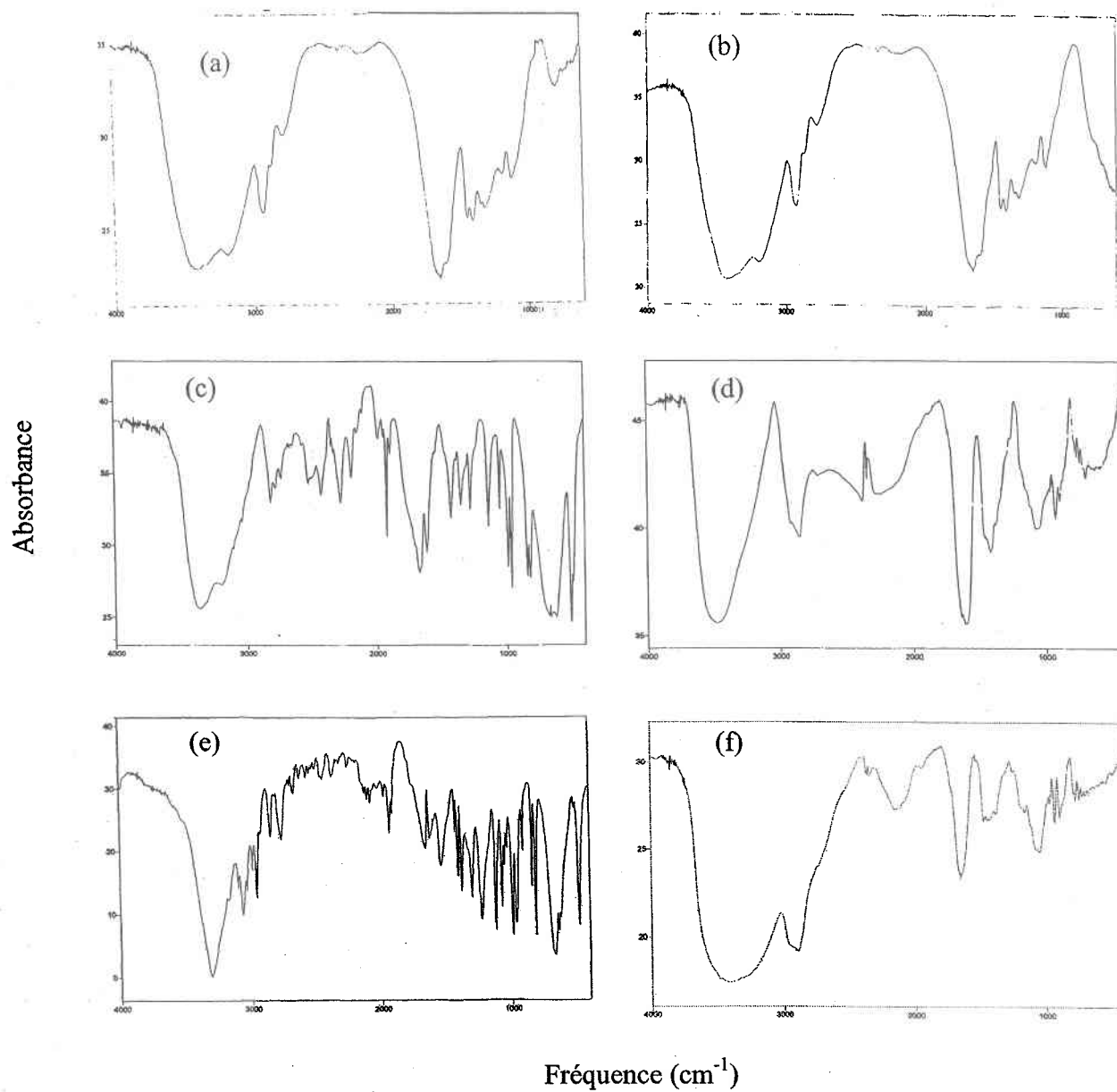
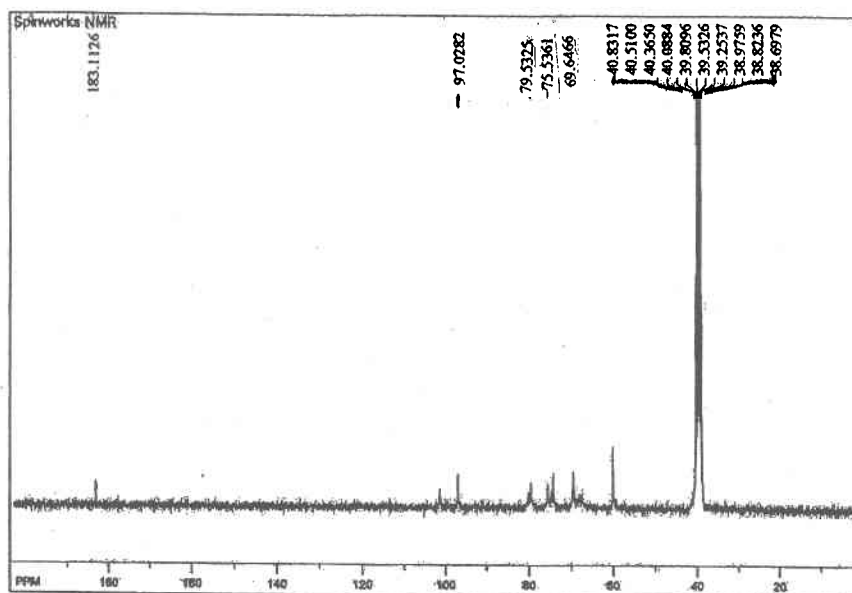
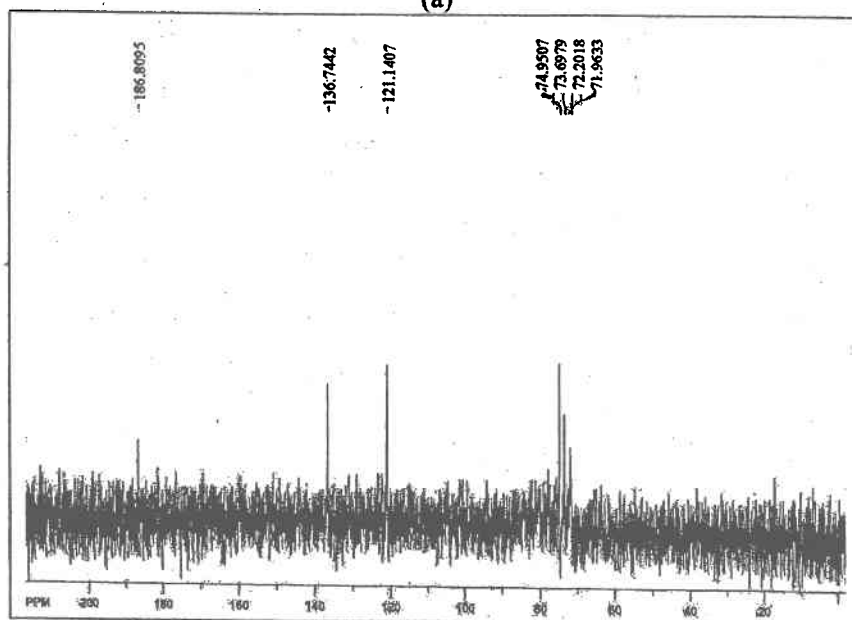


Figure A.1 : Spectres infrarouges (a) du gel APA, (b) du gel Fye, (c) de l'acrylamide, (d) de l'AcrylAide, (e) du bis-acrylamide et (f) de l'agarose.



(a)



(b)

Figure A.2 : Spectre RMN ^{13}C de (a) l'agarose dans le DMSO deutéré (pic à 39.7 ppm) et de (b) l'AcryAide dans l'eau deutérée dont les pics à 183.1126 ppm et 186.8095 correspondent aux groupements carboxylates dans l'agarose et dans l'AcryAide respectivement.

Profondeur (m)

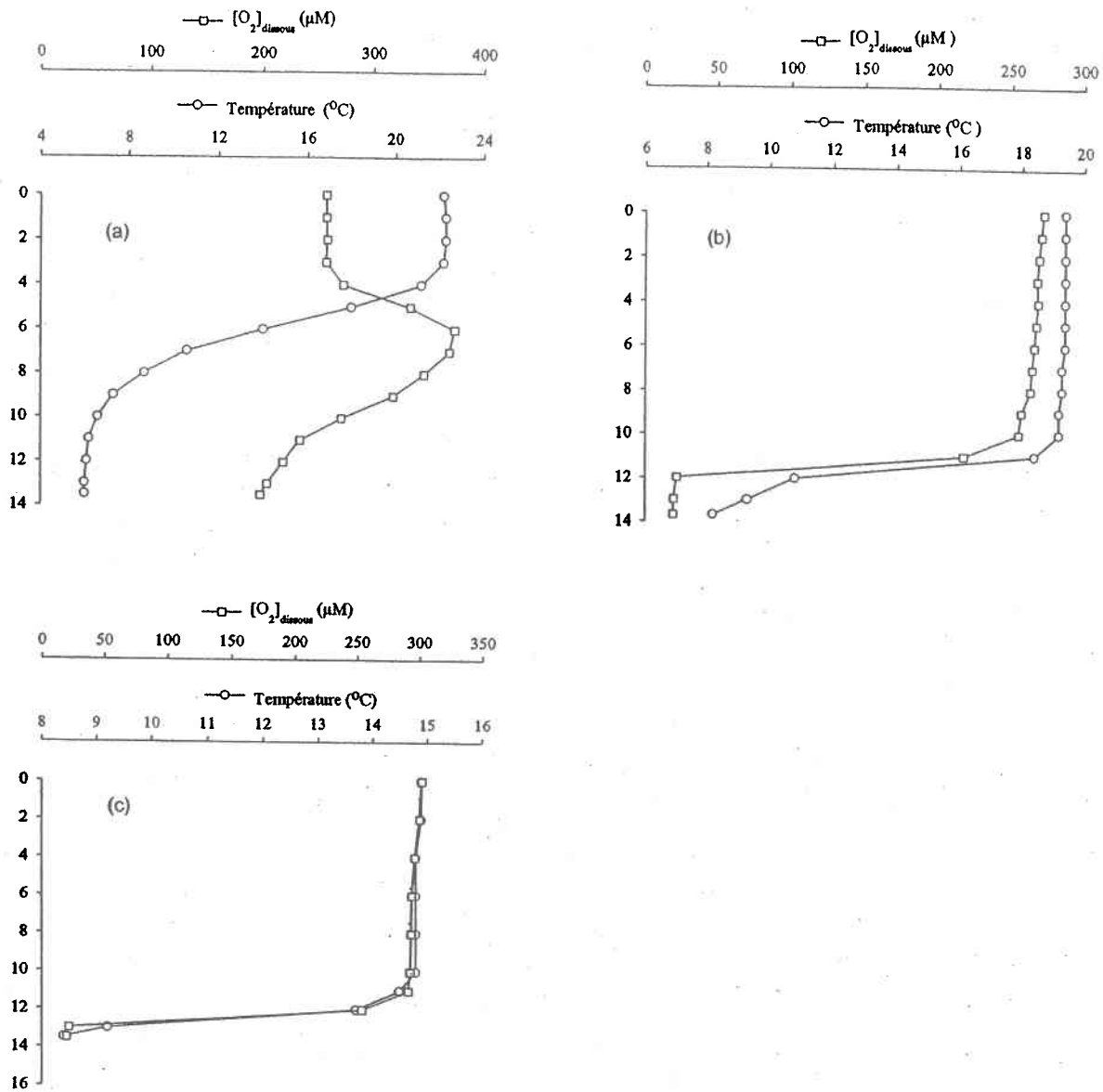


Figure A.3 : Profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré lors de (a) l'installation des échantillonneurs et dans la colonne d'eau de la baie Fitch (lac Memphrémagog) (b) lors de l'installation et (c) lors de la récupération des échantillonneurs.

