

**DETERMINATION D'UNE METHODE DE MESURE  
DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM LIBRE (Cd<sup>2+</sup>)  
DANS L'EAU INTERSTITIELLE DE SEDIMENTS AQUATIQUES**

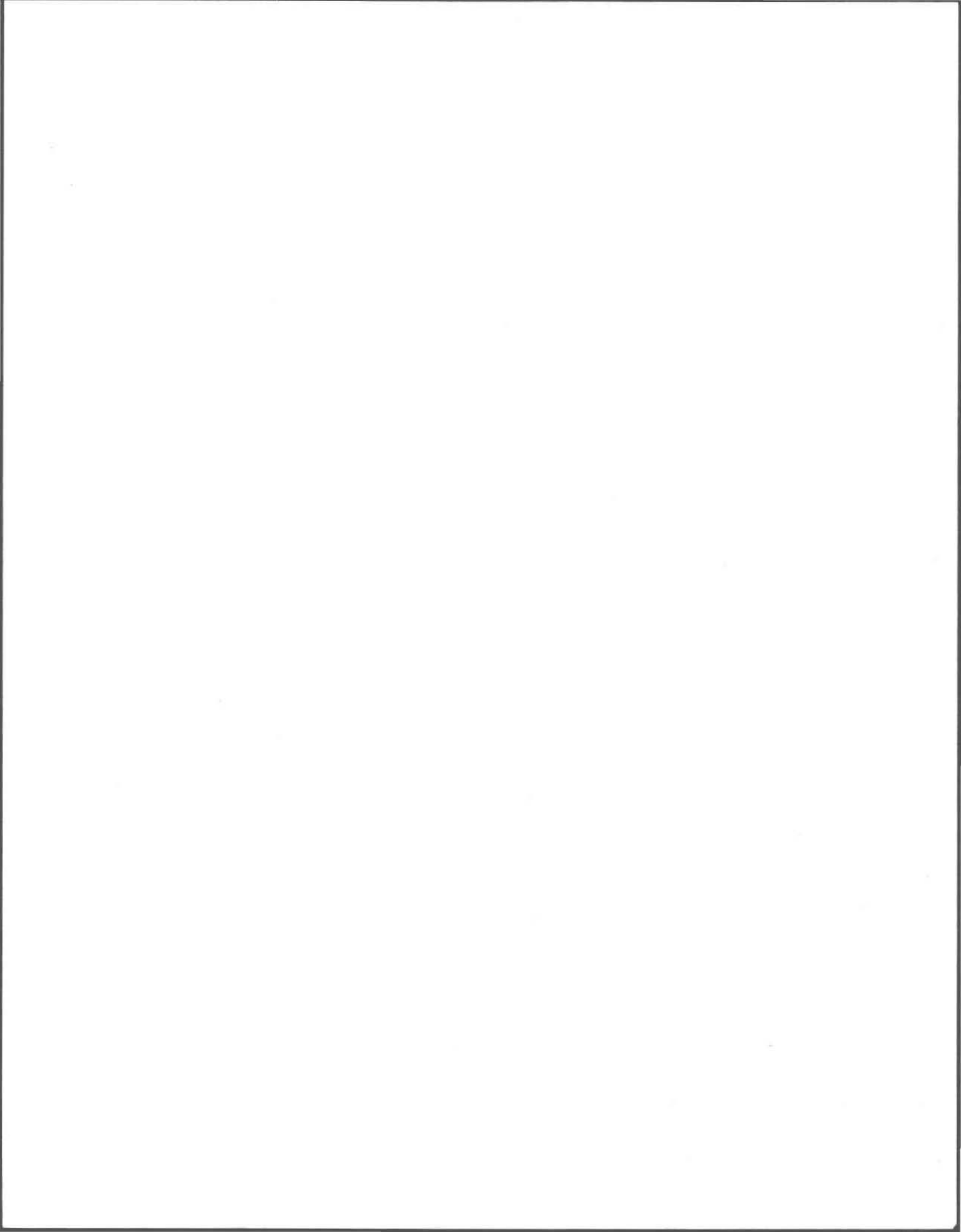
Mémoire  
présenté  
comme exigence partielle  
du grade Maître ès Sciences (M. Sc.)

par

Christine Desnoyers

Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau  
2800, rue Einstein, Case postale 7500, SAINTE-FOY (Québec), G1V 4C7

Avril 1995





## REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier sincèrement mon directeur de thèse, le professeur André Tessier. Son expérience, ses précieux conseils tout au long de ce travail et son souci de la perfection se sont avérés indispensables à la réalisation de cette thèse.

Je remercie également mon co-directeur, le professeur Herbert E. Allen, pour m'avoir permise d'entreprendre mon projet de recherche dans son laboratoire à l'université du Delaware. Son expérience, son enthousiasme et son dynamisme ont grandement été appréciés dans la réalisation du projet de recherche.

Je ne saurais oublier tous mes collègues des laboratoires de l'INRS-Eau et de l'université du Delaware qui ont su créer un climat de travail jovial et agréable. Un merci spécial s'adresse ici à Andrew Kingery, Ling-Ling Xue et Steve Bufflap pour leur collaboration quotidienne.

Je désire exprimer toute ma gratitude à Michelle Bordeleau-Geoffroy, ainsi qu'à tous les techniciens, professeurs, étudiants et employés de l'INRS-Eau et du département de génie civil de l'université du Delaware qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Enfin, je désire remercier les fonds FCAR, l'université du Québec et l'université du Delaware pour leur soutien financier.

## RESUME

Plusieurs études ont démontré que la concentration de métaux libres était un meilleur indicateur de la toxicité que la concentration totale du métal en solution. Cependant, la plupart des méthodes utilisées pour estimer la concentration de métaux libres dans les systèmes aquatiques ne sont pas assez sensibles pour la mesure des concentrations de  $M^{z+}$  habituellement retrouvées dans le milieu naturel et/ou la mesure n'est pas uniquement restreinte aux espèces libres. Dans cette étude, on a cherché à développer une méthode de mesure de la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle des sédiments aquatiques. La méthode, basée sur les techniques de dialyse *in situ* et d'échange ionique, repose sur l'équilibre d'un métal en solution (eau interstitielle) avec une résine d'échange ionique séparée des sédiments par une membrane filtrante. Comme l'échange ionique résulte d'interactions électrostatiques entre les groupements fonctionnels de la résine et les métaux, la résine devrait être plus sélective envers les espèces de charge multivalente que les espèces de charge monovalente ( $Cd^{2+}$  vs  $CdCl^+$ ). La quantité de métal échangé sur la résine serait ainsi proportionnelle à la concentration de  $M^{z+}$  dans l'eau interstitielle.

Pour s'assurer de la possibilité d'utiliser une résine d'échange ionique pour mesurer la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle, il a été nécessaire de vérifier différentes propriétés de la résine. Préalablement à son utilisation, la résine a d'abord été préconditionnée avec une solution synthétique de cations majeurs (Ca, Mg, Na) de composition similaire à celle du milieu naturel étudié, pour limiter la différence de potentiel chimique entre la résine et l'eau interstitielle. La mesure du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) pour l'échange ionique de Cd avec Dowex 50W-X8 a également été effectuée aux conditions du milieu naturel (force ionique) puisque la valeur de  $\lambda$  varie inversement avec la force ionique des solutions. La sélectivité de Dowex 50W-X8 envers  $Cd^{2+}$  a été vérifiée en présence de l'ion  $CdCl^+$ . Finalement l'éluion de Cd adsorbé sur la résine a été optimisée pour différents éluants. Une solution de HCl 1M s'est avérée la

solution éluante la plus efficace malgré l'interférence importante de la forte matrice sur la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite.

Dans l'échantillonneur de métaux libres développé, la résine (1 g; Dowex 50W-X8) était déposée sur une membrane (HT-Tuffryn; polysulfone; porosité nominale de 0.2  $\mu\text{m}$ ; 9.2 cm x 17.2 cm) en une couche de 0.01 cm d'épaisseur; deux membranes (HT-Tuffryn; 0.2  $\mu\text{m}$ ) étaient ensuite placées de chaque côté de celle contenant la résine. Cet arrangement était placé entre deux plaques d'acrylique transparent (Plexiglass) maintenues ensemble par des vis d'acier inoxydable; l'une de ces plaques avait une fenêtre pour assurer le contact de la résine avec le milieu externe. Les dimensions de la cavité interne de l'échantillonneur (surface et épaisseur) ont été optimisées à l'aide d'un modèle informatisé qui permet de calculer le temps d'équilibration pour différentes géométries. La membrane a été choisie après vérification de sa perméabilité, sa résistance aux microorganismes dans les sédiments et de sa contamination minimale en métaux traces. La résine Dowex 50W-X8 a été choisie dans cette étude entre autre parce que sa sélectivité ionique est indépendante du pH sur une grande gamme de pH. Finalement, on a déterminé expérimentalement que le temps d'équilibration de l'échantillonneur avec Cd dans l'eau interstitielle est de moins d'une semaine (4-6 jours).

## TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	viii
LISTE DES SYMBOLES .....	xi
INTRODUCTION GENERALE .....	1
1.1 Introduction .....	1
1.2 Importance de la spéciation des métaux dans la prédiction de la réponse biologique des organismes aquatiques: rôle de l'ion libre. . . .	4
1.3 Critères de qualité .....	8
1.4 Approches pour mesurer la concentration de l'ion libre .....	11
1.5 Ojectifs de ce travail .....	15
THEORIE .....	17
2.1 Echange ionique .....	17
2.2 Sélectivité de la résine .....	20
2.3 Equilibre d'échange ionique dans un système à plusieurs phases . . .	22
MODE OPERATOIRE .....	25
3.1 Expériences effectuées sur la résine Dowex 50W-X8 .....	25
3.1.1 Préparation de Dowex 50W-X8 .....	26
3.1.2 Pré-équilibration de la résine d'échange cationique . . . . .	26
3.1.3 Equilibre en lots de Dowex 50W-X8 avec Cd <sup>2+</sup> .....	33
3.1.4 Elution du Cd échangé sur la résine .....	39
3.2 Expériences effectuées sur l'échantillonneur de métaux libres .....	41
3.2.1 Sélection de la membrane .....	42
3.2.2 Modèle pour estimer le temps d'équilibre de l'échantillonneur de métaux libres .....	46
3.3 Choix de la géométrie et préparation de l'échantillonneur .....	49
3.4 Caractérisation des sédiments .....	54
3.4.1 Profils de pH et de la concentration de Cd total dissous dans l'eau interstitielle .....	55
3.4.2 Autres mesures dans l'eau interstitielle .....	56
3.4.3 Porosité des sédiments .....	58
3.4.4 Mesures d'AVS et SEM .....	58
3.5 Mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur dans les sédiments .....	59
RESULTATS ET DISCUSSION .....	62
4.1 Résine d'échange ionique, Dowex 50W-X8 .....	62

4.1.1	Préconditionnement de la résine . . . . .	62
4.1.2	Coefficient de distribution ( $\lambda$ ) pour $\text{Cd}^{2+}$ . . . . .	68
4.1.3	Sélectivité de Dowex 50W-X8 pour $\text{Cd}^{2+}$ . . . . .	73
4.1.4	Optimisation de l'élution de Cd adsorbé sur la résine . . . . .	76
4.2	Echantillonneur . . . . .	83
4.2.1	Sélection de la membrane . . . . .	83
4.2.2	Prédiction du temps d'équilibre . . . . .	96
4.2.2.1	Modèle mathématique . . . . .	96
4.3	Caractérisation des sédiments et de l'eau interstitielle . . . . .	103
4.4	Temps d'équilibre de l'échantillonneur expérimentalement mesuré dans les sédiments de Havre de Grâce . . . . .	108
CONCLUSIONS . . . . .		114
REFERENCES . . . . .		118
ANNEXE A . . . . .		129
ANNEXE B . . . . .		130

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Concentrations calculées de $Cd^{2+}$ , $CdCl_x^{(2-x)}$ et $CdR_2$ pour différentes concentrations de $Cd_T$ , $NaNO_3$ et $NaCl$ tel que prédit par le modèle HYDRAQL. . . . .	36
Tableau 3.2	Programme de température utilisé pour la mesure du Cd dans les échantillons de sédiments en utilisant un modificateur de $Pd/NH_4NO_3$ . . . . .	56
Tableau 4.1	Concentration de métaux traces dans les solutions de $Ca(NO_3)_2$ , $Mg(NO_3)_2$ et $NaNO_3$ destinées au préconditionnement de la résine Dowex . . . . .	63
Tableau 4.2	Contamination de Dowex 50W-X8 par différents pré-traitements. Elution de 1 g de résine avec 5 mL d'une solution HCl 1M. . . . .	67
Tableau 4.3	Valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) en fonction de la force ionique (I) . . . . .	73
Tableau 4.4	Rendement des différents éluants de la résine Dowex 50W-X8. . . . .	80
Tableau 4.5	Concentrations de métaux traces lessivés des membranes ( $\approx 245$ $cm^2$ ) dans 10-15 mL de $HNO_3$ 5%. . . . .	94
Tableau 4.6	Mesures de pH, porosité, concentration de Cd, AVS, SEM et SEM/AVS dans les sédiments naturels avant l'ajout de la solution de $Cd(NO_3)_2$ . . . . .	103
Tableau 4.7	Contrôle de l'AVS au cours de l'ajout de la solution de $Cd(NO_3)_2$ dans l'échantillon de sédiments Havre de Grâce . . . . .	105
Tableau 4.8	Concentration des métaux extraits lors de la mesure de l'AVS des différents échantillons de sédiments avant l'ajout de la solution de Cd . . . . .	106
Tableau 4.9	Concentration d'ions majeurs, de carbone organique total et alcalinité dans l'eau interstitielle des sédiments Havre de Grâce . . . . .	107
Tableau 4.10	Contamination en métaux <sup>8</sup> introduite par la résine seule (R-blanc) et par le prétraitement de l'échantillonneur (RP-blanc). . . . .	110

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Interactions géochimiques/biologiques impliquant les métaux traces dans les écosystèmes aquatiques . . . . .	3
Figure 1.2	Représentation schématique du rôle central de l'ion libre . . . . .	6
Figure 2.1	Représentation de l'échange cationique où A et B représentent respectivement un contreion de la résine et un ion en solution . . . . .	18
Figure 3.1	Structure de la résine Dowex 50W-X8 . . . . .	27
Figure 3.2	Structure de la résine Chelex 100 . . . . .	28
Figure 3.3	Lien de chélation entre le groupement iminodiacétique de la résine Chelex et le cadmium . . . . .	29
Figure 3.4	Spéciation du Cd en fonction de la concentration de Cl <sup>-</sup> à pH=5.0 tel que prédit par HYDRAQL . . . . .	37
Figure 3.5	Spéciation du Cd en fonction du pH dans le système Cd-H <sub>2</sub> O-Cl tel que prédit par le modèle de spéciation HYDRAQL ([NaCl]=0.1M) . . . . .	38
Figure 3.6	Dialyseur utilisé pour l'étude de perméabilité de la membrane . . . . .	43
Figure 3.7	Support de la membrane pour l'étude de la résistance de la matrice des membranes . . . . .	44
Figure 3.8	Prédiction du temps pour atteindre des valeurs de C/C <sub>0</sub> avec EQUIL (A) et de C/C <sub>0</sub> pour des temps donnés avec le programme d'Adler (B) . . . . .	48
Figure 3.9	Appareil à filtration. . . . .	50
Figure 3.10	Echantillonneur à dialyse/échange ionique . . . . .	52
Figure 3.11	Dialyseur utilisé pour l'échantillonnage de l'eau interstitielle des sédiments . . . . .	53
Figure 3.12	Montage pour la mesure du pH de l'eau interstitielle . . . . .	57
Figure 3.13	Optimisation du taux d'écoulement de l'azote dans le réacteur pour la mesure de l'AVS . . . . .	60

Figure 4.1a	Concentration de Ca dans l'effluent pour Dowex 50W-X8 en fonction du volume de solution synthétique passée sur la colonne de résine ([Ca]=0.09M, [Mg]=0.033M, [Na]=0.083M) . . . . .	65
Figure 4.1b	Concentration de Ca dans l'effluent pour Dowex 50W-X8 en fonction du volume de solution synthétique passée sur la colonne de résine ([Ca]=0.038M, [Mg]=0.017M, [Na]=0.025M) . . . . .	66
Figure 4.2	Influence du mode et de la vitesse d'agitation sur le temps d'équilibration de Cd avec Dowex 50W-X8 ( $[Cd]_T = 8.9\mu M$ ) . . . . .	69
Figure 4.3	Influence du rapport R/V sur le temps d'équilibration de Cd avec Dowex 50W-X8 pour une agitation de 150 rpm ( $[Cd]_T = 8.9\mu M$ ) . . . . .	71
Figure 4.4	Concentration mesurée de CdR en présence du ligand Cl <sup>-</sup> pour une concentration constante de Cd <sup>2+</sup> . . . . .	75
Figure 4.5	Comparaison de la fraction de Cd en solution dans le système Cd <sup>2+</sup> /CdCl <sub>x</sub> <sup>(2-x)</sup> prédite par le modèle de spéciation HYDRAQL et mesurée expérimentalement . . . . .	77
Figure 4.6	Profil d'élution de la résine avec de l'eau désionisée . . . . .	78
Figure 4.7	Profils d'élution du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec les solutions d'élution de HCl 1M, HNO <sub>3</sub> 2M et EDTA 0.1M . . . . .	81
Figure 4.8	Profils d'élution du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec des solutions d'élution de HCl de différentes concentrations . . . . .	82
Figure 4.9	Profils d'élution du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec différentes combinaisons de concentrations d'acides phosphorique et nitrique . . . . .	84
Figure 4.10	Influence de l'agitation magnétique de la solution externe sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne (C) externe (C0) des dialyseurs pour une membrane Poretics (0.2 μm) . . . . .	86
Figure 4.11	Influence de la porosité sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne (C) et externe (C0) du dialyseur pour une membrane Poretics de porosités variables . . . . .	87
Figure 4.12	Influence du type de membrane sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne (C) et externe (C0) du dialyseur . . . . .	88

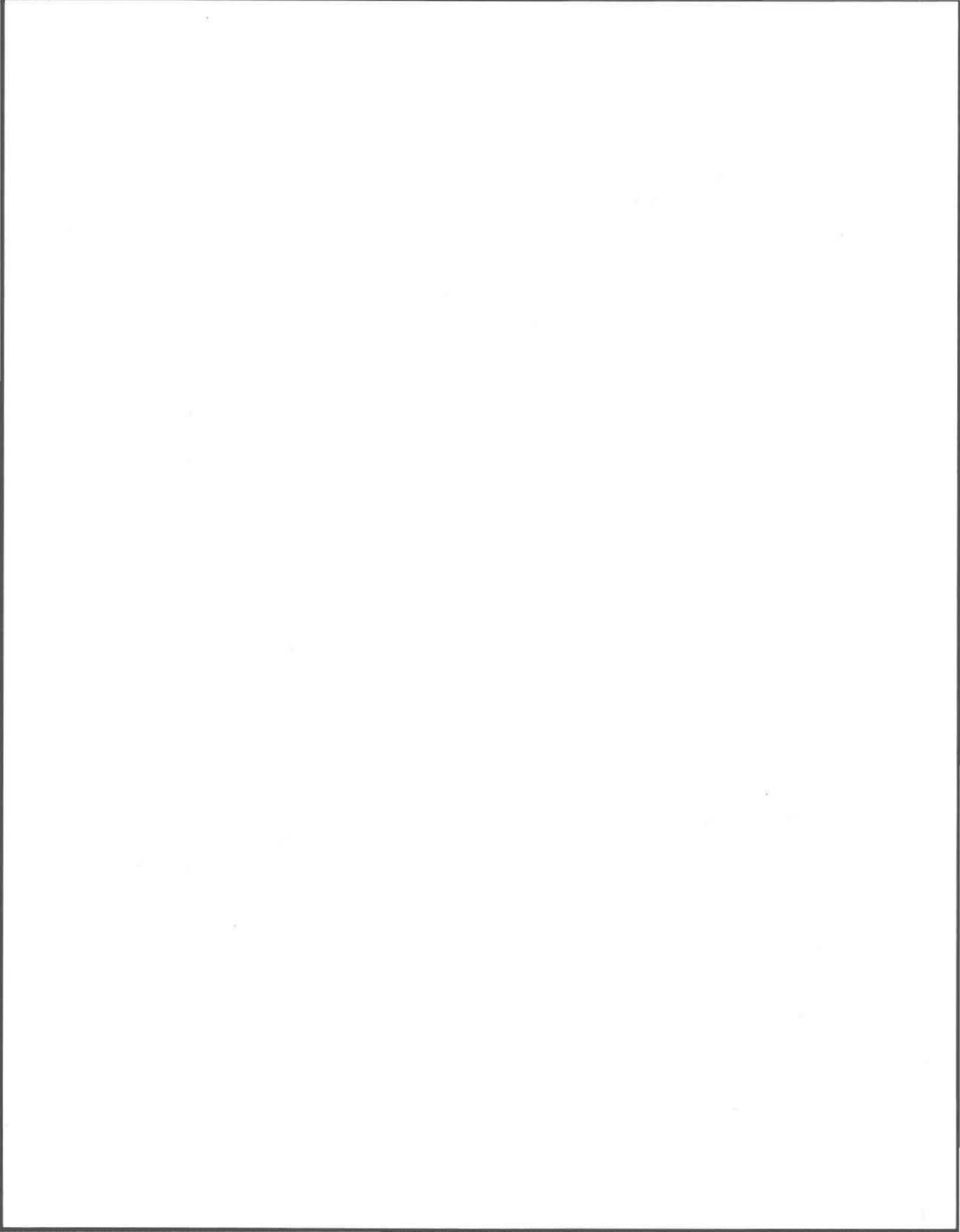


Figure 4.13	Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polycarbonate ( <i>Poretics</i> ) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (30kV, 2.5K) . . . . .	89
Figure 4.14	Micrographie électronique (MEB) de la membrane de cellulose ( <i>Millipore</i> ) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K) . . . . .	90
Figure 4.15	Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polysulfone ( <i>Supor/Gelman</i> ) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K) . . . . .	91
Figure 4.16	Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polysulfone ( <i>HT-Tuffryn</i> ) incubée dans les sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K) . . . . .	92
Figure 4.17	Influence du degré d'équilibre requis sur le temps de contact de l'échantillonneur avec la solution externe. . . . .	97
Figure 4.18	Influence du nombre hypothétique de segments sur le temps d'équilibration prédit pour l'échantillonneur . . . . .	98
Figure 4.19	Influence du coefficient de diffusion sur le temps d'équilibration prédit pour l'échantillonneur . . . . .	99
Figure 4.20	Influence de la profondeur du compartiment contenant la résine sur le temps d'équilibre . . . . .	102
Figure 4.21	Concentrations de Cd associé à la résine Dowex 50W-X8 après différents temps d'exposition de l'échantillonneur dans les sédiments de Havre de Grâce . . . . .	109
Figure 4.22	Profils de concentrations de Cd dissous dans l'eau interstitielle, échantillonnée par dialyse, des sédiments de Havre de Grâce à deux endroits différents dans le contenant de sédiments . . . . .	112

## LISTE DES SYMBOLES

$A^+$	: contreion de la résine
$A^n$	: anion
A/V	: rapport surface/volume
alc.	: alcalinité
AVS	: acronyme anglais de Acid Volatile Sulfide
$B^+$	: ion en solution
C	: concentration d'un ion dans un dialyseur
$C^0$	: concentration d'un ion dans l'eau interstitielle
$C/C^0$	: rapport des concentrations d'un ion à l'intérieur et à l'extérieur d'un dialyseur
$\equiv C$	: site critique libre sur la membrane biologique
$C_c$	: valeur globale de la capacité de complexation
$Cd_T$	: concentration totale de Cd
$CH_2O$	: représentation de la matière organique dans les sédiments
COT	: carbone organique total
CWA	: acronyme anglais de Clean Water Act
D	: coefficient de diffusion effectif d'un ion à travers un dialyseur
$D_M$	: coefficient de diffusion de l'ion libre
$D_{ML}$	: coefficient de diffusion du complexe dissous
$D_{MR}$	: coefficient de diffusion de l'ion adsorbé sur la résine
dx	: épaisseur du compartiment interne d'un dialyseur
DVB	: divinylbenzène
EDTA	: acide éthylènediamine-tétraacétique
EP	: acronyme anglais de Equilibrium Partitionning
EPA	: acronyme anglais de Environmental Protection Agency
HPLC	: acronyme anglais de High Performance Liquid Chromatography
i	: position hypothétique d'un ion à l'intérieur d'un dialyseur
I	: force ionique
ICP	: acronyme anglais de Inductively Coupled Plasma
K	: constante d'équilibre
$K_m$	: valeur globale des constantes de complexation
$K_{Na}^{Cd}$	: coefficient de sélectivité du Cd avec la résine sous la forme Na
$L_0$	: ligand naturel organique
$L_i$	: ligand naturel inorganique
$L^n$	: ligand en général
$M_{(org)}$	: métal accumulé par un organisme aquatique
$M^{z+}$	: ion métallique libre
NTA	: acide nitrilotriacétique
$\sigma$	: déviation standard
$\rho$	: porosité
$pK_a$	: -log de la constante d'acidité
R $\cdot$	: site chargé d'une résine d'échange ionique
R-blanc	: résine témoin

- R-C : résine pré-équilibrée avec une solution synthétique préparée avec des réactifs de grade "réactif" purifiés sur résine Chelex 100
- R-Ca : résine pré-équilibrée avec une solution synthétique préparée avec des réactifs de grade "réactif" purifiés sur résine Chelex 100 prétraitée avec un tampon acétate
- R-H<sup>+</sup> : résine purifiée à l'acide seulement
- R-P : résine pré-équilibrée avec une solution synthétique préparée avec des réactifs Puratonic
- RP-blanc: échantillonneur témoin
- R/V : rapport quantité de résine/volume de solution
- ≡S : site d'adsorption sur un substrat quelconque
- SEM : acronyme anglais de Simultaneously Extracted Metals
- t : temps d'équilibre
- T<sub>Cd</sub> : nombre total de moles de Cd en solution
- T<sub>Cd,R</sub> : nombre de moles de Cd dans la phase résine
- T<sub>Cd,S</sub> : nombre de moles de Cd en solution à l'équilibre
- λ<sub>0</sub> : coefficient de distribution de la résine en absence de ligand
- λ : coefficient de distribution de la résine en présence de ligand
- W : poids



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION GENERALE

### 1.1 Introduction

L'apport anthropique des métaux traces vers les systèmes aquatiques a augmenté de façon significative avec l'accroissement de l'industrialisation. La surveillance insuffisante de la qualité des eaux naturelles s'est alors traduite par des effets néfastes sur la faune et la flore aquatiques. Bien que certains métaux soient essentiels à la vie aquatique, tous les métaux peuvent être toxiques en concentration suffisamment grande. L'importance des apports anthropiques a été vérifiée de différentes façons dont par des profils de concentration de métaux dans des carottes de sédiments datées (Edgington et Robbins, 1976; Evans et Rigler, 1980; Schelske et al., 1988; Vernet et Favarger, 1982). L'examen des profils verticaux a démontré une augmentation des concentrations en métaux traces dans les couches supérieures des sédiments, correspondant à la déposition des sédiments depuis l'industrialisation (Edgington et Robbins, 1976; Evans et Rigler, 1980).

Les métaux peuvent entrer dans les systèmes aquatiques par voies naturelles (désagrégation des minéraux, lessivage des sols, etc.) et/ou anthropiques (rejets d'eaux usées, apports atmosphériques, etc.). Ces métaux, introduits sous formes dissoutes, colloïdales et particulaires, subissent différentes transformations dans la colonne d'eau et sédimentaire (Figure 1.1). Dans la colonne d'eau, il existe des réactions de complexation par lesquelles un métal M, présent sous forme d'ion libre, interagit avec un ligand L dissous:



Les ligands habituellement retrouvés dans les eaux naturelles sont les chlorures, les carbonates, les sulfates et la matière organique. La complexation des métaux dans les systèmes aquatiques a fait l'objet de plusieurs études (Crosser et Allen, 1977; Neubecker

et Allen, 1983; van den Berg et Kramer, 1979(a,b); van den Berg, 1984). Bien que les réactions de complexation des métaux avec les ligands inorganiques soient assez bien connues, celles avec la matière organique demeurent encore très controversées, la nature des ligands organiques étant peu connue et très complexe.

Les métaux subissent également des réactions de précipitation/dissolution:



où A représente un anion. Habituellement, les réactions de précipitation se produisent dans la région anoxyque de la colonne d'eau, lorsqu'elle existe. Jacobs et al. (1982, 1985) ont observé une immobilisation du Cu et Cd dans la phase solide par précipitation de sulfures dans des eaux marines anoxyques. La concentration de métaux dans la région oxyque de la colonne d'eau est toutefois généralement insaturée par rapport aux phases solides. Par exemple, la partition du Zn entre l'eau surnageante et les sédiments oxyques de surface ne peut pas être expliquée par un équilibre de solubilité, la concentration de Zn en solution étant insaturée par rapport aux phases solides  $Zn(OH)_2(s)$ ,  $ZnCO_3(s)$  et  $ZnSiO_3(s)$  (Tessier et al., 1989). Le contrôle de la concentration des métaux dans la colonne d'eau oxyque s'établit plutôt par des réactions d'adsorption/désorption sur des substrats:



où  $\equiv S$  représente un site d'adsorption sur un substrat quelconque. Les oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, ainsi que la matière organique vivante ou détritique constituent les substrats naturels les plus importants pour l'adsorption dans les systèmes aquatiques.

La majorité des métaux sont entraînés dans les sédiments par sédimentation de la matière particulaire ou par transport sous formes dissoutes à travers l'interface eau-sédiment, vers les strates sédimentaires inférieures où des réactions subséquentes de diagenèse se produisent. Dans les sédiments, l'oxydation de la matière organique intervient en une succession de réactions redox avec  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , Mn(IV), Fe(III),  $SO_4^{3-}$  et  $CO_2$ : les métaux peuvent être ainsi piégés par les monosulfures. Une fraction du

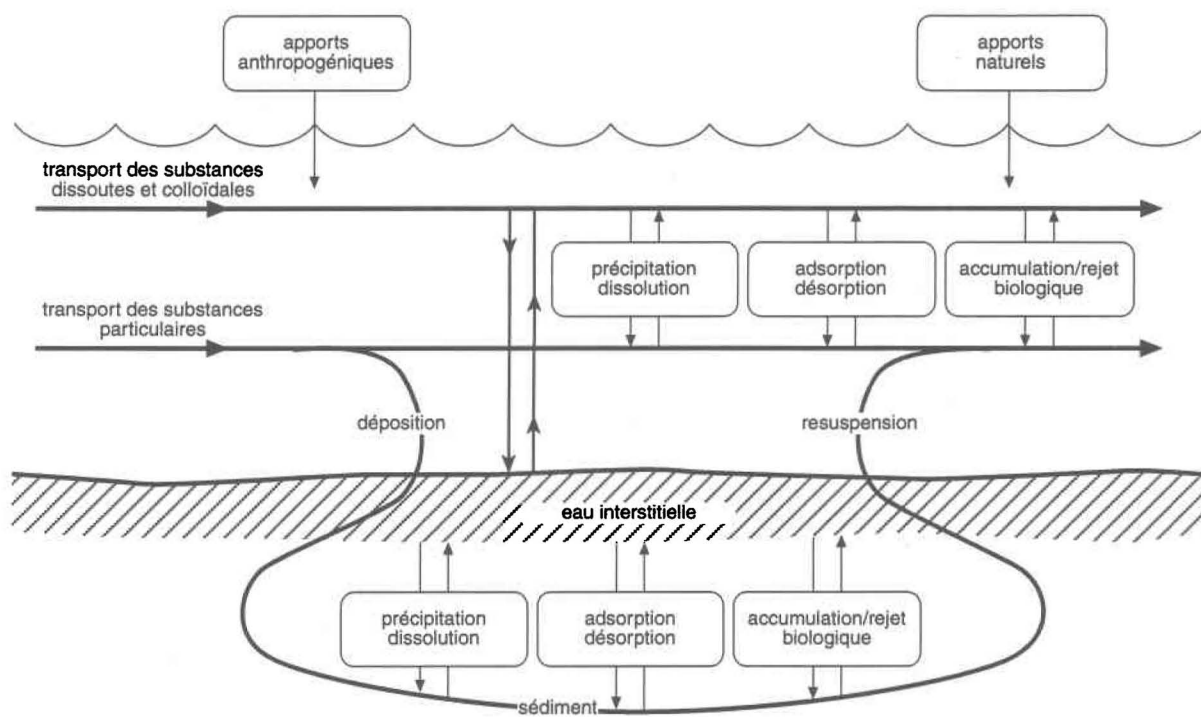


Figure 1.1 Interactions géochimiques/biologiques impliquant les métaux traces dans les écosystèmes aquatiques

Fe(II) et Mn(II) peut diffuser de la zone anoxyque vers la zone oxyque des sédiments et par conséquent être réoxydée en Fe(III) et Mn(IV). Ces espèces sont retenues dans les sédiments oxyques et représentent des substrats réactifs authigènes pour les métaux (Tessier et al., 1994).

### 1.2 Importance de la spéciation des métaux dans la prédiction de la réponse biologique des organismes aquatiques: rôle de l'ion libre.

Plusieurs évidences dans la littérature montrent qu'il est important de connaître la spéciation des métaux traces dans les systèmes aquatiques pour prédire la réponse biologique des organismes (toxicité, accumulation, nutrition). Des bioessais ont été menés en laboratoire où des organismes aquatiques étaient exposés à différentes solutions de métaux. L'augmentation de la concentration de ligands en solution entraînait une diminution de la réponse biologique, indiquant l'importance de l'ion libre dans la biodisponibilité des métaux. La concentration de  $M^{z+}$  est donc, la plupart du temps, un meilleur prédicateur de la réponse biologique que ne l'est la concentration totale de métal ou la concentration de complexes dissous du métal. Ces observations ont mené à l'élaboration du modèle de l'ion libre représentant les interactions entre la membrane biologique et les métaux présents dans la solution adjacente (Morel, 1983). Les caractéristiques de l'interface (membrane) influencent les formes de métal transportées à l'intérieur des tissus biologiques. Les membranes biologiques sont imprégnées de molécules, permettant d'isoler et de faciliter le transport des métaux à travers la membrane lipidique (Luoma, 1983). Le modèle de l'ion libre peut donc être représenté de la façon suivante:



et



$$K = \frac{\{ \equiv CM \}}{[M^{z+}] \{ \equiv C \}} \quad (1.5)$$

où  $\equiv C$  représente un site critique libre sur la membrane biologique,  $\equiv CM$  représente un site occupé par M et K est une constante d'équilibre.

La concentration de métal accumulé par l'organisme,  $[M_{(org)}]$ , est donnée par l'expression ci-dessous:

$$[M_{(org)}] = K_1 \{ \equiv CM \} \quad (1.6)$$

où  $K_1$  représente une constante de proportionnalité.

En combinant les équations (1.5) et (1.6), on obtient:

$$[M_{(org)}] = KK_1 \{ \equiv C \} [M^{z+}] \quad (1.7)$$

En considérant l'hypothèse que la concentration de sites libres sur la membrane est constante, il est possible d'obtenir une proportionnalité entre la concentration de métal accumulé dans l'organisme et la concentration de l'ion libre. La Figure 1.2 représente schématiquement le rôle central de l'ion libre  $M^{z+}$  dans un écosystème aquatique. En solution, l'ion libre est en équilibre avec les ligands naturels organiques  $L_0$  (acides humiques et fulviques) et inorganiques  $L_1$  ( $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{3-}$ ). Il est également en équilibre avec les différents substrats sédimentaires  $\equiv S$  (oxyhydroxydes de Fe et Mn et matière organique) et biologiques  $\equiv C$  (eg. protéine, P). X représente un ligand intracellulaire.

L'importance de l'ion libre dans la prédiction de la réponse biologique a été intensément étudiée au cours de la dernière décennie (Allen et al., 1980; Giesy et Leversee, 1983; McKnight et Morel, 1979; Meador, 1991; Sunda et Lewis, 1978; Sunda et al., 1978; Swallow et al., 1978; Van den Berg et Kramer, 1979(a,b); Watras et al., 1985). A titre d'exemple, Sunda et Lewis (1978) ont étudié l'influence de la complexation du  $Cu^{2+}$  par des ligands organiques naturels (acides humiques et fulviques) sur la toxicité de l'algue unicellulaire *Monochrysis lutheri*. L'étude a démontré que la toxicité était

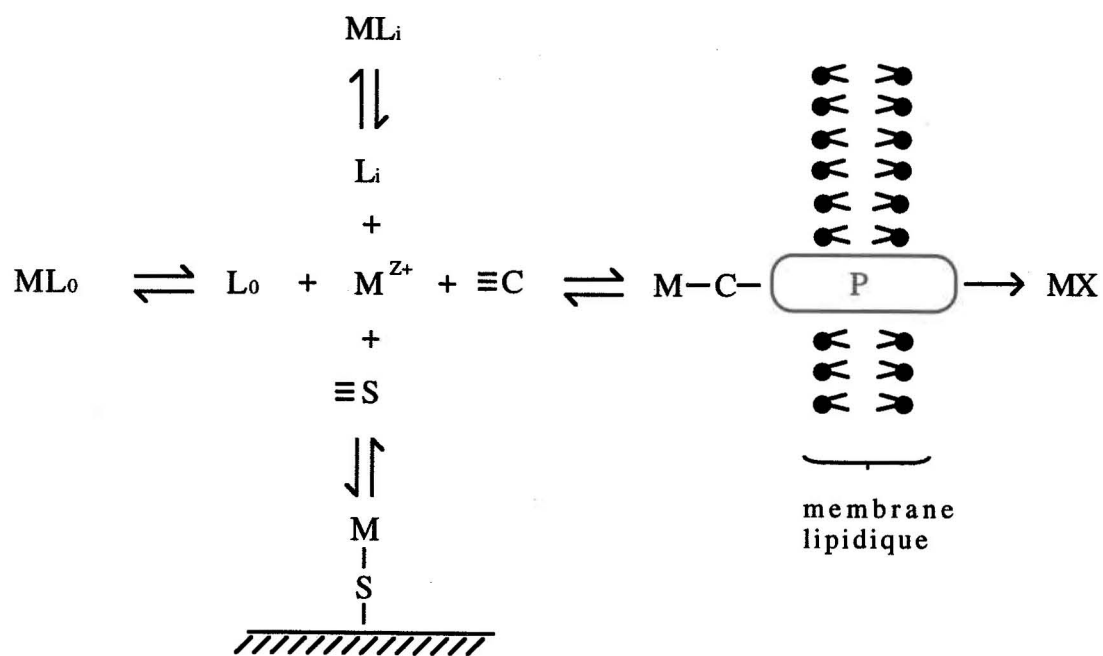


Figure 1.2 Représentation schématique du rôle central de l'ion libre

directement proportionnelle à la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  pour un domaine de pH de 6.7 à 7.2, la présence d'agents chélatants réduisant la toxicité du métal. Meador (1991) et Giesy et Leverage (1983) ont observé une relation semblable entre la concentration du  $\text{Cu}^{2+}$  et la mortalité des cladocères *Daphnia magna* et *Simocephalus serrulatus* en présence de matière organique naturelle. La corrélation entre la concentration d'ion libre et l'inhibition de la croissance des cladocères semblait toutefois dépendre du pH dans le cas de l'étude de Meador.

Watras et al. (1985) ont observé une relation de proportionnalité entre la concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  en solution et la mortalité des espèces *Scenedesmus obliquus* et *Daphnia magna* pour un milieu complexant bien déterminé. De même, l'inhibition de la croissance de l'algue *Microcystis aeruginosa* dans différents milieux complexants était fonction de la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  (Allen et al., 1980). La mortalité de l'espèce *Palaemonetes pugio* a diminué avec l'augmentation de la salinité et de la concentration d'acide nitrilotriacétique (NTA) pour une même concentration de métal (Sunda et al., 1978). Ces observations indiquaient, une fois de plus, une relation entre la réponse biologique et la concentration de l'ion libre.

En milieu sédimentaire, les concentrations de métaux traces accumulés par les organismes benthiques sont mieux corrélées avec les concentrations de métaux extraits des sédiments par certains réactifs qu'avec la concentration totale de métaux. Luoma et Jenne (1977) ont montré que l'entrée de  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  dans le bivalve *Macoma balthica*, par ingestion de particules sédimentaires, était 1000 fois supérieure lorsque le métal était associé à la calcite que lorsqu'il était associé à la matière organique. Dans les sédiments oxygènes, la  $[\text{M}_{\text{org}}]$  était proportionnelle à la concentration de métaux extraits des sédiments normalisée par rapport aux concentrations d'oxyhydroxydes de Fe ou de matière organique dans les sédiments (Luoma et Bryan, 1978; Tessier et al. 1983; Tessier et al., 1984; Tessier et Campbell, 1987;).

Di Toro et al. (1992) ont observé que la réponse biologique des organismes benthiques était fortement reliée aux concentrations de monosulfures dans les sédiments

anoxyques, (AVS: acid volatile sulfide) et aux métaux extraits par une attaque acide des sédiments (SEM: simultaneously extracted metals). La toxicité des métaux pouvait être prédite par la normalisation de la concentration des SEM par rapport à la concentration de l'AVS.

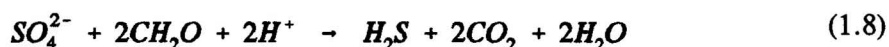
Dans les sédiments, la biodisponibilité des métaux est inversement proportionnelle à la force avec laquelle les métaux sont associés aux différents substrats (Luoma, 1983). Les métaux traces, fortement associés aux composants sédimentaires (eg. monosulfures), seraient ainsi moins disponibles pour les organismes aquatiques que ceux faiblement associés (eg. calcite). Tessier et al. (1993) ont récemment montré que les relations entre la réponse biologique et les concentrations de métaux sélectivement extraits des sédiments pouvaient être simplement une manifestation du modèle de l'ion libre.

### 1.3 Critères de qualité

L'augmentation de la concentration des métaux dans les systèmes aquatiques a résulté en une accumulation de métaux, à l'exception du Hg, dans la chaîne alimentaire, présentant un danger pour les espèces aquatiques ainsi que pour l'humanité. L'étude approfondie de la toxicité des sédiments s'est accentuée vers 1970 avec l'adoption du CWA, acronyme anglais de Clean Water Act (Burton, 1991). L'intérêt grandissant de la communauté scientifique et gouvernementale pour la préservation des écosystèmes aquatiques s'est ainsi dirigé vers l'élaboration de critères de qualité, visant une meilleure gestion des systèmes aquatiques (contrôle du rejet de déchets industriels, nettoyage des sites contaminés). L'importance de la spéciation des métaux dans la prédiction de la réponse biologique des organismes aquatiques est de plus en plus considérée comme primordiale dans l'élaboration des critères de qualité. Bien que la communauté scientifique discute encore des méthodes/théories de base à utiliser pour développer les critères, deux approches sont particulièrement considérées par l'EPA (Environmental Protection Agency) pour les métaux traces dans les systèmes aquatiques: 1) le modèle de répartition à l'équilibre (EP: Equilibrium Partitioning) et 2) le modèle d'AVS.

L'approche EP, s'appliquant en milieu oxygène, est basée sur l'hypothèse que les métaux traces dissous sont en équilibre thermodynamique de sorption avec trois composants des sédiments oxygènes (les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et la matière organique). Une réaction semblable à l'équation (1.3) peut être écrite pour l'adsorption du métal sur chacun des trois substrats. En considérant les expressions des constantes d'équilibre des réactions d'adsorption, de complexation et d'acide-base des solides et des composés dissous, les concentrations des trois substrats ainsi que l'expression du bilan de masse, il est possible de calculer la répartition du métal entre la phase aqueuse ( $M^{z+}$  et les complexes dissous) et les phases particulaires ( $\equiv S_iM$ ). Selon cette approche, il est nécessaire de supposer que la réponse biologique est fonction de la concentration de l'ion libre dans l'eau ambiante.

Le modèle de l'AVS, s'appliquant en milieu anoxygène, est basé sur les hypothèses que la concentration de l'ion libre est responsable de la réponse biologique et que les monosulfures (AVS) contrôlent la concentration de métal dissous dans l'eau interstitielle avec laquelle les organismes benthiques sont en contact. Les sédiments anoxygènes constituent un réservoir de sulfures, générés biogéniquement par l'oxydation de la matière organique par les sulfates qui représentent souvent une espèce oxydée prédominante dans l'eau surnageante,



où  $CH_2O$  représente la matière organique.

Les ions  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ , omniprésents dans les eaux interstitielles, réagissent avec les sulfures nouvellement formés pour produire les monosulfures peu solubles de Fe et de Mn. Comme  $FeS(s)$  est moins soluble que  $MnS(s)$ , les monosulfures dans les sédiments existent principalement sous la forme de  $FeS(s)$ .



Les monosulfures (AVS) sédimentaires sont déterminés par l'ajout d'un acide concentré (HCl 6N) aux sédiments, suivi du piégeage et de l'analyse des sulfures libérés;

l'extrait acide des sédiments peut être utilisé pour y doser les métaux associés à l'AVS (SEM). Les sulfures extraits selon cette méthode proviennent surtout des monosulfures, la pyrite de Fe ( $\text{FeS}_2$ ) étant peu affectée par l'extraction (Allen et al., 1993). La réaction peut être représentée:



Les sulfures de Ni, Zn, Cd, Pb, Cu et Hg, ayant un produit de solubilité plus faible que celui de  $\text{FeS(s)}$ , peuvent provoquer la dissolution de  $\text{FeS(s)}$ . La formation de sulfures insolubles de ces métaux abaisse ainsi l'activité des ions libres à laquelle sont soumis les organismes benthiques dans l'eau interstitielle anoxygène. Par exemple, on peut avoir:



D'après ce modèle, les monosulfures de Fe constituent un piège pour les métaux, réduisant ainsi la toxicité de l'eau interstitielle. De plus, la mesure de l'AVS et de SEM permet d'évaluer la toxicité potentielle des métaux traces dans les sédiments. Di Toro et al. (1990,1992) ont mesuré la toxicité du Cd en fonction du rapport SEM/AVS dans les sédiments anoxygènes. Les auteurs ont déterminé qu'un rapport inférieur à l'unité ne représentait pas de toxicité pour les organismes benthiques, les métaux étant presque totalement associés aux sulfures solides. Un rapport supérieur à l'unité indiquait toutefois une toxicité potentielle des sédiments puisque le métal était présent en solution.

Comme les approches de EP et de AVS tiennent compte des différences de la biodisponibilité des métaux d'un site à l'autre, elles ont le potentiel de fournir des critères pour les sédiments. Il est cependant nécessaire de vérifier les hypothèses qui les sous-tendent, en particulier le rôle important joué par l'ion libre.

#### 1.4 Approches pour mesurer la concentration de l'ion libre

Différentes méthodes ont été utilisées pour estimer la concentration de métaux libres dans les systèmes aquatiques, telles la polarographie, la potentiométrie, le calcul thermodynamique, les bioessais, la capacité de complexation et l'échange ionique.

Différentes techniques polarographiques, soient la polarographie pulsée différentielle, la voltammétrie à redissolution anodique et la voltammétrie adsorptive à redissolution cathodique, sont assez sensibles pour l'étude des concentrations des métaux traces habituellement retrouvées dans le milieu naturel, leur limite de détection étant  $\approx 10^{-9}$  M. La mesure n'est toutefois pas restreinte aux espèces libres, dans le cas des deux premières techniques, mais elle comprend plutôt les espèces labiles (métaux libres et complexes se dissociant pendant le temps de l'analyse). De plus, des interférences telle l'adsorption de matière organique sur l'électrode peuvent affecter l'exactitude des mesures dans le cas d'échantillons naturels (Florence, 1982).

Bien que les électrodes sélectives mesurent directement l'activité de l'ion libre, leur limite de détection ( $\geq 10^{-6}$  M) est en général trop élevée pour les faibles concentrations de métaux traces du milieu naturel. Des interférences importantes, ainsi qu'une dégradation de l'électrode, sont souvent observées dans les milieux de concentrations élevées en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  (Hofton, 1976). Des effets tels une pente (potentiel vs concentration) variable et non linéaire (non-Nernstienne), une dérive du potentiel de l'électrode ainsi qu'une réponse lente sont caractéristiques de ces milieux interférents. Il est parfois possible de limiter ces effets en recouvrant la membrane sélective d'un polymère ayant des propriétés d'échange cationique (Hoyer et Loftager, 1988). Des problèmes de sélectivité de la membrane ont également été rencontrés dans des milieux complexants organiques où l'électrode ne réagissait pas seulement à l'activité de l'ion libre mais aussi à celle des complexes des métaux avec les ligands organiques (Sekerka et Lechner, 1978). La mesure de  $\text{M}^{z+}$  par potentiométrie, dans les milieux naturels, est donc restreinte en raison des problèmes causés par la contamination (adsorption) du métal étudié ou de la solubilisation de

l'électrode, en plus de la sensibilité et de la sélectivité de la membrane ainsi que du nombre limité de métaux qu'il est possible de mesurer.

Des organismes vivants ont été utilisés pour estimer la concentration de l'ion métallique libre. Par exemple, Borgmann (1981) a proposé une méthode d'estimation de la concentration des métaux libres dans les systèmes naturels via l'utilisation de bioessais. Cette méthode consiste en la comparaison de la toxicité du métal avant et après l'addition d'un ligand de capacité de complexation connue (eg. EDTA, NTA). La concentration d'ion libre peut être calculée à partir de l'équation de la stabilité du complexe, connaissant les concentrations de métal complexé avec le ligand ajouté ( $[ML]$ ) et de ligand libre en solution. En considérant des concentrations constantes de métal libre et complexé avec les ligands naturels, la  $[ML]$  peut être déterminée par la soustraction de la concentration totale de métal ( $[M_T]$ ) sans ligand ajouté, de  $[M_T]$  avec ligand ajouté. En utilisant un ligand faible, la concentration de ligand libre en solution est calculée à partir de sa concentration totale, corrigée par son degré de complexation avec les métaux en solution formant des complexes stables (eg.  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$ ). Le choix du ligand est toutefois crucial puisque les complexes métalliques ne doivent pas être toxiques envers l'organisme testé (Borgmann et Ralph, 1983). Bien que la méthode de bioessais permette d'estimer la concentration de l'ion libre dans des milieux complexants de nature inconnue, elle ne consiste pas en une mesure directe, la réponse obtenue étant plutôt une mesure de la toxicité. De plus, la réalisation de bioessais est fastidieuse, plus ou moins précise et dépend de l'organisme testé (Florence, 1982).

La concentration de  $M^{z+}$  peut être prédite par calcul thermodynamique en connaissant les paramètres physico-chimiques contrôlant la complexation des métaux par les ligands présents dans les eaux naturelles. Cependant, les valeurs des constantes d'équilibre de complexation avec les ligands naturels (eg. matière organique) sont actuellement inconnues et/ou trop empiriques (conditionnelles) pour mener à de bonnes prédictions; de même la détermination de la concentration des différents sites responsables de la complexation s'avère plutôt difficile. Pour obvier à ces problèmes, certains chercheurs ont proposé d'utiliser des valeurs globales de constantes de complexation  $K_m$



et de capacité de complexation  $C_c$  pour les eaux naturelles. Les valeurs globales de  $K_m$  et  $C_c$  sont souvent déterminées par un titrage des ligands avec un métal. Cependant, les valeurs de  $K_m$  et  $C_c$  dépendent beaucoup des conditions expérimentales utilisées (Crosser et Allen, 1977 et 1978; Liu et Ingle, 1989c; Neubeker et Allen, 1983; Sterritt et Lester, 1984; van den Berg et Kramer, 1979).

La concentration de métaux libres a également été déterminée par échange ionique en utilisant des résines échangeuses d'ions (Dowex, Chelex), formées d'un copolymère de styrène-divinylbenzène (Cantwell et al., 1982; Christensen et Lun, 1989; Hart et Davies, 1977; Lun et Christensen, 1989; Sweileh et al., 1987; Treit et al., 1983; Zorkin et al., 1986). A l'équilibre, la concentration de métal sur la résine est directement proportionnelle à la concentration d'ion libre en solution (voir section 2.2). La sélectivité des résines pour l'ion libre a été testée dans des milieux contenant des ligands modèles (EDTA, citrate) et s'est avérée satisfaisante. Les résultats obtenus par échange ionique avec une résine Dowex étaient similaires à ceux obtenus par potentiométrie pour des solutions de Cu en présence d'acides fulviques (Sweileh et al., 1987). La méthode présente une limite de détection d'un ordre de grandeur inférieur à celle des électrodes sélectives et s'applique en principe à une plus grande gamme de métaux. Dans certaines de ces études, la concentration des espèces libres, retenues sur la résine, a été comparée à celle déterminée par bioessais. Zorkin et al. (1986) ont observé une bonne corrélation entre le Cu retenu sur la résine Ag 50W-X12 (Bio-Rad) et la toxicité de Cu pour la diatomée *Thalassiosira pseudonana*.

Persaud et Cantwell (1992) ont mesuré par échange ionique la concentration de  $Mg^{2+}$  en présence de différents ligands organiques en solution. Une résine macroporeuse et hydrophobe de styrène-divinylbenzène (Amberlite XAD-2) a été traitée avec le ligand 8-hydroxyquinoline. La présence du ligand sur la résine a entraîné une sélectivité pour l'ion libre seulement. Les mesures dans les différents milieux complexants ont toutefois démontré une sélectivité pour  $Mg^{2+}$  en présence des complexes hydrophiles seulement, les complexes hydrophobes de Mg (Mg-picolinate) étant retenus sur la résine.

La sélectivité de la résine pour les ions libres n'a pas toujours été respectée dans certaines des études considérées. La rétention de différents complexes organiques de cuivre et de nickel a été observée pour les ligands histidine (Zorkin et al., 1986) et le dipeptide glycine-alanine (Cantwell et al., 1982). Sweileh et al. (1987) ont observé une rétention des complexes cationiques de cuivre (Cu-glycine) ainsi que des espèces neutres (Cu-phtalate et Cu-salicylate). Les résultats obtenus par échange ionique sont souvent comparés à ceux calculés à l'aide d'un modèle de spéciation thermodynamique en solution. La disparité entre les concentrations de métaux dissous prédites et observées a souvent été expliquée par une rétention des espèces complexées sur la résine. La différence peut toutefois provenir de l'incertitude sur les constantes d'acidité des ligands ainsi que sur les constantes de stabilité des complexes métalliques. Une mauvaise conception expérimentale (par exemple, un faible rapport  $([M] \times \text{vol})/[R]$ ) peut également provoquer une différence considérable entre les prédictions et les résultats expérimentaux; l'équilibre de la résine avec les métaux en solution entraînerait une dissociation des complexes de façon à maintenir l'équilibre entre les espèces libres et complexées (voir la section 2.3). Les résines échangeuses d'ions peuvent donc, dans certaines conditions expérimentales, surestimer la concentration de  $M^{z+}$ .

L'équilibre *in situ* de la résine permet de minimiser les problèmes de rééquilibre des espèces en solution ainsi que les artefacts tels l'oxydation et le changement de température des échantillons. Benes (1979) a étudié la spéciation des métaux dans les eaux naturelles lotiques en incubant un sac à dialyse contenant d'une résine échangeuse d'ions. En conservant une concentration de métaux en solution très faible à l'intérieur du dialyseur, la concentration de métal associé à la résine est alors proportionnelle au flux de diffusion. Cependant, comme l'échantillonneur n'a pas atteint l'équilibre avec le système d'étude, l'adsorption des métaux en surface du dialyseur peut contribuer à une perte importante de métaux (Batley, 1989). Morrison (1987) a étudié le taux de rétention des espèces métalliques biodisponibles sur une résine Chelex en utilisant un dialyseur semblable à celui développé par Benes. L'échantillonneur n'a toutefois pas atteint un équilibre avec le système d'étude, entraînant des conséquences analogues à celles rencontrées dans l'étude de Benes.

Bien que les travaux antérieurs sur l'échange ionique mentionnent une sélectivité satisfaisante pour les ions métalliques libres dans les eaux naturelles, le principe d'échange ionique n'a pas toujours été correctement appliqué (eg. faible rapport  $([M] \times \text{volume})/[R]$ , non-atteinte de l'équilibre entre la résine et le système d'étude). La simplicité de la méthode, la diversité des métaux à doser ainsi que sa sensibilité élevée, font de l'échange ionique une méthode méritant d'être étudiée plus à fond pour explorer ses limites.

### 1.5 Ojectifs de ce travail

En combinant les techniques de dialyse *in situ* et d'échange ionique, nous avons cherché à développer une méthode permettant de mesurer la concentration des ions métalliques libres dans les sédiments aquatiques. La méthode repose sur l'équilibre d'un métal en solution (eau interstitielle) avec une résine d'échange ionique séparée du milieu externe par une membrane filtrante. L'équilibre *in situ* entre les espèces dissoutes et adsorbées sur la résine devrait permettre de minimiser les artefacts tels l'oxydation et le changement de température des échantillons ainsi que le déplacement de l'équilibre des espèces en solution.

L'objectif principal de ce travail est donc d'explorer la possibilité d'utiliser des résines d'échange ionique pour mesurer la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle de sédiments aquatiques. Nous avons choisi d'étudier la résine Dowex 50W-X8 puisque sa sélectivité ionique est indépendante du pH pour une grande gamme de pH (Bio-Rad(a)). Bien que l'échange ionique s'applique à plusieurs métaux, nous avons étudié spécifiquement le cadmium, ce métal comportant une toxicité importante pour la faune et la flore aquatique.

Dans le deuxième chapitre, les principes théoriques de l'échange ionique sont présentés: les propriétés physico-chimiques de la résine, en particulier sa sélectivité pour les métaux libres, sont discutées. L'équilibre des métaux libres dans l'eau interstitielle avec une résine échangeuse d'ion implique un équilibre entre trois phases différentes: une

première phase solide (sédiments), une phases aqueuse (eau interstitielle) et une seconde phase solide (résine). La dynamique d'échange ionique dans le système étudié est donc examiné d'une façon particulière.

Les troisième et quatrième chapitres traitent de la préparation et calibration initiale de la résine, de la vérification de certaines propriétés d'échange ionique, de l'optimisation de l'échantillonneur de dialyse/échange ionique ainsi que de la mesure du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'échantillonneur et l'eau interstitielle d'un sédiment naturel. Le temps d'équilibre a d'abord été estimé par modélisation puis mesuré dans le sédiment. La partie expérimentale est abordée dans le troisième chapitre et la discussion des résultats obtenus apparaît au chapitre quatrième.

La conclusion de cette thèse, le chapitre cinquième, résume les principales réalisations de ce travail. Il est ainsi possible d'examiner de quelles façons les objectifs ont été atteints, et comment les questions posées peuvent être approfondies.

## CHAPITRE 2

### THEORIE

Dans ce chapitre, les aspects théoriques et hypothèses à la base de l'utilisation des résines échangeuses d'ions pour la mesure de la concentration des ions libres sont présentés de façon succincte. Les propriétés physico-chimiques des résines, en particulier la sélectivité pour les ions libres, sont discutées. Pour plus de détails, le lecteur est référé aux documents suivants: Dorfner (1972), Garrels et Christ (1965), Helfferich (1962) et Weber (1972). Des implications d'un équilibre résine-eau interstitielle-sédiments sont également discutées.

#### 2.1 Echange ionique

Une résine d'échange ionique est formée d'une matrice chargée, contrebalancée par des contre-ions de façon à maintenir l'électroneutralité du système. Le phénomène d'échange est effectué par l'entremise des contre-ions de la matrice de la résine (Figure 2.1). Lorsqu'une résine sous la forme  $A^+$  est immergée dans une solution contenant des ions  $B^+$ , une substitution du contre-ion de la résine ( $A^+$ ) avec celui de la solution ( $B^+$ ) a lieu, en autant que la concentration ionique et la sélectivité de résine soient favorables. Une réaction d'équilibre, représentant l'échange ionique dans les deux phases, peut être représentée par l'équation suivante:



où  $R^-$  représente les sites chargés négativement de la résine.

La plupart des résines d'échange ionique sont formées de particules sphériques de diamètre variable (0.04-1.0 mm) provenant de la copolymérisation du styrène et du divinylbenzène (DVB). La proportion de degré de DVB, responsable de la réticulation du

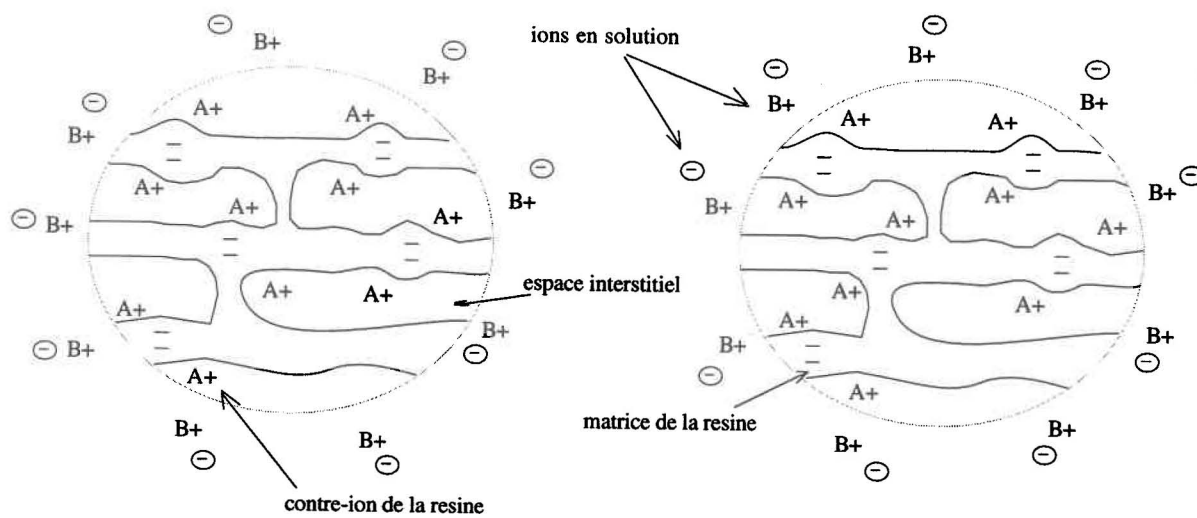


Figure 2.1 Représentation de l'échange cationique où A et B représentent respectivement un contre-ion de la résine et un ion en solution

polymère, détermine l'insolubilité, la dureté ainsi que la structure poreuse interne du polymère. La substitution des groupements fonctionnels dans la matrice confère la propriété d'échange ionique à la résine. La nature des groupements fonctionnels permet d'établir une distinction entre une résine fortement ou faiblement acide. La capacité de la résine, reliée à la concentration des groupements fonctionnels de la matrice, correspond à la quantité maximale de contre-ions pouvant être retenus par la résine. Comme les groupements fonctionnels sont distribués en surface des billes de polymère ainsi qu'à l'intérieur des pores, les résines ont habituellement une capacité d'échange considérablement élevée.

En solution, la résine augmente son volume par pression osmotique générée à l'intérieur de la résine contre la solution extérieure. La quantité d'eau retenue par la résine dépend de la nature, de la quantité et de la forme des groupements fonctionnels de l'échangeur. Le phénomène de gonflement résulte donc en un changement de la densité de la résine. La sélectivité de la résine pour un ion, ainsi que le gonflement de la résine, varient toutefois en fonction de l'échangeur, du solvant de la solution externe, du type (charge, dimension) et de la concentration des ions en solution ainsi que du type de contre-ions de la matrice.

Les résines sont habituellement stables chimiquement et physiquement en milieux aqueux. La dégradation chimique de la résine résulte de la décomposition du polymère ainsi que de la modification des groupements fonctionnels. Ainsi, l'entreposage à long terme d'une résine sous la forme  $H^+$  entraîne une certaine dégradation des groupements fonctionnels. Dans le cas de la résine Dowex 50W-X8, la dégradation des groupements sulfoniques de la matrice produit une légère coloration orangée provenant des composés sulfonates de hautes masses moléculaires (Bio-Rad(a)). La dégradation chimique ou physique peut toutefois changer la structure et les propriétés de la résine (Dorfner, 1972). Il est donc préférable de ne pas entreposer les résines pour des périodes prolongées.

## 2.2 Sélectivité de la résine

Comme l'interaction entre un groupement fonctionnel de la résine et un ion est principalement électrostatique, la sélectivité augmente en fonction de la charge du cation. Pour une charge constante, la sélectivité s'accroît en fonction du rayon atomique de l'ion (diminution du rayon hydraté). L'importance de la charge des ions sur la sélectivité de la résine diminue toutefois dans le cas de solutions de concentration ionique élevée (Dorfner, 1972).

En considérant l'équilibre d'une résine avec une solution de métaux (eg.  $\text{Cd}^{2+}$ ), il est possible d'exprimer la réaction stoechiométrique suivante (Cantwell et al., 1982):



où  $\text{NaR}$  et  $\text{CdR}_2$  représentent respectivement le sodium et le cadmium associé à la résine. A l'équilibre, on peut associer un coefficient de sélectivité,  $K_{\text{Na}}^{\text{Cd}}$ , correspondant à la constante d'échange ionique.

$$K_{\text{Na}}^{\text{Cd}} = \frac{[\text{CdR}_2][\text{Na}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NaR}]^2} \quad (2.3)$$

Comme la valeur du coefficient dépend des conditions expérimentales,  $K_{\text{Na}}^{\text{Cd}}$  n'est pas défini comme une constante d'équilibre thermodynamique. L'utilisation de la notation de concentration plutôt que d'activité est valable en autant que la force ionique du système soit constante. L'équilibre ionique peut être également représenté par un coefficient de distribution,  $\lambda_0$  qui, comme le coefficient de sélectivité, dépend des conditions expérimentales.

$$\lambda_0 = \frac{[\text{CdR}_2]}{[\text{Cd}^{2+}]} = K_{\text{Na}}^{\text{Cd}} \frac{[\text{NaR}]^2}{[\text{Na}^+]^2} \quad (2.4)$$

En réarrangeant l'équation (2.4), il est possible d'exprimer la concentration de cadmium libre en fonction du coefficient de distribution:



$$[Cd^{2+}] = \frac{[R_2Cd]}{\lambda_0} \quad (2.5)$$

L'équation (2.5) peut être utilisée pour estimer la concentration des métaux libres en solution.

Il est possible de calculer un coefficient de distribution du métal indépendant des espèces en solution,  $\lambda$ , en étalonnant la résine pour un milieu quelconque avec une solution de cadmium de concentration connue. En connaissant la quantité de résine ( $G$ ) et le volume de solution ( $V$ ), il est possible de calculer  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{T_{Cd,R}/G}{T_{Cd,S}/V} \quad (2.6)$$

et

$$T_{Cd} = T_{Cd,R} + T_{Cd,S} \quad (2.7)$$

où  $T_{Cd,R}$ ,  $T_{Cd,S}$  et  $T_{Cd}$  sont respectivement le nombre de moles de Cd dans les phases résine et solution à l'équilibre et le nombre total de moles de Cd dans le système. Néanmoins,  $\lambda$  et  $\lambda_0$  sont égaux dans un système où la concentration de ligand dissous est nulle.

La validité de l'échange ionique dans la détermination des espèces métalliques libres en solution repose sur trois hypothèses (H) de départ:

**H1:** L'étalonnage de la résine est effectué aux mêmes conditions (pH, composition ionique) que celles des échantillons. Par exemple, Christensen et Lun (1989) ont observé une forte dépendance entre le coefficient de distribution de la résine Chelex et la concentration de calcium dans la solution externe. La variation de  $\lambda$  avec le pH était aussi importante étant donnée la faible dissociation des groupements fonctionnels de la résine Chelex (voir section 3.1). Cependant, Dowex 50W-X8 est une résine fortement acide et conséquemment la valeur de  $\lambda$  est en général indépendante du pH de la solution. Comme le coefficient de distribution dépend des contre-ions associés à la matrice, il est donc important d'équilibrer la résine, préalablement à la calibration, avec une solution de composition ionique semblable à celle des échantillons à analyser.

**H2:** En supposant que l'isotherme de distribution du Cd entre les phases résine et solution soit linéaire, la valeur de  $\lambda$  sera indépendante de la concentration de Cd. Cette hypothèse n'est toutefois valable qu'en autant que la quantité de métaux échangés sur la résine soit inférieure à 1 % de la capacité totale de la résine. En d'autres termes, le nombre de sites libres d'échange sur la résine ( $R^-$ ) devrait demeurer constant.

**H3:** La résine d'échange de cations est sélective envers les espèces libres ( $M^{z+}$ ) seulement.

### 2.3 Equilibre d'échange ionique dans un système à plusieurs phases

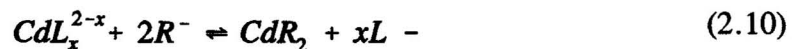
La mesure des métaux libres dans l'eau interstitielle des sédiments aquatiques par la méthode d'échange ionique implique un équilibre entre trois phases différentes: une première phase solide (sédiments)



une phase aqueuse (eau interstitielle)



et une seconde phase solide (résine)



Les sites réactifs dans les sédiments et les ligands, présents dans le système, sont respectivement représentés par  $\equiv S$  et  $L^-$ , où  $L^-$  est un ligand monovalent (pour simplifier la représentation en équations).

Considérons d'abord l'équilibre entre la résine et la phase aqueuse. On peut écrire l'expression de la constante d'équilibre avec le ligand  $L^-$  de la façon ci-dessous (équation 2.11), où  $K_L$  représente la constante de stabilité du complexe  $CdL_x$ . Selon la deuxième

$$K_L = \frac{[CdL_x^{2-x}]}{[Cd^{2+}][L^-]^x} \quad (2.11)$$

hypothèse de départ mentionnée dans la section précédente, le nombre de sites libres sur la résine est considéré comme étant constant. Le coefficient de distribution peut alors être écrit sous la forme d'un coefficient de distribution conditionnel,

$$\lambda = K_R R^2 = \frac{[CdR_2]}{[Cd^{2+}]} \quad (2.12)$$

où R et  $K_R$  représentent respectivement les sites chargés négativement de la résine et le coefficient de sélectivité de la résine pour le Cd. Dans un système à l'équilibre en présence de plusieurs ligands dissous, la concentration totale de cadmium en solution,  $Cd_{sol}$ , est

$$Cd_{sol} = [Cd^{2+}] + \sum_{i=1}^x [CdL_{i,x}^{2-x}] \quad (2.13)$$

Le deuxième terme de l'équation (2.13) peut être remplacé par  $[CdL_x^{(2-x)}]$  pour simplifier la notation. En substituant les équations (2.11) et (2.12) dans (2.13),  $Cd_{sol}$  devient

$$Cd_{sol} = \frac{[CdR_2]}{\lambda} (1 + K_L [L^-]^x) \quad (2.14)$$

En réarrangeant l'équation (2.14), il est possible d'exprimer la concentration de métaux sur la résine en fonction de la spéciation du système.

$$[Cd_2R] = \frac{Cd_{sol} \lambda}{1 + K_L [L^-]^x} = \frac{([Cd^{2+}] + [CdL_x^{(2-x)}]) \lambda}{1 + K_L [L^-]^x} \quad (2.15)$$

La contribution des complexes métalliques à la concentration de métaux échangés sur la résine Dowex 50W-X8 est normalement négligeable par rapport à celle des espèces hydratées (voir la section 2.2). Cependant, dans un système où la résine est équilibrée avec une quantité limitée de métaux, la sélectivité pour les métaux libres n'est pas nécessairement respectée. L'adsorption de métaux sur la résine entraîne un déplacement

de l'équilibre en solution d'où une dissociation des complexes métalliques de façon à maintenir l'équilibre entre les espèces métalliques libres et complexées. La résine, dans une situation semblable, surestime la fraction des métaux libres en solution. De tels résultats ont été observés dans plusieurs études de spéciation impliquant l'échange ionique (voir la section 1.4). En considérant l'équation (2.5), il est important de noter que la concentration des espèces libres correspond à la concentration après l'équilibre avec la résine et non en absence de la résine. En d'autres termes, la concentration des espèces libres doit demeurer constante au cours de l'équilibre d'échange ionique. Pour éviter le problème de déplacement d'équilibre de la solution d'analyse, il est nécessaire d'incuber la résine dans un volume considérable de solution (eg. incubation *in situ*).

L'introduction d'une troisième phase (sédiments) dans le système d'échange ionique implique une réaction d'équilibre additionnelle (2.8), soit la réaction des métaux avec les sites réactifs des sédiments ( $\equiv S$ ). La désorption (ou dissolution) des métaux des sédiments devrait aider à maintenir l'équilibre entre les métaux libres et complexés dans l'eau interstitielle en présence de la résine; la décomplexation des espèces en solution serait alors minimisée. Comme les sédiments naturels constituent un grand réservoir de métaux (oxyhydroxydes de métaux, carbonates, matière organique, aluminosilicates, sulfures, etc.), l'application de l'échange ionique dans le système sédiments - eau interstitielle ne devrait pas normalement entraîner un épuisement des espèces en solution. Il est donc important de considérer la dimension des échantillons lors de la conception d'un procédé de spéciation de manière à éviter un déplacement de l'équilibre des espèces dissoutes en solution. Cet aspect a souvent été négligé dans les études antérieures de spéciation, particulièrement celles impliquant l'échange ionique.

## CHAPITRE 3

### MODE OPERATOIRE

Tel que mentionné précédemment (voir la section 1.5), on a cherché à fabriquer et à vérifier un échantillonneur contenant une résine échangeuse de cations dans le but de mesurer la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle des sédiments. L'échantillonneur à optimiser est formé d'un dialyseur contenant une résine d'échange ionique, isolée du milieu externe par une membrane filtrante. La première partie de ce chapitre consiste en une description des travaux réalisés pour préparer et préconditionner adéquatement la résine échangeuse de cations (Dowex 50W-X8) avant son utilisation, pour déterminer sa sélectivité envers  $\text{Cd}^{2+}$ , pour optimiser l'élution du Cd; la méthode de mesure de la valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) dans des conditions naturelles est ensuite décrite.

La seconde partie du chapitre consiste en une description des expériences effectuées pour sélectionner la membrane filtrante, pour estimer par calcul la géométrie de l'échantillonneur ainsi que pour estimer le temps d'équilibration avec un milieu naturel quelconque. Les méthodes d'analyse sont ensuite présentées. L'échantillonneur développé, sa préparation pour les mesures ainsi que la détermination expérimentale du temps d'équilibre sont finalement décrits.

#### 3.1 Expériences effectuées sur la résine Dowex 50W-X8

Dowex 50W-X8 est une résine d'échange cationique composée d'un polymère de styrène-divinylbenzène de degré de réticulation de 8%. Les groupements fonctionnels sulfoniques ( $\text{pK}_a=2$ ; Figure 3.1), conférant le caractère fortement acide de la résine, sont fortement dissociés à  $\text{pH} > 2$  d'où une sélectivité ionique indépendante du pH pour une grande gamme de pH. Les particules de résine utilisées dans cette étude avaient une

gamme de diamètres de 0.08-0.15 mm, soit une grosseur de maille de 100-200 selon le système standard américain. Le choix de la dimension des particules dépend de l'application désirée et la gamme choisie dans cette étude est couramment utilisée pour des applications analytiques où une cinétique d'échange relativement rapide est désirée.

### 3.1.1 Préparation de Dowex 50W-X8

Dowex 50W-X8 provient de la compagnie *Aldrich* et est produite sous la forme hydrogène, soit sous une forme où l'ion hydronium est le contre-ion des groupements fonctionnels. La résine a d'abord été purifiée puisqu'elle n'avait subi aucun traitement de nettoyage suite à sa synthèse. Les particules très fines de la résine ont été séparées de la masse ("bulk") par sédimentations et décantations successives dans l'eau désionisée. Les traces de métaux résiduels de la synthèse ont ensuite été éluées par un lavage à l'acide (HCl 1M). La résine a donc été transférée dans une colonne en verre (2.5 cm de diamètre) et lavée avec de l'eau désionisée jusqu'à disparition de la coloration orangée provenant de la dégradation du polymère (voir la section 2.1). Elle a ensuite été lavée avec une solution HCl 1M (2 à 3 fois le volume mort de la résine) et rincée avec de l'eau ultra pure jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit identique à celui de l'eau ultra pure, soit  $\approx 5.4$  (Cantwell et al., 1982). La résine a ensuite été récupérée et séchée dans une hotte à flux laminaire pour limiter l'apport de contaminants externes.

### 3.1.2 Pré-équilibration de la résine d'échange cationique

Préalablement à son utilisation, la résine a été pré-équilibrée avec une solution de cations majeurs (Ca, Mg et Na) en concentrations semblables à celles retrouvées dans le milieu d'étude (Campbell et al., 1983; Zorkin et al., 1986). Des précautions particulières ont été prises au cours de la pré-équilibration de façon à minimiser la contamination en métaux traces provenant du milieu de travail.

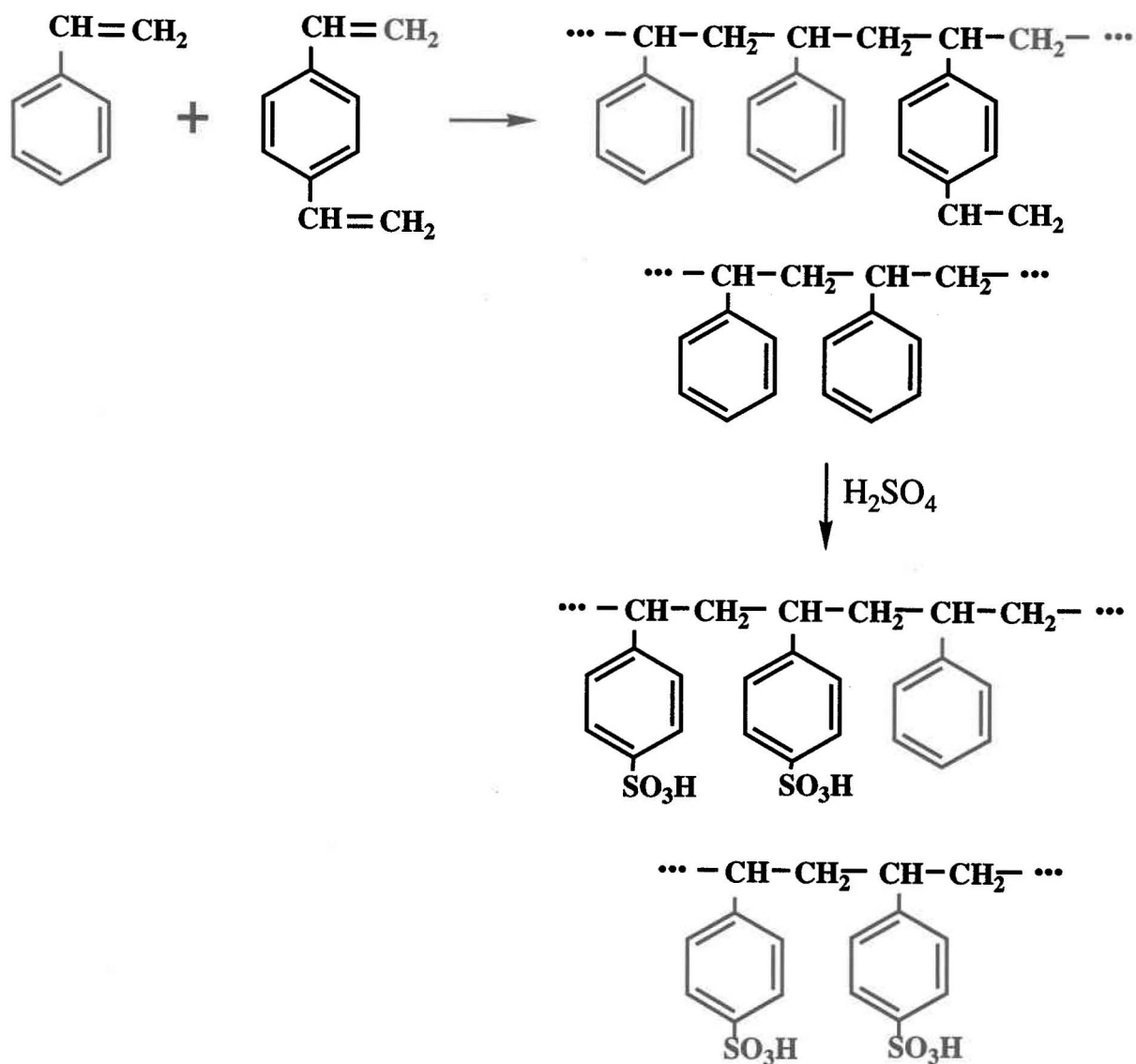


Figure 3.1 Structure de la résine Dowex 50W-X8

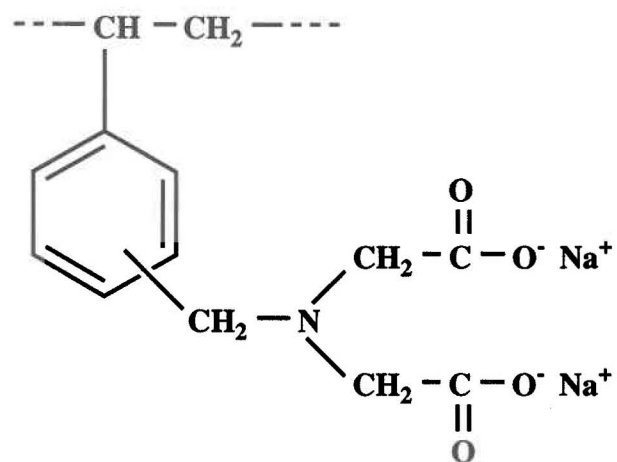


Figure 3.2 Structure de la résine Chelex 100



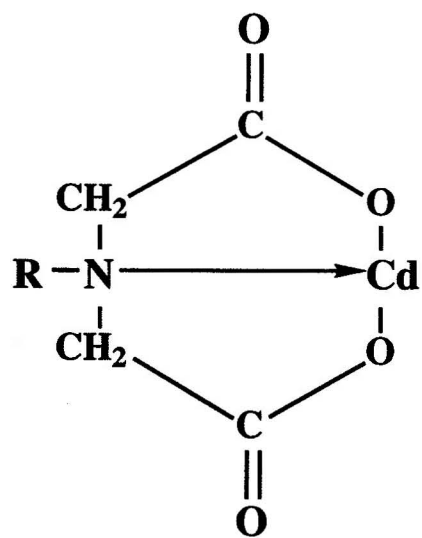


Figure 3.3 Lien de chélation entre le groupement iminodiacétique de la résine Chelex et le cadmium

Le mode de conversion adopté dans ce travail était différent de ceux couramment utilisés dans les études d'échange ionique. La résine est habituellement convertie d'une forme ionique en une autre par le passage d'une solution concentrée (1-3 M) du sel désiré à travers une colonne de résine. Les sites ( $-\text{SO}_3^-$ ) de la résine sont ainsi tous occupés par un seul type de contre-ion, soit le cation du sel considéré. Ce mode de conversion a couramment été employé dans l'analyse des métaux traces dans les eaux naturelles (Cantwell et al., 1982; Hart et Davies, 1981; Liu et Ingle, 1989(a,b,c); Morrison, 1987; Sweileh et al., 1987; Treit et al., 1983; Waller et Pickering, 1991).

*Vérification de la contamination en métaux traces dans les solutions synthétiques.*

Idéalement, les solutions de cations majeurs utilisées pour preconditionner la résine ne devraient pas contenir de métaux traces de façon à éviter de contaminer la résine. Il a donc été nécessaire de minimiser l'apport de contaminants lors de la pré-équilibration de la résine avec les solutions synthétiques. Pour ce faire, la concentration de métaux traces a d'abord été analysée dans les solutions de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  1M,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1M et  $\text{NaNO}_3$  0.5 M. Ces solutions ont été préparées de diverses façons:

- i) préparation avec des réactifs de grade "réactif" sans aucune purification.
- ii) préparation avec des réactifs de grade "réactif" et purification sur une colonne de résine Chelex 100 (2g de résine préparée sous forme Na; passage de 100-500 mL de solution à un taux d'écoulement de 2-4 mL/min).
- iii) préparation avec des réactifs de grade "réactif" et purification sur une colonne de résine Chelex 100 (2g de résine sous forme Na; passage de 100-500 mL de solution à un taux d'écoulement de 2-4 mL/min) prétraitée avec un tampon acétate (pH 6.5).
- iv) préparation avec des réactifs de grade supérieur Puratonic sans purification additionnelle.

Dans le cas où les solutions ont été purifiées sur une résine Chelex, la première portion de l'effluent (20 mL) a été jetée et le volume résiduel (80-130 mL) a été récolté dans des contenants de Teflon ou de polyéthylène prélavés à l'acide (Pai et al., 1988). La

résine Chelex 100 (100-200 mesh) utilisée pour la purification des réactifs est formée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène, comme la résine Dowex, et est substituée par des groupements iminodiacétiques (Figure 3.2). Sa sélectivité pour les métaux tel le Cd est approximativement 5000 fois plus grande que celle pour les cations alcalins et alcalino-terreux; les groupements iminodiacétiques de la résine Chelex forment des chélates avec ces métaux (Figure 3.3). Bien que la sélectivité de Chelex 100 soit dépendante du pH, la résine peut opérer sur un grand domaine de pH, soit  $\text{pH}=2-12$  (Bio-Rad(b)); Chelex agit toutefois comme une résine d'échange anionique aux pH très acides. Cependant, pour une plus grande efficacité, Chelex doit être préconditionnée avec un tampon (tampon acétate à  $\text{pH}=6.5$ ) ou elle doit être utilisée sous forme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$  (Pai et al., 1988) plutôt que  $\text{H}^+$  étant donné la faible dissociation des groupements fonctionnels ( $\text{pK}_a$  de 8.5). La rétention des métaux sur la résine Chelex, s'effectuant à des pH inférieurs à 8.5, libère des ions  $\text{H}^+$  en solution; une diminution importante du pH de l'échantillon d'analyse peut entraîner une rétention non quantitative des métaux sur la résine (Figura et McDuffie, 1977). Suite aux résultats obtenus avec les traitements (i) à (iv) (voir la section 4.1.2), les solutions synthétiques utilisées pour pré-équilibrer la résine Dowex ont été préparées avec des réactifs de grade "réactif" purifiés sur Chelex ou avec des réactifs de grade Puratronic.

*Pré-équilibration de la résine avec la solution d'ions majeurs.* La résine Dowex a d'abord été prééquilibrée avec une solution synthétique de composition semblable à celle du milieu d'étude. Les premiers essais ont été réalisés en lot (Campbell et al., 1983). La résine (1.5 g-poids humide) a été mise en suspension dans 500 mL d'eau désionisée et une solution concentrée d'ions majeurs de composition semblable au milieu d'étude a été lentement ajoutée à la suspension agitée jusqu'à ce que la solution externe ait des concentrations en ions majeurs semblables à celles du milieu naturel considéré. L'addition se terminait lorsque les concentrations de la solution externe, déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme, étaient stables pendant une période d'au moins 30 minutes. Le pH de la solution était identique à celui du milieu considéré et était maintenu constant par des ajouts progressifs d'une solution diluée (0.1M) de NaOH

ou  $\text{HNO}_3$ . La résine était ensuite récupérée par décantation et séchée dans une hotte à flux laminaire.

La conversion de la résine en lot s'étant avérée difficile et fastidieuse, on a plutôt procédé à une pré-équilibration en colonne (Cantwell et al., 1982; Liu et Ingle, 1989 (a,b,c); Sweileh et al., 1987; Treit et al., 1983). Typiquement, 5 g (poids humide) de résine étaient placés dans une colonne en verre (1 cm x 30 cm). Un volume (15.4 mL/g) d'une solution synthétique de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.09M,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0.033M et  $\text{NaNO}_3$  0.083M était passé sur la colonne à un taux d'écoulement de 2 mL/min-cm<sup>2</sup>. La résine a ensuite été rincée (1-2 fois le volume mort de la résine) puis séchée dans une hotte à flux laminaire. Pour déterminer le volume de solution synthétique nécessaire pour la pré-équilibration, on a prélevé régulièrement des échantillons de l'effluent lors de la pré-équilibration de la résine et on y a dosé le Ca. Le volume de solution adéquat était celui pour lequel la concentration de Ca dans l'effluent était similaire à celle de l'eau naturelle à étudier. Les concentrations de Ca dans l'effluent étaient déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme.

*Vérification de la contamination en métaux traces de la résine induite par l'étape de pré-équilibration.* Il est important que la pré-équilibration de la résine introduise une quantité minimale de contamination en métaux traces. L'importance de la contamination de la résine a donc été vérifiée. La résine, lavée selon la procédure décrite à la section 3.1.1, a été introduite en colonne et un volume de la solution synthétique nécessaire pour la pré-équilibration a été passé sur la colonne. Les solutions synthétiques utilisées étaient soit préparées avec des réactifs Puratonic (R-P) ou avec des réactifs de grade "réactif" purifiés sur une colonne Chelex 100 (R-C) ou avec des réactifs de grade "réactif" purifiés sur une colonne de Chelex prétraitée avec un tampon acétate à pH 6.5 (R-Ca) selon les procédures décrites précédemment. La résine a ensuite été rincée à l'eau ultra pure (1-2 fois le volume mort de la résine), récupérée puis séchée dans une hotte à flux laminaire. La résine a été éluée avec HCl 1N (5 mL par g de résine) sur une colonne de plastique (6.5 cm x 1 cm) à un taux d'écoulement de 1.5 mL/min. Une résine témoin (R-H<sup>+</sup>; résine n'ayant pas subi la pré-équilibration avec les solutions synthétiques) a aussi été éluée. Les

concentrations de Mn, Fe, Cu, Zn, Al, Ni, Pb et Cd ont ensuite été mesurées dans les éluats ainsi que dans la solution de HCl utilisée pour l'éluion.

### 3.1.3 Equilibre en lots de Dowex 50W-X8 avec $\text{Cd}^{2+}$

Des expériences en lots ont été effectuées avec la résine Dowex 50W-X8 pour déterminer l'effet de la vitesse d'agitation sur le temps d'équilibration de la résine, l'influence du rapport quantité de résine/volume de solution (R/V) sur le temps d'équilibration et sur la quantité de Cd retenu; la valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) a finalement été déterminée pour deux forces ioniques différentes et la sélectivité de Dowex pour  $\text{Cd}^{2+}$  a été vérifiée ( $\text{pH} \approx 5.5$ ). Pour les expériences sur l'effet de la vitesse d'agitation et du rapport R/V, les solutions synthétiques ont été préparées dans un milieu  $\text{NaNO}_3$  0.1 M. Il a donc été nécessaire de pré-équibrer la résine sous forme  $\text{Na}^+$ ; la procédure de pré-équibration, décrite à la section 3.1.2, a donc été modifiée. La résine a été lavée (voir la section 3.1.1) puis pré-équibrée en colonne avec une solution de NaOH 3M jusqu'à ce que le pH de l'effluent soit identique à celui de la solution de NaOH. La résine a ensuite été rincée à l'eau ultra pure jusqu'à ce que l'effluent ait atteint un pH stable ( $\text{pH} \approx 8$ ), puis récupérée et séchée dans un four à convection à une température de  $25^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Cette méthode de pré-équibration a été adoptée plutôt que la méthode décrite à la section 3.1.2 de façon à comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature (Cantwell et al., 1982; Hart et Davies, 1981; Liu et Ingle, 1989(a,b,c); Morrison, 1987; Sweileh et al., 1987; Treit et al., 1983; Waller et Pickering, 1991). Cette méthode n'est toutefois pas recommandée pour l'analyse d'échantillons naturels étant donné le transfert important d'ions entre la résine et la solution de métaux; l'équilibre de la résine avec une solution de composition ionique différente de celle ayant servi à la préparer entraînerait une différence de potentiel chimique entre les deux phases, provoquant une ré-équibration ionique modifiant ainsi la composition ionique de la solution à proximité de la résine. La résine utilisée dans les expériences décrites ci-dessus n'a toutefois été équilibrée qu'avec des solutions synthétiques de composition semblable à celle de la résine, soit  $\text{NaNO}_3$  0.1M.

*Influence de la vitesse d'agitation sur le temps d'équilibration.* La résine a été lavée et pré-équilibrée selon les procédures décrites aux sections 3.1.1 et 3.1.3. La résine (6 g) a été équilibrée en lots avec une solution (150 mL) de Cd  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  à une force ionique (I) de 0.1M, ajustée avec une solution de  $\text{NaNO}_3$  0.5M. Le pH des solutions a été ajusté à une valeur de 6.0 à l'aide du tampon lutidine  $10^{-3} \text{M}$  (2,6-diméthylpyridine; Aldrich). Bien que les constantes de stabilité des complexes lutidine/ $\text{Cd}^{2+}$  soient inconnues, Sweileh et al. (1987) ont déterminé que les constantes de stabilité des complexes lutidine/ $\text{Ni}^{2+}$  et de dérivés de lutidine/ $\text{Cu}^{2+}$  étaient faibles. Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH mètre (Fisher Scientific, Accumet pH meter 915) et réajusté avec une solution diluée de NaOH ou de  $\text{HNO}_3$  si nécessaire. Les solutions ont été agitées selon deux modes différents d'agitation: agitation magnétique et mécanique. Différentes vitesses d'agitation ont été utilisées dans le cas de l'agitation mécanique, soient 100, 125, 150 et 200 rpm. Une vitesse de  $\approx 250$  rpm a été utilisée pour l'agitation magnétique. Des aliquotes de 3 mL ont été prélevées sur une période de 24 heures; elles ont été filtrées et acidifiées ( $\text{HNO}_3$  1%) et la concentration de Cd y a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme ou au four de graphite (Perkin Elmer Zeeman 5000). Une aliquote de la solution initiale a également été analysée de manière à déterminer la concentration totale de Cd. Une solution témoin, sans cadmium ajouté, a aussi été équilibrée avec la résine.

*Influence du rapport R/V sur le temps d'équilibration et la concentration de Cd retenu sur la résine.* La résine a été lavée selon la procédure décrite à la section 3.1.1 et pré-équilibrée selon la procédure décrite à la section 3.1.3. La résine (0.3 à 6 g) a été équilibrée en lots avec une solution (150 mL) de Cd  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  à une force ionique de 0.1M, ajustée avec une solution de  $\text{NaNO}_3$  0.5M; différents rapports R/V, soient 0.002 g/L, 0.016 g/mL et 0.04 g/mL ont été choisis. Le pH des solutions a été ajusté à une valeur de 6.0 à l'aide du tampon lutidine  $10^{-3} \text{M}$ ; le pH a été contrôlé à l'aide d'un pH mètre et réajusté avec une solution diluée de NaOH ou de  $\text{HNO}_3$  si nécessaire. Les solutions ont été agitées à une vitesse de 150 rpm pendant 24 heures. Des aliquotes de 3 mL ont été prélevées sur une période de 24 heures; elles ont été filtrées et acidifiées ( $\text{HNO}_3$  1%) et la concentration de Cd y a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique

à la flamme ou au four de graphite. Une aliquote de la solution initiale a également été analysée de manière à déterminer la concentration totale de Cd. Une solution témoin, sans cadmium ajouté, a aussi été équilibrée avec la résine.

*Détermination du coefficient de distribution.* La résine a été lavée selon la procédure décrite à la section 3.1.1 et pré-équilibrée avec des réactifs purifiés sur résine Chelex 100 selon les procédures décrites aux sections 3.1.2 et 3.1.3. La résine (4 g) a été équilibrée en lots avec une solution (100 mL) de Cd  $5 \times 10^{-6} \text{M}$  à deux forces ioniques différentes (0.006M et 0.1M), ajustée avec un ou plusieurs électrolytes neutres. La force ionique de 0.1M a été ajustée à l'aide d'une solution de  $\text{NaNO}_3$  0.5M tandis que la force ionique de 0.006M a été ajustée avec une solution d'ions majeurs de composition similaire à celle du milieu étudié, soit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $9 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $3.3 \times 10^{-4} \text{M}$  et  $\text{NaNO}_3$   $8.3 \times 10^{-4} \text{M}$ . Le pH des solutions a été ajusté à une valeur approximative de 5.5 à l'aide du tampon lutidine  $10^{-3} \text{M}$ . Les solutions ont été agitées à une vitesse de 150 rpm pendant 24 heures. La résine a ensuite été placée dans une colonne de plastique (6.5 cm x 1 cm) et rincée à l'eau distillée de façon à éliminer les traces de la solution antérieure. Le Cd associé à la résine a été élué avec une solution de HCl 1M (5-10 mL) à un taux d'écoulement de 1.5 mL/min. La concentration de Cd a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme dans la solution de HCl 1M ainsi que dans les solutions de Cd avant et après l'équilibration avec la résine. Une solution témoin, sans cadmium ajouté, a également été équilibrée avec la résine.

*Détermination de la sélectivité de la résine pour  $\text{Cd}^{2+}$ .* La résine a été lavée et pré-équilibrée selon les procédures décrites aux sections 3.1.1 et 3.1.2. La résine (4 g) a été équilibrée en lots avec des solutions (100 mL) de Cd ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) contenant des concentrations de  $\text{Cl}^-$  variant entre 0 et 0.1M (Tableau 3.1). La force ionique des solutions a été ajustée à une valeur constante de 0.1M avec les électrolytes  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaCl}$  en différentes proportions de façon à obtenir une variation de spéciation de Cd pour les solutions testées (eg.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}_x^{(2-x)+}$ ; Figure 3.4). Le ligand  $\text{Cl}^-$ , omniprésent dans les systèmes naturels, a été sélectionné puisqu'il forme des complexes stables avec Cd (Smith et Martell, 1976). Le pH des solutions d'analyse a été choisi pour que la contribution des



hydroxy complexes à la spéciation du système soit négligeable et que par conséquent la spéciation du cadmium soit restreinte essentiellement aux deux espèces cationiques,  $\text{CdCl}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . L'influence du pH sur la spéciation du Cd a été déterminée à l'aide du modèle de spéciation HYDRAQL (Papelis et al., 1988) (Figure 3.5). Comme la contribution des hydroxy complexes était négligeable aux pH inférieurs à 8.0, l'étude a été effectuée à  $\text{pH}=5.0$  ajusté à l'aide du tampon acide maléique/ $\text{NH}_4^+$ . L'utilisation de ce tampon a été préférée à celle du tampon lutidine puisqu'il ne forme pas de complexes stables avec les métaux et son efficacité s'étend sur un grand domaine de pH (Pai et al, 1990). La concentration de Cd total dissous ( $\text{Cd}_T$ ) a été ajustée à l'aide du programme de spéciation HYDRAQL de sorte que la concentration de  $\text{Cd}^{2+}$  soit maintenue constante à  $1.82 \times 10^{-7} \text{M}$  dans chacune des solutions d'analyse (Tableau 3.1). Les constantes de stabilité utilisées comme données thermodynamiques pour les modélisations avec HYDRAQL sont présentées à l'annexe A.

Tableau 3.1 Concentrations calculées de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCl}_x^{(2-x)}$  et  $\text{CdR}_2$  pour différentes concentrations de  $\text{Cd}_T$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaCl}$  tel que prédit par le modèle HYDRAQL.

$[\text{NaNO}_3]$ (M)	$[\text{NaCl}]$ (M)	$[\text{Cd}_T]$ (M)	$[\text{Cd}^{2+}]$ (M)	$[\text{CdCl}_x^{(2-x)}]$ (M)	$\text{CdR}_2$ (M)
$10^{-1}$	0	$1.01 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$\approx 0$	$9.92 \times 10^{-6}$
$0.9 \times 10^{-1}$	$0.1 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$7.00 \times 10^{-8}$	$9.92 \times 10^{-6}$
$0.7 \times 10^{-1}$	$0.3 \times 10^{-1}$	$1.03 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$2.23 \times 10^{-7}$	$9.92 \times 10^{-6}$
$0.5 \times 10^{-1}$	$0.5 \times 10^{-1}$	$1.05 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$3.93 \times 10^{-7}$	$9.92 \times 10^{-6}$
$0.2 \times 10^{-1}$	$0.8 \times 10^{-1}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$6.79 \times 10^{-7}$	$9.92 \times 10^{-6}$
0	$10^{-1}$	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-7}$	$8.92 \times 10^{-7}$	$9.92 \times 10^{-6}$

Les solutions ont été agitées à 150 rpm pendant 24 heures et la résine a été récupérée sur une colonne de plastique (6.5cm x 1cm) puis rincée à l'eau ultra pure de façon à éliminer les traces de la solution antérieure. Le Cd associé à la résine a été élué



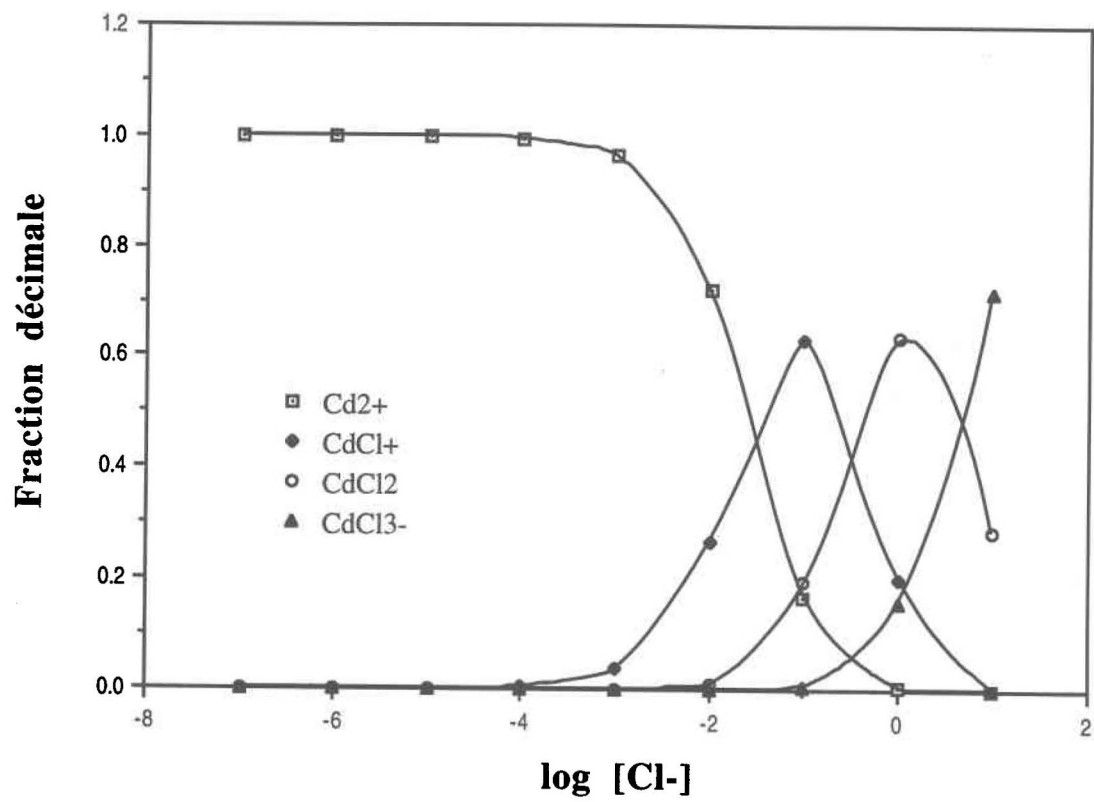


Figure 3.4 Spéciation du Cd en fonction de la concentration de Cl<sup>-</sup> à pH=5.0 tel que prédit par HYDRAQL

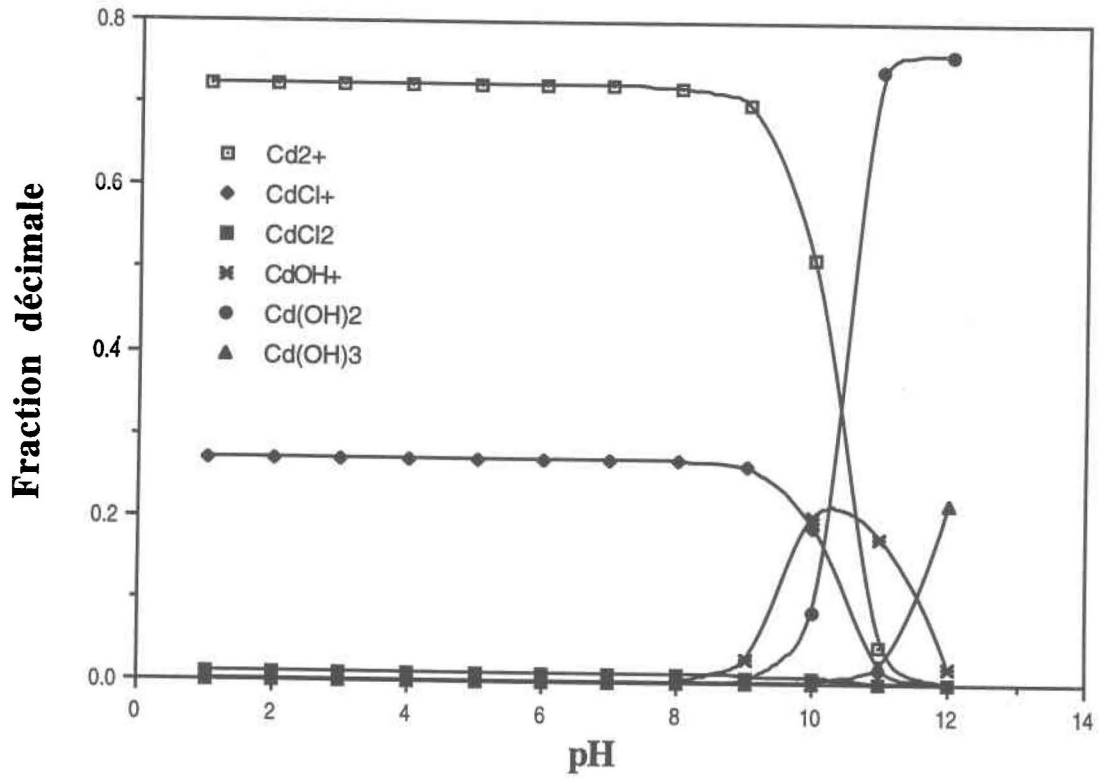
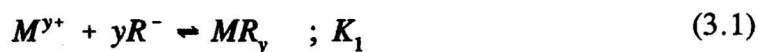


Figure 3.5 Spéciation du Cd en fonction du pH dans le système Cd-H<sub>2</sub>O-Cl tel que prédit par le modèle de spéciation HYDRAQL ([NaCl]=0.1M)

avec une solution de HCl 1M (5-10 mL) à un taux d'écoulement de 1.5 mL/min. La concentration de Cd a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme dans la solution de HCl 1M ainsi que dans les solutions de Cd avant et après l'équilibration avec la résine. Une solution témoin, préparée sans ajout de Cd, a également été équilibrée avec la résine. En considérant l'hypothèse de départ (H3), on s'attend à une sélectivité supérieure de la résine pour l'espèce  $\text{Cd}^{2+}$  que pour  $\text{CdCl}^+$ , l'échange de l'espèce bivalente étant favorisé par rapport à l'espèce monovalente.

*Calcul de l'adsorption de Cd sur la résine.* La concentration de Cd associé à la résine a été calculée à partir du modèle de spéciation HYDRAQL. La base de données thermodynamiques a été modifiée de façon à y intégrer les réactions d'échange ionique entre la résine et les ions en solution. Comme la résine Dowex est fortement acide, elle peut être considérée comme totalement dissociée, soit sous la forme  $\text{R}^-$ . La constante d'acidité de la résine n'a donc pas été considérée dans la base de données thermodynamiques. Pour les cations autres que  $\text{H}^+$ , on a représenté l'échange ionique par la réaction ci-dessous:



où  $M^{y+}$  et  $K_1$  représentent respectivement un cation métallique ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) de valence  $y$  et un coefficient de sélectivité. Les coefficients de sélectivité pour la résine Dowex (Booner et Smith, 1956) ont été corrigés pour la force ionique des solutions. La concentration de sites sur la résine ( $2.04 \times 10^{-2}$  meq/L) a été calculée à partir de la capacité d'échange de la résine déterminée par le manufacturier (5.1 meq/g).

#### 3.1.4 Elution du Cd échangé sur la résine

Préalablement à l'élution des métaux, la résine a été rincée à l'eau ultra pure de manière à éluer le volume mort de la colonne de résine contenant la solution antérieure. L'effluent a périodiquement été échantillonné lors de ce pré-rinçage et analysé pour le Cd

par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite: une aliquote a été prélevée après le passage d'approximativement 5 mL pour un volume total de passage de 45 mL.

L'influence du type et de la concentration de l'éluant sur l'efficacité de l'élution a été examinée. La résine (1 g) a été lavée et pré-équilibrée selon les procédures décrites aux sections 3.1.1 et 3.1.2 puis équilibrée dans une solution (25 mL) de Cd  $5 \times 10^{-6}$  M à une force ionique de 0.002M ajustée avec un mélange d'électrolytes ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) à un pH de 6.5 (tampon acide maléique/ $\text{NH}_4^+$ ). Les solutions ont été agitées à 150 rpm pendant 24 heures et la résine a été récupérée sur une colonne (6.5 cm x 1 cm) puis rincée à l'eau ultra pure de façon à éliminer les traces de la solution antérieure. Le Cd associé à la résine a été élué avec un volume total de 15 mL de diverses solutions: HCl (0.1M, 1M, 2M et 6M),  $\text{HNO}_3$  2M, EDTA 0.1M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.1M, 0.5M et 1M) et  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$  (1M+1M) et  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$  (1M+2M). Les fractions d'élution (1 mL) ont été recueillies et analysées pour le Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme. Le Cd résiduel a été élué avec 5-10 mL d'une solution de HCl 1M.

*Interférence de la matrice HCl sur la mesure du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite.* Il est bien connu que la présence de chlorures dans la matrice induit une absorbance de fond élevée lors de la mesure des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite; comme les sels de  $\text{Cl}^-$  ne se volatilisent qu'à des températures élevées ( $1100^\circ\text{C}$ ), la perte de l'analyte peut être considérable. Il est donc important d'incorporer un modificateur de matrice en excès de façon à former des complexes de  $\text{Cl}^-$  plus volatils que les chloro-complexes de Cd. Le modificateur de matrice Pd/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $50\mu\text{g}/500\mu\text{g}$ , Yin et al., 1987) a permis la séparation de la matrice et de l'analyte; la contamination en Cd introduite par le modificateur était négligeable. Cependant, l'atténuation du signal de l'analyte par la matrice augmente significativement lorsque la quantité de sels inorganiques est supérieure à  $10\mu\text{g}$ . Le Cd a donc été déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite pour les solutions diluées ou à la flamme pour les solutions concentrées de HCl 1M.

### 3.2 Expériences effectuées sur l'échantillonneur de métaux libres

Pour construire l'échantillonneur de métaux libres, on s'est inspiré du dialyseur *in situ* développé par Hesslein (1976); le principe de l'échantillonneur demeure le même, soit une diffusion des espèces contrôlée par la différence de potentiel chimique entre la solution extérieure (eau interstitielle) et la solution intérieure. Une modification importante a toutefois été apportée à la conception initiale du dialyseur d'Hesslein: une résine échangeuse de cations a été insérée dans le compartiment interne. La présence de la résine était ainsi responsable de la sélectivité pour les métaux libres, l'échange ionique étant basé sur l'hypothèse d'une sélectivité supérieure pour les cations multivalents que pour les cations monovalents (hypothèse H3- voir la section 2.2).

Dans l'échantillonneur développé, la membrane à filtration agissait principalement comme une barrière physique entre la résine et les sédiments. La matrice de la membrane devait toutefois être résistante aux activités bactériennes intervenant dans la colonne de sédiments. Une éventuelle dégradation de la membrane entraînerait une variation de sa porosité allouant ainsi le passage des particules colloïdales à l'intérieur de l'échantillonneur. De plus, comme il était nécessaire de minimiser la contamination émanant de l'échantillonnage en raison des faibles concentrations de métaux attendues, la contamination possible de la membrane en métaux traces a été étudiée.

La présence de résine dans l'échantillonneur consomme les espèces libres en solution; la quantité de résine dans l'échantillonneur devrait alors influencer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de part et d'autre de la membrane. Le rapport surface/volume de l'échantillonneur a aussi un impact considérable sur le temps d'équilibre. Il a donc été important d'optimiser la quantité de résine utilisée ainsi que le rapport surface/volume de l'échantillonneur. Un modèle mathématique a été développé pour calculer le temps d'équilibre entre les sédiments et le dialyseur pour différentes géométries de l'échantillonneur.

### 3.2.1 Sélection de la membrane

La sélection de la membrane a été basée sur l'évaluation de trois caractéristiques: la perméabilité, la résistance aux attaques par les microorganismes et la contamination en métaux traces de la matrice.

*Perméabilité de la membrane.* L'étude de la perméabilité des membranes s'est inspirée de celle effectuée par Brandl et Hanselmann (1991). Un dialyseur semblable à celui développé par Hesslein (1976) (Figure 3.6) a été incubé dans une cuve de 20 L contenant une solution de Cd  $1 \times 10^{-5}$  M à pH=6.0 (tampon maléique/ $\text{NH}_4^+$ : 1 mL/25 mL de solution), à une force ionique de 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  et à une température de 25°C. Trois types de membranes ont été utilisées: des membranes de polycarbonate (0.1 à 2.0  $\mu\text{m}$ ; *Poretics*), des membranes d'acétate/nitrate de cellulose (0.45  $\mu\text{m}$ ; *Millipore*) ainsi que des membranes de polysulfone (0.2 et 0.45  $\mu\text{m}$ ; *Gelman*). Le pH dans la cuve a été régulièrement contrôlé et réajusté avec une solution diluée de NaOH ou  $\text{HNO}_3$  si nécessaire. Le système a été constamment agité de façon à maintenir une concentration homogène de Cd dans la solution externe à proximité de la membrane. Comme le volume total des compartiments du dialyseur était considérablement inférieur à celui du contenant externe ( $\approx 100x$ ), la dilution de la solution externe, induite par la dialyse du Cd, était négligeable: un échantillon de la solution externe a été prélevé au début ainsi qu'à la fin de l'expérience de manière à vérifier l'importance de la dilution. Les compartiments du dialyseur ont été échantillonnés en fonction du temps sur une période d'une semaine. Les aliquotes prélevées ont été acidifiées ( $\text{HNO}_3$  1%), puis analysées pour Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme.

*Résistance aux microorganismes.* La résistance des membranes aux microorganismes a été étudiée en incubant les membranes dans deux types de sédiments pour une période d'un mois. Les membranes, retenues par un support de plastique (Figure 3.7), ont été lavées et dégazées avec  $\text{N}_2$  préalablement à l'incubation. Après l'incubation, les membranes ont été récupérées, rincées à l'eau désionisée et examinées par microscopie électronique à balayage (Philips 501) (30 KV;2.5 K). Une micrographie électronique des

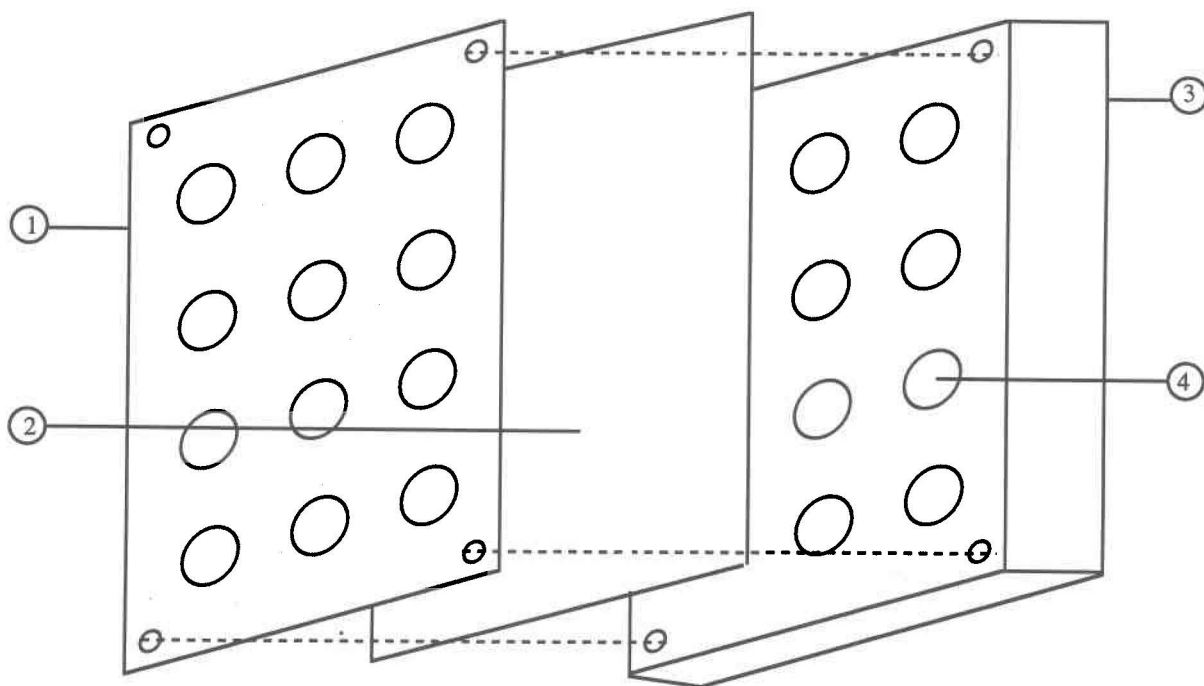


Figure 3.6 Dialyseur utilisé pour l'étude de perméabilité de la membrane (1 et 3- plaques de Plexiglass, 2- membrane, 4- cavité interne (volume  $\approx 7$  mL))

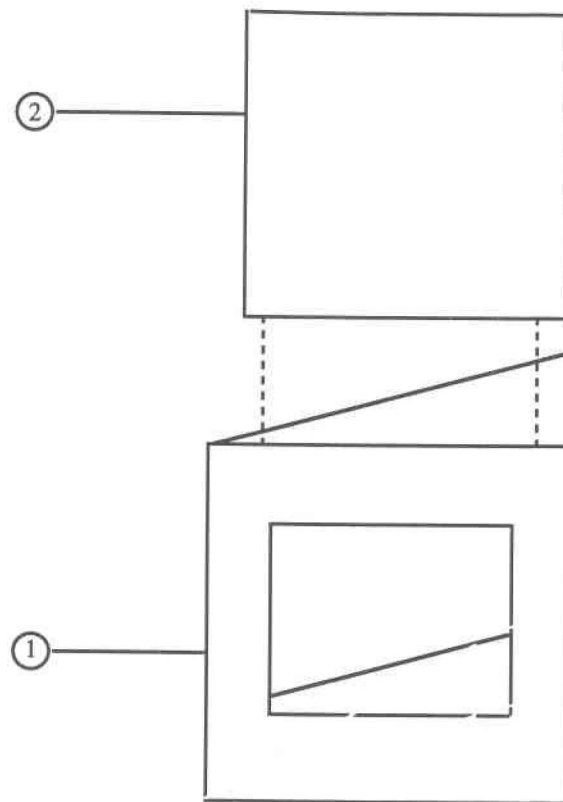


Figure 3.7 Support de la membrane pour l'étude de la résistance de la matrice des membranes (1-encadrement de diapositive, 2-membrane)



membranes a aussi été obtenue avant et après incubation dans l'eau distillée, pour une même période d'un mois.

*Contamination en métaux traces des membranes.* La contamination possible de la matrice des membranes a été étudiée en les lessivant avec une solution acide: une pièce de membrane d'une surface de 12.2 cm x 20 cm (surface de la membrane utilisée dans l'échantillonneur) a été découpée en plusieurs morceaux puis lessivée avec 10-15 mL de HNO<sub>3</sub> 5% (v/v) pendant approximativement une semaine. Une série de membranes ont d'abord été trempées dans de l'eau ultra pure pendant 24 heures (L:lavée, HTL:HT-Tuffryn, SL:Supor, ML:Millipore, PL:Poretics) puis lessivées avec la solution acide. Une deuxième série de membranes (NL:non-lavée, HTNL, SNL, MNL et PNL) ont été lessivées avec la solution acide seulement. Les solutions de lessivage ont été analysées pour Ca, Mg, Na, K, Cu, Cd, Ni, Zn, Fe, Mn, Si, Al et S. Ces analytes sont souvent associés à la matrice des membranes provenant des procédés de fabrication utilisés (Brandl et Hanselmann, 1991). La concentration des métaux a été déterminées par ICP (Atomscan 25, Thermo Jarrell Ash) et la concentration de K par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme (Spectra 20). Cependant, comme les membranes ont été lessivées dans un faible volume de solution, la mise au point de la mesure par ICP et par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme ont été effectuées avec un échantillon d'essai consistant en une pièce de membrane Millipore (non lavée) lessivée dans un volume de 30 mL d'une solution de HNO<sub>3</sub> 5%. Une grande surface de membrane (> 500 cm<sup>2</sup>) a été lessivée de façon à s'assurer que la concentration des métaux soit mesurable dans la solution d'essai.

### 3.2.2 Modèle pour estimer le temps d'équilibre de l'échantillonneur de métaux libres

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la solution externe et le compartiment interne de l'échantillonneur (résine) dépend de la concentration de la résine dans le compartiment, de la profondeur du compartiment, de la surface de la membrane en contact avec la solution externe et de la cinétique d'échange avec la résine. Ces paramètres ont été optimisés à l'aide d'un modèle mathématique (EQUIL) basé sur la théorie des différences finies. Le modèle que nous avons développé s'est inspiré des travaux d'Adler (1976).

Le modèle est basé sur différentes hypothèses de départ explicitées ci-dessous:

**H1:** Le système comprend un réservoir externe (sédiments) bien agité et un réservoir interne (compartiment comprenant la résine) qui n'est pas agité. Seule la diffusion dans le compartiment de l'échantillonneur est considérée.

**H2:** Le réservoir interne a été hypothétiquement divisé en plusieurs segments, le transport de masse s'effectuant par diffusion à travers les différents segments (différence de potentiel chimique).

**H3:** La cinétique d'échange avec la résine est très rapide par rapport au transport de masse dans les sédiments et à la diffusion à travers le dialyseur.

Le transport de masse dans les sédiments est toutefois très complexe; un modèle plutôt approximatif a donc été développé.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les différents segments de l'échantillonneur et le réservoir externe a été déterminé par l'équation suivante:

$$C_{i,t+dt} = C_{i,t} + \frac{D \times dt}{(dx)^2} \times (C_{i-1,t} + C_{i+1,t} - 2C_{i,t}) \quad (3.2)$$

où C, D, dx, t, et i représentent respectivement la concentration, le coefficient de diffusion à travers le compartiment interne, l'épaisseur du compartiment interne, le temps et la position à l'intérieur du compartiment (segment).

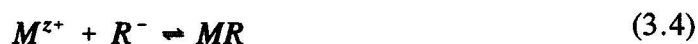
Adler a développé un modèle semblable, procédant par différences finies, pour calculer les concentrations ( $C$ ) dans le compartiment du dialyseur après un temps d'équilibration défini ( $t$ ) dans un milieu externe de concentration  $C_0$ . Nous avons modifié ce modèle de façon à prédire une valeur de  $t$  nécessaire pour atteindre une valeur donnée du rapport  $C/C_0$ . Le programme de calcul est présenté à l'Annexe B. La Figure 3.8 montre que les prédictions de  $t$  par EQUIL pour des  $C/C_0$  fixés sont tout à fait conformes aux prédictions de  $C/C_0$  par le modèle de Adler pour des  $t$  fixés.

Dans le cas où une résine est présente dans le compartiment, le coefficient de diffusion effectif ( $D$ ) doit tenir compte de la présence de la résine; le coefficient  $D$  devient alors un coefficient moyen dont l'expression est (Buffle, 1988):

$$D = D_M \times \frac{[M^{z+}]}{[M^{z+}] + [MR]} + D_{MR} \times \frac{[MR]}{[M^{z+}] + [MR]} \quad (3.3)$$

où  $[M^{z+}]$  est la concentration de l'ion libre et  $[MR]$  est la concentration de l'ion associé à la résine;  $D_M$  et  $D_{MR}$  sont respectivement les coefficients de diffusion de l'ion libre et de l'ion associé à la résine (valeur nulle).

L'équilibre entre l'ion libre et la résine se décrit:



et

$$[MR] = K_R [M^{z+}] [R^-] \quad (3.5)$$

où  $[R^-]$  est la concentration de sites sur la résine et  $K_R$ , la constante d'équilibre de la réaction. En substituant (3.5) dans (3.3), on obtient:

$$D = \frac{D_M}{1 + K[R^-]} \quad (3.6)$$

Dans un système où la présence de complexes dissous serait aussi importante, on obtiendrait par un raisonnement analogue l'équation (3.7):

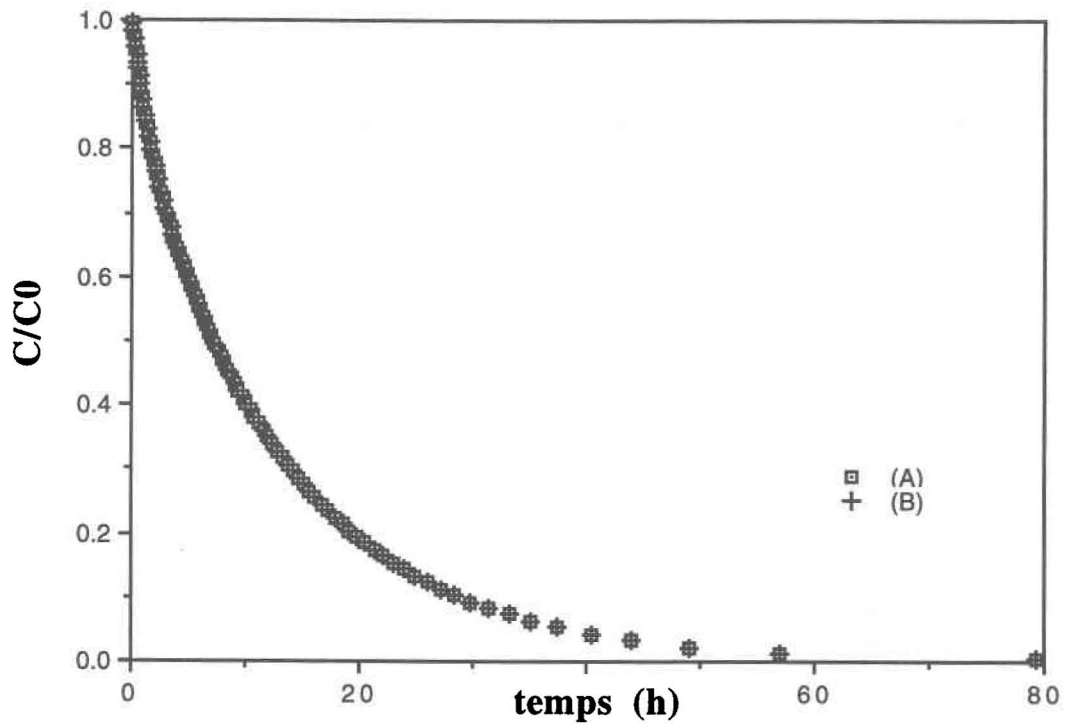


Figure 3.8 Prédiction du temps pour atteindre des valeurs de  $C/C_0$  avec EQUIL (A) et de  $C/C_0$  pour des temps donnés avec le programme d'Adler (B) ( $D=10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $dx=1.089$  cm et  $i=5$ )

$$D = D_M \times \frac{1}{1 + K_L[L^-] + K_R[R^-]} + D_{ML} \times \frac{K_L[L^-]}{1 + K_L[L^-] + K_R[R^-]} \quad (3.7)$$

où  $D_{ML}$  est le coefficient de diffusion du complexe dissous,  $K_L$  est la constante d'équilibre de formation du complexe et  $[L^-]$  la concentration de ligands libre.

Le modèle EQUIL a donc été utilisé pour estimer le temps nécessaire pour obtenir un rapport  $C/C_0$  donné dans diverses conditions de profondeur du compartiment et de concentration de résine dans l'échantillonneur. Il est toutefois important de noter que les prédictions ne sont qu'à titre indicatif; l'hypothèse d'un milieu externe bien agité, nécessaire pour la simplification du modèle, peut sûrement être questionnée.

### 3.3 Choix de la géométrie et préparation de l'échantillonneur

L'échantillonneur de métaux libres retenu était composé de deux plaques d'acrylique transparent (Plexiglass) retenues par des vis d'acier inoxydable; le type de membrane et de résine utilisées étaient respectivement HT-Tuffryn 0.2  $\mu\text{m}$  (polysulfone; *Gelman*) et Dowex 50W-X8 100-200 mesh (*Aldrich*). Suite aux résultats obtenus lors de l'optimisation des différents paramètres de l'échantillonneur (voir la section 4.2.2), la dimension des plaques de Plexiglass était de 12 cm x 20 cm x 0.5 cm. La plaque supérieure avait une ouverture centrale de 8.2 cm x 16.1 cm, permettant ainsi une grande surface de contact entre la résine et l'eau interstitielle. La dimension considérable de l'échantillonneur n'a toutefois pas permis d'obtenir une résolution verticale élevée dans les sédiments.

La résine ( $\approx 1$  g) a été distribuée à peu près uniformément sur la membrane (9.25 cm x 17.25 cm) par filtration sous vide d'une suspension de la résine dans l'eau ultra pure; un support rectangulaire, fabriqué en Plexiglass, a spécialement été conçu à cette fin et a été relié à une bouteille à succion (Figure 3.9). Une membrane a été déposée sur le tamis de plastique (1) du support (2). Une boîte en Plexiglass (3) a ensuite été insérée dans le

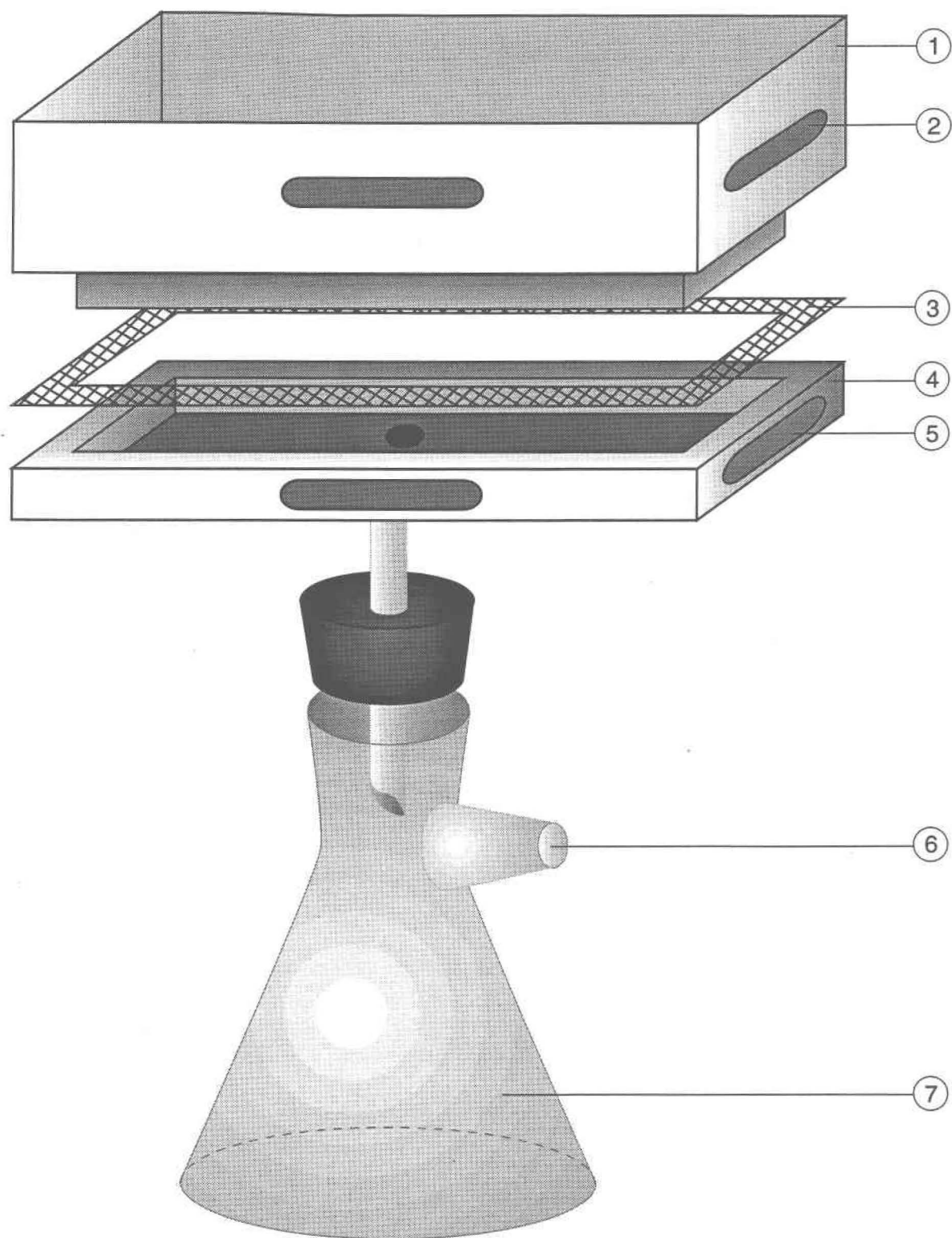


Figure 3.9 Appareil à filtration (1-boîte de Plexiglass, 2-endroit pour l'insertion des pinces, 3-joint de polyéthylène, 4-support de Plexiglass, 5-tamis de plastique, 6-vide, 7-erlenmeyer à vide).

support et l'étanchéité était assurée par un joint rectangulaire de polyéthylène (4); le tout était retenu par des pinces (5). La suspension de la résine préparée dans l'eau ultra pure était introduite par le haut de la boîte de Plexiglass. Une distribution à peu près uniforme de la résine sur la membrane (membrane interne) a été obtenue en établissant le vide dans l'appareil (7). La membrane interne a ensuite été récupérée de l'appareil à filtration et une deuxième membrane filtrante (deuxième membrane interne) a été placée au-dessus de la résine. Finalement, une troisième membrane (membrane externe) a été déposée sur la deuxième membrane interne. Cet ensemble a été placé entre les plaques de Plexiglass qui ont été fixées ensembles par 20 vis d'acier inoxydable (Figure 3.10). Une quantité importante de vis a été nécessaire pour assurer l'étanchéité de l'échantillonneur, étant donné la rigidité du Plexiglass. La membrane externe de l'échantillonneur (troisième membrane) agissait principalement comme barrière physique aux sédiments pour empêcher la contamination de la résine. Cette membrane a toutefois été jetée préalablement à la récupération de la résine et à l'élution du Cd associé. Les particules de résine adhérant à l'appareil de filtration ont été récupérées, séchées puis pesées de façon à déterminer la quantité exacte de résine à l'intérieur de l'échantillonneur.

Avant son incubation dans les sédiments, l'échantillonneur a été placé dans une enceinte purgée avec de l'azote pendant un minimum de 48 heures de façon à évacuer l'oxygène piégé dans les pores du Plexiglass. Cette précaution a été nécessaire de façon à minimiser l'oxydation des constituents de l'eau interstitielle de la zone anoxyque. Carignan et al. (1994) ont en effet montré que la diffusion de l'oxygène dans le Plexiglass est lente et qu'elle peut influencer les mesures de constituents dissous dans les eaux interstitielles anoxyques. Après l'incubation dans les sédiments, l'échantillonneur a été rincé à l'eau désionisée et désoxygénée, puis séché sous une atmosphère d'azote pendant un minimum de 24 heures. L'échantillonneur a ensuite été démonté et la membrane externe a été jetée préalablement à la récupération de la résine. La résine a été récupérée en rinçant les deux membranes en contact avec la résine avec de l'eau ultra pure en prenant soin de ne pas contaminer la résine avec les particules de sédiments adhérant aux parois de l'échantillonneur. Le cadmium a finalement été récupéré par une élution de la résine tel que décrit à la section 3.1.4. La concentration de cadmium a été mesurée par

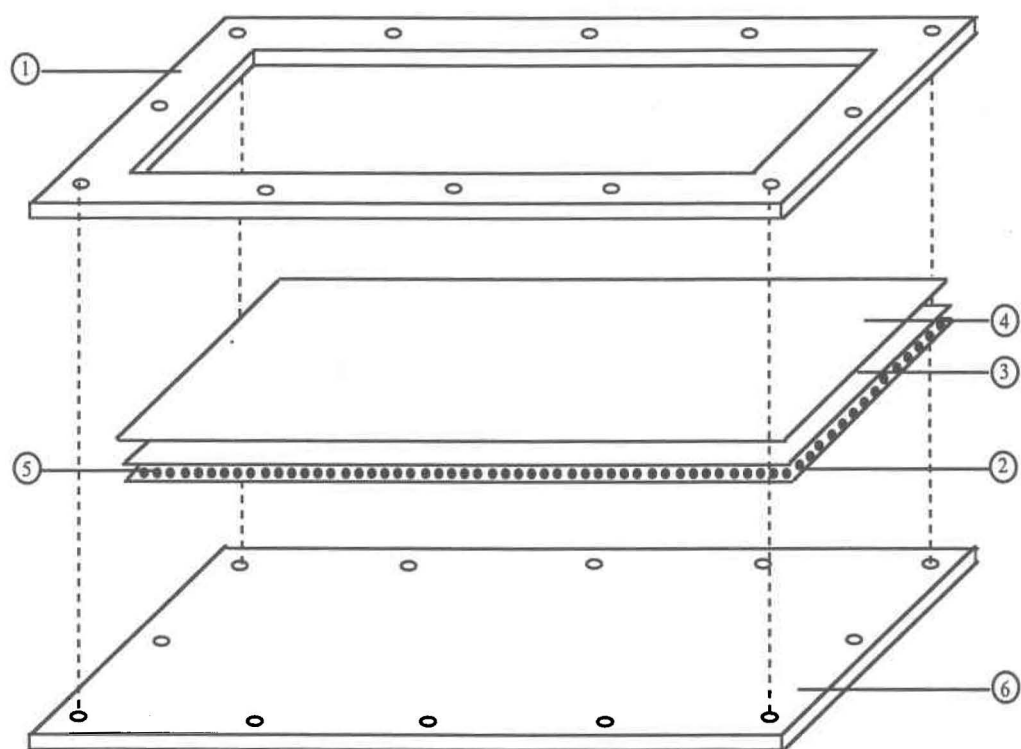


Figure 3.10 Echantillonneur à dialyse/échange ionique (1-plaque supérieure de Plexiglass 12x20x0.5cm, 2-membrane interne, 3-deuxième membrane interne, 4-membrane externe, 5-résine, 6-plaque inférieure de Plexiglass 12x20x0.5cm)



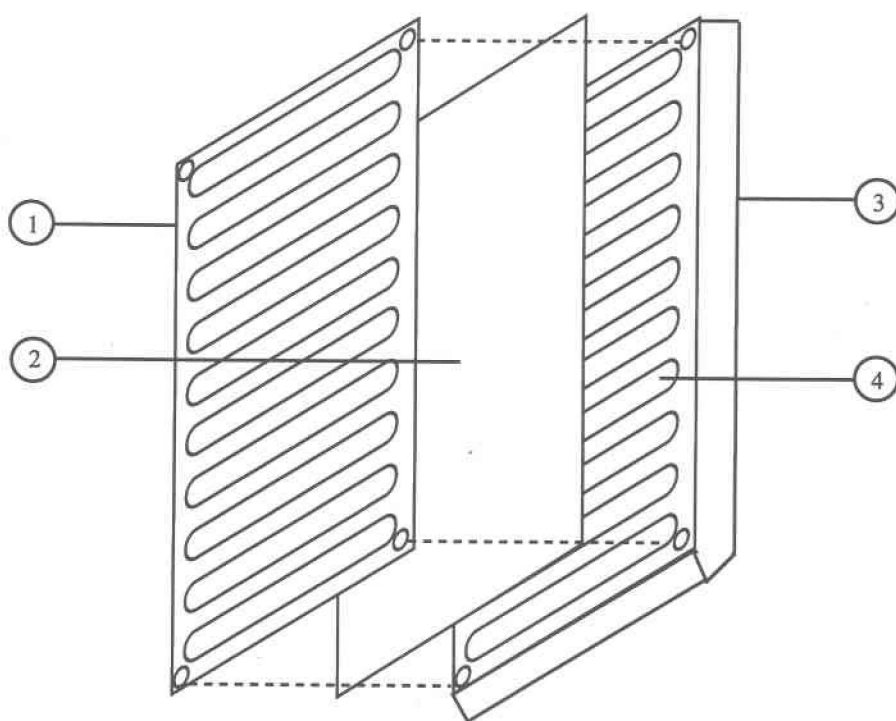


Figure 3.11 Dialyseur utilisé pour l'échantillonnage de l'eau interstitielle des sédiments (1 et 3-plaques de Plexiglass, 2-membrane, 4-cavité interne (volume/profondeur: 4 mL/1 cm))

spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme.

### 3.4 Caractérisation des sédiments

Les sédiments étudiés provenaient des états du Maryland, Delaware et New Jersey: la rivière Susquehanna (Havre de Grâce, Maryland), la crique de Bear dans la baie de Chesapeake (Baltimore, Maryland), la rivière Indian (Lewes, Delaware) et la rivière Hudson (Peekskill, New Jersey). Les sédiments ont été récoltés dans des endroits peu profonds puis entreposés dans des contenants de plastique de 25 litres prélevés avec l'eau du site. Les sédiments ont été ramenés au laboratoire, débarrassés grossièrement (à la main) des débris organiques et minéraux, homogénéisés puis conservés dans le laboratoire dans leur contenant original à la température ambiante. De l'eau ( $\approx 10$  cm) a été constamment maintenue au-dessus de la surface des sédiments de manière à limiter leur oxydation. Il n'a pas été nécessaire d'entreposer les sédiments à une température de  $4^{\circ}\text{C}$  puisque leur utilisation était uniquement pour la validation du fonctionnement de l'échantillonneur de métaux libres. Une période post-homogénéisation, variant de 2 jours à 2-3 mois, a été allouée avant d'effectuer les mesures sur les échantillons de sédiments. La période minimale (2 jours), allouée pour le ré-équilibre des monosulfures dans les sédiments, était suffisante selon Di Toro et al. (1991).

Les sédiments ont été caractérisés pour l'AVS et les SEM, la concentration de Cd dissous dans l'eau interstitielle, la porosité et le pH. Le rapport SEM/AVS a été calculé pour chacun des sédiments et le système ayant un SEM/AVS le plus élevé a été choisi comme système d'étude pour la mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur de métaux libres (Havre de Grâce). Des mesures additionnelles de l'alcalinité, de la concentration des ions majeurs dans l'eau interstitielle ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{NO}_2^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , acétate et formate) et de carbone organique total dissous ont été effectuées pour les sédiments de Havre de Grâce.

### 3.4.1 Profils de pH et de la concentration de Cd total dissous dans l'eau interstitielle

Les dialyseurs *in situ* utilisés pour la mesure de la concentration de Cd total dissous dans l'eau interstitielle (Figure 3.11) étaient semblables à ceux décrits par Hesslein (1976). Une membrane de polysulfone 0.2  $\mu\text{m}$  (HT-Tuffryn, Gelman) lavée à l'eau ultra pure a été utilisée. Les dialyseurs ont été remplis d'eau ultra pure puis dégazés sous une atmosphère d'azote pour une période minimale de 24 heures avant l'insertion dans les sédiments. Ils ont ensuite été équilibrés dans les sédiments pour une période de deux semaines puis retirés et rincés à l'eau désionisée. L'eau interstitielle a été récoltée aussi rapidement que possible à l'aide d'une pointe de pipette automatique *ependorf*, prélavée à l'acide, puis transférée dans des contenants de polyéthylène préacidifiés à l'acide nitrique Optima (*Fisher*). Les échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'au moment de leur analyse pour Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite. Comme la matrice des échantillons était composée d'une concentration élevée de sels, il a été nécessaire d'utiliser un modificateur de matrice. Le modificateur de matrice, utilisé pour la mesure du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite, était le  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{NO}_3$  (50  $\mu\text{g}$ /500  $\mu\text{g}$ ); le programme de température est décrit au Tableau 3.2 (voir la section 3.1.4).

Le pH de l'eau interstitielle (échantillonnée par dialyse *in situ*) a été mesuré selon Carignan (1984) (Figure 3.12). Une microélectrode (1) a été insérée verticalement dans le tube d'une seringue de 10 mL (2) connectée par un tube de plastique (3) à une seconde seringue (4) contenant la solution à analyser. Une ouverture a été pratiquée dans le tube contenant la microélectrode pour permettre à l'électrode de s'équilibrer à la pression atmosphérique. La microélectrode a été rincée une ou deux fois avec la solution d'analyse avant de mesurer le pH. La mesure doit toutefois s'effectuer rapidement suite au prélèvement de la solution d'analyse de façon à éviter une variation du pH, provoquée par l'oxydation des constituents réduits de l'eau interstitielle. Le pH de l'eau interstitielle a été déterminé dans les zones oxygène et anoxygène des sédiments.

Tableau 3.2 Programme de température utilisé pour la mesure du Cd dans les échantillons de sédiments en utilisant un modificateur de Pd/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (modification de Yin et al., 1987)

no	T (°C)	temps montée (sec)	temps maintenu (sec)	gaz	lecture
1	90	1	20	ouvert	non
2	120	1	20	ouvert	non
3	400	40	10	ouvert	non
4	800	10	20	ouvert	non
5	1700	0	5	fermé	oui
6	2500	1	4	ouvert	non
7	20	1	5	ouvert	non

### 3.4.2 Autres mesures dans l'eau interstitielle

L'eau interstitielle des sédiments de Havre de Grâce a été obtenue par centrifugation des sédiments pour les mesures d'alcalinité, de la concentration des anions majeurs et la concentration de carbone organique total dissous. Des carottes de sédiments ont été obtenues à l'aide d'un tube de Plexiglass, puis extrudées et sectionnées sous une atmosphère d'azote. Les échantillons de sédiments (0-6 cm et 6-12 cm) ont ensuite été centrifugés à 5000 rpm pendant 20 minutes puis l'eau interstitielle a été filtrée sur une membrane de polysulfone (*Gelman* 0.45  $\mu\text{m}$ ).

L'alcalinité a été mesurée par titrage jusqu'à pH=3.0 avec une solution de HCl 0.1M standardisée (Standard Methods, 1981). Le titrage potentiométrique a été effectué à l'aide d'un titrateur automatique.

La concentration des cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>) a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme et la concentration des anions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, acétate et formate) a été mesurée par chromatographie ionique

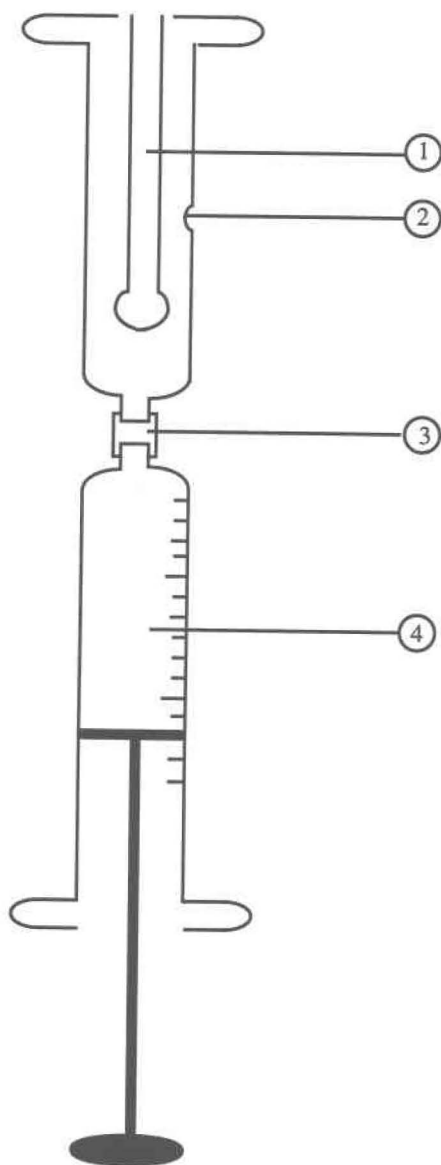


Figure 3.12 Montage pour la mesure du pH de l'eau interstitielle (1-microélectrode, 2-1<sup>ère</sup> seringue de 10 mL, 3-tube de plastique, 4-2<sup>ième</sup> seringue de 10 mL)

(Dionex). La concentration de carbone organique dissous a été mesurée avec un analyseur de carbone total (Beckman 115B). Les échantillons ont été acidifiés à un  $\text{pH} \approx 2$  avec de l'acide phosphorique, puis purgés pendant 10 minutes pour éliminer le carbone inorganique présent dans les échantillons. Les échantillons ont ensuite été injectés dans l'appareil, puis la concentration de carbone organique dissous a été déterminée par étalonnage de l'appareil avec des standards de phthalate de potassium et d'hydrogène ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_2$ ).

### 3.4.3 Porosité des sédiments

La porosité des sédiments a été déterminée selon la méthode de Morse (1974). Les échantillons de sédiments ont été pesés puis séchés à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. La porosité  $\rho$  a été calculée en divisant le poids du sédiment sec ( $W_{\text{sec}}$ ) par le poids du sédiment humide ( $W_{\text{humide}}$ ):

$$\rho = \frac{W_{\text{sec}}}{W_{\text{humide}}} \quad (3.8)$$

### 3.4.4 Mesures d'AVS et SEM

La mesure de l'AVS et des SEM a été réalisée selon la méthode de Allen et al. (1993). Une quantité de sédiments variant de 1 à 10 g a été introduite dans un réacteur et le système a été purgé à l'azote pendant 10 minutes. Une solution de HCl 6M a ensuite été ajoutée dans le réacteur et le système a été purgé à l'azote pour une période additionnelle de 30 minutes. Pendant cette extraction, les monosulfures ont été piégés dans une solution de NaOH 0.5M. La concentration de monosulfures a été déterminée spectrophotométriquement (Spectronic 21 UVD). La réaction colorimétrique, impliquant les monosulfures et le N,N-diméthyl-p-phénylènediamine (réactif colorimétrique), correspondait à la formation du bleu de méthylène. La solution d'extraction des sédiments a ensuite été filtrée (polysulfone  $0.45 \mu\text{m}$ ; *Gelman*) puis analysée par ICP pour Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn, Mn et Fe. La concentration de Fe et Mn n'a toutefois pas été considérée

dans le calcul des SEM puisque qu'une fraction considérable de ces métaux existe sous la forme d'oxydes, lesquels seront partiellement extraits avec la solution de HCl 6 M.

Cependant, la concentration de monosulfures, mesurée par la méthode décrite ci-dessus, dépend fortement des conditions expérimentales utilisées, tel que le taux d'écoulement d'azote dans le réacteur. Il a donc été nécessaire d'optimiser le rendement de la réaction en fonction du taux d'écoulement d'azote (Figure 3.13). Pour les conditions expérimentales considérées, un taux d'écoulement de 100 mL/min était optimal et a été utilisé pour la mesure de l'AVS des sédiments.

### 3.5 Mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur dans les sédiments

La mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur de métaux libres a été effectuée pour le sédiment de Havre de Grâce. Une solution de Cd (100 mL de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\approx 0.1\text{M}$ ) a été ajoutée au sédiment de façon à ce que le rapport SEM/AVS soit égal à 2. La quantité de Cd à ajouter a été calculée en considérant l'AVS, les SEM initiaux, la porosité ainsi que la quantité de sédiments utilisés. Le calcul impliquait toutefois l'hypothèse qu'une seule phase sédimentaire lierait le métal ajouté, soit les monosulfures. La solution a été ajoutée en agitant simultanément le sédiment de manière à assurer une homogénéité du Cd dans les sédiments. L'agitation des sédiments ne devait toutefois pas s'étendre sur une période prolongée étant donné l'éventuelle oxydation des monosulfures; l'agitation s'est donc effectuée sur une période d'environ 20 minutes. Le degré d'oxydation ainsi que la concentration de Cd total dissous dans l'eau interstitielle ont été contrôlés par la mesure de l'AVS et de  $[\text{Cd}_T]$  avant et après l'ajout de la solution de Cd. Le sédiment a été laissé à reposer pour une période plus que nécessaire ( $\approx 2-3$  mois) avant d'effectuer la mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur. L'AVS des sédiments a également été remesuré avant d'effectuer la cinétique d'équilibre de l'échantillonneur.

Le temps nécessaire pour qu'un échantillonneur, contenant une résine échangeuse d'ions, atteigne l'équilibre avec les sédiments a été mesuré en incubant 8 échantillonneurs

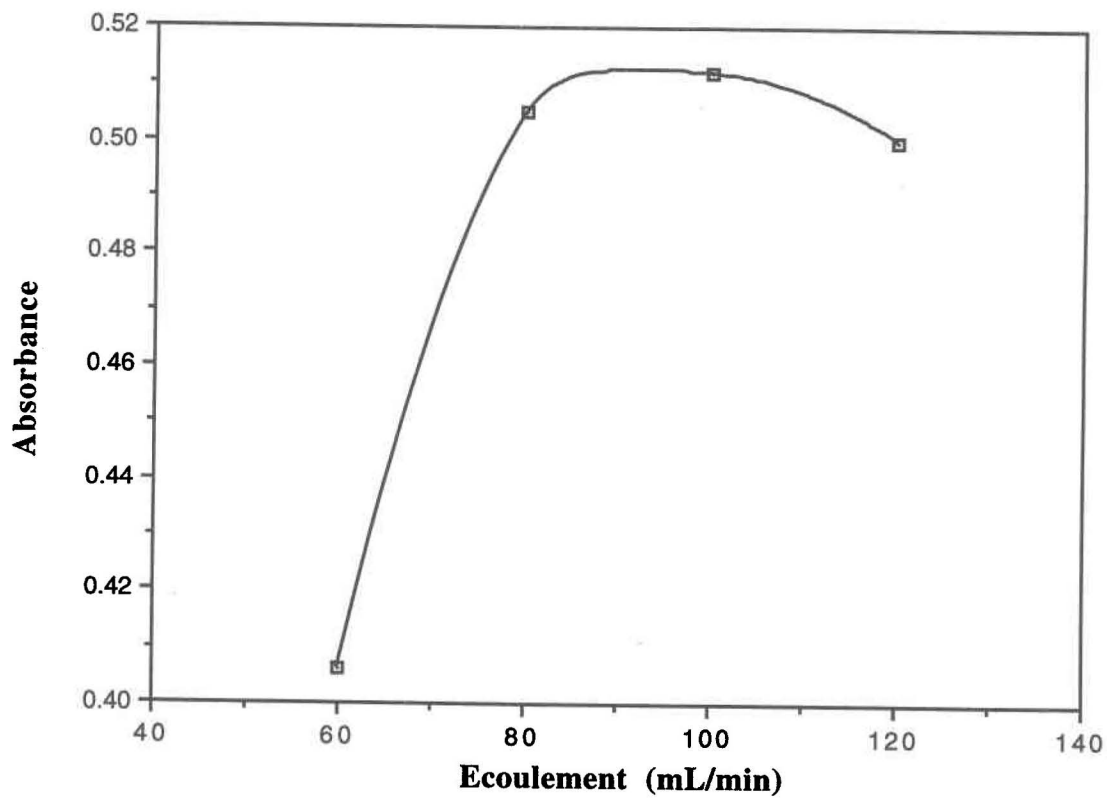


Figure 3.13 Optimisation du taux d'écoulement de l'azote dans le réacteur pour la mesure de l'AVS



dans un bac de sédiments, et en les retirant à différents moments sur une période de 10 jours. Les échantillonneurs ont été insérés verticalement dans les sédiments de façon à limiter la perturbation du milieu. La résine a été isolée selon la procédure décrite à la section 3.3 et la concentration de Cd a été mesurée par spectrophotométrie d'adsorption atomique à la flamme. L'étude a été effectuée en double de manière à vérifier la reproductibilité des mesures. Bien que l'effet de l'emplacement de l'échantillonneur sur les résultats expérimentaux n'ait pas été testé préalablement à la mesure du temps d'équilibre, les mesures ont été quand même effectuées à plusieurs endroits dans les sédiments.

La concentration totale de Cd dissous dans l'eau interstitielle ainsi que l'AVS des sédiments ont été mesurés avant et après l'étude cinétique de manière à vérifier la stabilité de la concentration de métal ainsi que le degré d'oxydation des sédiments. La contamination introduite par la résine et par le prétraitement des échantillonneurs a été mesurée; pour ce faire, des échantillonneurs ont été préparés tel que décrit à la section 3.3 en omettant toutefois l'incubation dans les sédiments. La résine a été isolée et la concentration de Mn, Fe, Cu, Zn, Al, Ni, Pb et Cd a été mesurée par ICP ou par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme. La limite de détection de la méthode de mesure de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $3\sigma$ ) a ainsi été calculée à l'aide de la déviation standard ( $\sigma$ ) des échantillons témoins.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 Résine d'échange ionique, Dowex 50W-X8

##### 4.1.1 Préconditionnement de la résine

*Contamination en métaux traces de la résine par les solutions synthétiques.* Le Tableau 4.1 montre les concentrations de métaux traces dans les solutions étudiées pour la pré-équilibration de la résine Dowex. En général, le traitement des solutions synthétiques avec une résine Chelex 100 permet de réduire de façon appréciable les concentrations de Zn, Ni et Al. Par contre, il ne semble pas diminuer la concentration de Pb et son effet sur la concentration de Mn n'est pas très clair. Le prétraitement de la résine Chelex avec un tampon acétate a augmenté l'efficacité de l'échange avec les métaux mais d'une façon plus ou moins significative. En général, les solutions préparées avec des réactifs Puratonic contenaient une concentration inférieure de Mn que pour celles préparées avec des réactifs de grade "réactif"; la concentration de Cd était toutefois supérieure. Suite à ces résultats, les solutions synthétiques destinées au preconditionnement de la résine Dowex ont été préparées à partir de réactifs de grade "réactif" purifiées sur Chelex 100. Des solutions synthétiques préparées à partir de réactifs de grade Puratronic ont toutefois été utilisées pour le preconditionnement de la résine destinée à la mesure du temps d'équilibration de l'échantillonneur dans les sédiments.

Tableau 4.1 Concentration de métaux traces dans les solutions de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NaNO}_3$  destinées au préconditionnement de la résine Dowex

solution*	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)
Ca-Av	0.002	<0.005	<0.008	<0.01	0.036	<0.009	0.12	<0.009
Mg-Av	0.346	0.006	<0.008	0.11	<0.008	0.244	0.06	<0.009
Na-Av	<0.002	<0.005	<0.008	<0.01	0.009	<0.009	<0.06	<0.009
Ca-Ca	0.236	<0.005	<0.008	<0.01	<0.008	<0.009	0.11	<0.009
Mg-Ca	0.086	<0.005	<0.008	<0.01	<0.008	<0.009	<0.06	<0.009
Na-Ca	<0.002	<0.005	<0.008	<0.01	<0.008	<0.009	<0.06	<0.009
Ca-C	0.014	<0.005	<0.008	<0.01	0.010	<0.009	0.12	<0.009
Mg-C	0.346	<0.005	<0.008	<0.01	<0.008	0.029	<0.06	0.009
Na-C	<0.002	<0.005	<0.008	<0.01	0.113	<0.009	0.06	<0.009
Ca-P	<0.002	<0.005	<0.008	<0.01	<0.008	<0.009	0.07	0.019
Mg-P	0.030	<0.005	<0.008	<0.01	0.033	0.013	<0.06	0.016
Na-P	0.008	<0.005	<0.008	0.03	<0.008	0.010	<0.06	0.028

\* Voir la section 3.1.2 pour plus de détails.

-Av: grade réactif; sans traitement avec Chelex 100

-Ca: grade réactif; traitement avec Chelex 100 (préconditionnée avec tampon acétate)

-C : grade réactif; traitement avec Chelex 100 (sous la forme Na)

-P : grade supérieur (*Puratronic*)

*Volume de solution synthétique nécessaire pour la pré-équilibration de la résine Dowex.* La Figure 4.1a montre la concentration de Ca dans l'effluent de la colonne en fonction du volume de solution synthétique passé à travers la colonne de résine Dowex contenant une quantité de 1.17 g de résine (diamètre=1 cm; débit=2 mL/min-cm<sup>2</sup>). On remarque qu'un volume de solution synthétique de 18.0 mL (ou 15.4 mL/g) est nécessaire pour que la concentration de Ca dans l'effluent ait la même valeur que celle de l'eau interstitielle des sédiments de Havre de Grâce ([Ca]= 9x10<sup>-4</sup> M; [Mg]= 3.3x10<sup>-4</sup> M et [Na]= 8.3x10<sup>-4</sup> M) (voir la section 3.1.2). Ce volume est toutefois propre aux conditions de chacun des milieux étudiés. Pour un milieu de composition ionique différente ([Ca]= 3.8x10<sup>-4</sup> M, [Mg]=1.7x10<sup>-4</sup> M et [Na]=2.5x10<sup>-4</sup> M), un volume de solution synthétique de 52 mL pour une quantité de 2.0046 g (ou 25.9 mL/g) a été nécessaire (Figure 4.1b). Il est possible de remarquer que le volume nécessaire pour équilibrer la résine est supérieur pour la deuxième solution synthétique. L'échange ionique dépend à la fois de la sélectivité de la résine envers les cations et de leur concentration effective en solution. La sélectivité de la résine Dowex 50W-X8 pour les cations majeurs tels Ca, Mg et Na est Ca > Mg > Na. Cependant, comme le rapport des concentrations de Ca et Mg ([Ca]/[Mg]) est plus élevé dans le cas de la première solution synthétique (Havre de Grâce), les sites de la résine sont d'abord occupés par le calcium. Il est donc essentiel d'effectuer un profil de pré-équilibration de la résine avec la solution synthétique pour chacun des milieux étudiés.

*Contamination de la résine en métaux traces lors du processus de pré-équilibration.*

Le Tableau 4.2 montre les concentrations de Mn, Fe, Cu, Zn, Al, Ni, Pb et Cd dans la solution d'élution de la résine après l'étape de pré-équilibration. En comparant la contamination provenant de l'élution de la résine n'ayant subi aucun prétraitement (R-H<sup>+</sup>) avec la contamination de la solution d'élution (HCl 1M), on remarque une concentration importante de Fe dans la solution d'élution de la résine R-H<sup>+</sup>. Les concentrations de Cu, Zn, Al, Pb et Cd dans la solution R-H<sup>+</sup> sont toutefois comparables à celles de la solution éluante (HCl 1M). La solution d'élution de la résine R-C contenait des concentrations de métaux considérablement plus élevées que celle de la résine R-P à l'exception du Cd. Cependant, il est normal de s'attendre à une concentration supérieure de Cd dans la

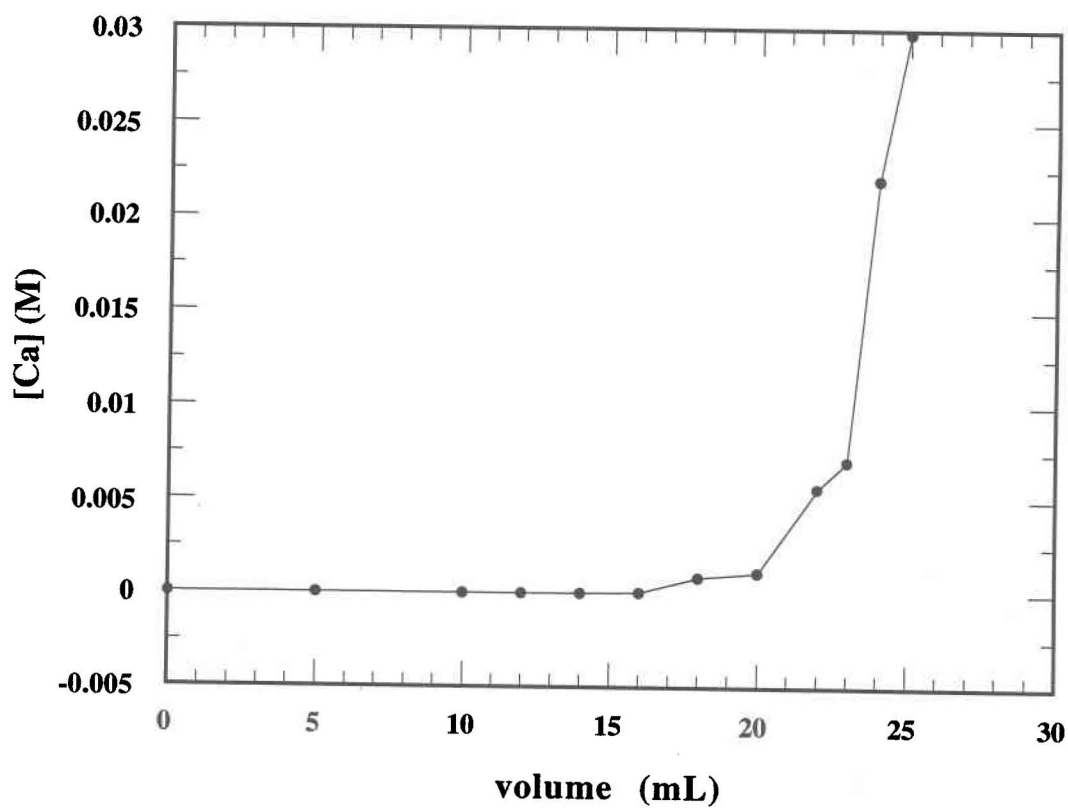


Figure 4.1a Concentration de Ca dans l'effluent pour Dowex 50W-X8 en fonction du volume de solution synthétique passée sur la colonne de résine ([Ca]=0.09M, [Mg]=0.033M, [Na]=0.083M)

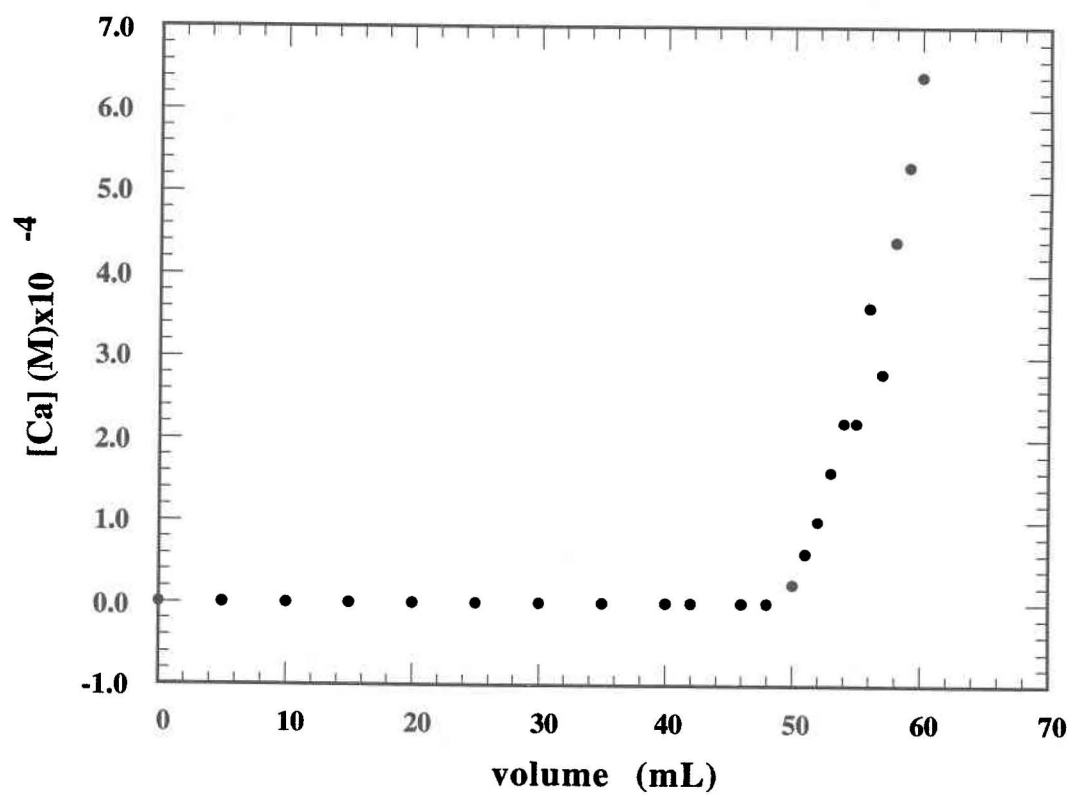


Figure 4.1b Concentration de Ca dans l'effluent pour Dowex 50W-X8 en fonction du volume de solution synthétique passée sur la colonne de résine ( $[\text{Ca}] = 0.038\text{M}$ ,  $[\text{Mg}] = 0.017\text{M}$ ,  $[\text{Na}] = 0.025\text{M}$ )

Tableau 4.2 Contamination de Dowex 50W-X8 par différents pré-traitements. Elution de 1 g de résine avec 5 mL d'une solution HCl 1M.

Résine*	Mn ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Fe ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Cu ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Zn ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Al ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Ni ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Pb ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)	Cd ( $\mu\text{g/g}$ ) (mg/L)
R-H <sup>†</sup>	0.027	0.963	0.020	<0.01	0.038	0.072	0.19	<0.009
	0.005	0.166	<0.008	<0.01	<0.008	0.012	<0.06	<0.009
R-C <sup>†</sup>	0.188	3.920	0.300	0.28	0.120	0.170	<0.06	0.026
	0.033	0.694	0.048	0.05	0.020	0.029	<0.06	<0.009
R-P <sup>†</sup>	0.082	2.650	0.022	0.08	0.070	0.080	<0.06	0.058
	0.015	0.484	<0.008	0.02	0.012	0.015	<0.06	0.010
HCl 1N	- <0.002	- <0.005	- <0.008	- <0.01	- <0.008	- <0.009	- <0.06	- <0.009

<sup>†</sup> moyenne de deux mesures

\* voir la section 3.1.2 pour plus de détails

R-H<sup>†</sup>: résine n'ayant pas subi de pré-équilibration

R-C : résine pré-équilibrée avec les solutions synthétiques de grade "réactif" traitées avec Chelex 100

R-P : résine pré-équilibrée avec les solutions synthétiques de grade *Puratronic*

solution R-P puisque les solutions synthétiques Puratronic avaient une concentration plus élevée de Cd que les solutions synthétiques purifiées sur Chelex 100 (voir Tableau 4.1). Bien que la résine R-P ait une concentration en Cd légèrement supérieure à la R-C, la contamination en Mn, Fe, Cu, Zn, Al, et Ni était significativement inférieure. Suite à ces résultats, la résine a de préférence été pré-équilibrée par la suite avec une solution synthétique préparée avec des réactifs de grade Puratronic.

Les deux modes de conversion (R-C et R-P) ont introduit une contamination importante de Fe sur la résine. La présence de Fe peut entraîner la formation de précipités en présence d'oxygène et pourrait éventuellement obstruer les pores de la résine. La contamination en Fe de la résine pourrait toutefois être diminuée en prétraitant la résine avec un agent complexant tel que l'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA) préalablement à la pré-équilibration avec les solutions synthétiques.

#### 4.1.2 Coefficient de distribution ( $\lambda$ ) pour $\text{Cd}^{2+}$

Avant de déterminer le coefficient de distribution de  $\text{Cd}^{2+}$ , il a été nécessaire de déterminer l'influence de la vitesse d'agitation et du rapport R/V (quantité de résine/volume de solution) sur le temps d'équilibration de la résine avec la solution d'analyse ainsi que sur la concentration de Cd retenu sur la résine. Bien que les expériences aient été réalisées à une concentration de Cd élevée ( $8.9 \mu\text{M}$ ), des résultats semblables sont attendus pour les concentrations rencontrées dans les eaux interstitielles naturelles.

*Influence de la vitesse et du mode d'agitation.* La Figure 4.2 montre le pourcentage (%) de Cd associé à la résine en fonction du temps d'équilibre pour différentes vitesses (ou modes) d'agitation. On y voit que l'équilibre avec la résine est atteint en moins de 0.1 heure pour une vitesse d'agitation de 150 rpm ou plus, en 1 heure pour une vitesse d'agitation de 125 rpm et en approximativement 4 heures pour une vitesse d'agitation de 100 rpm. La forte influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique



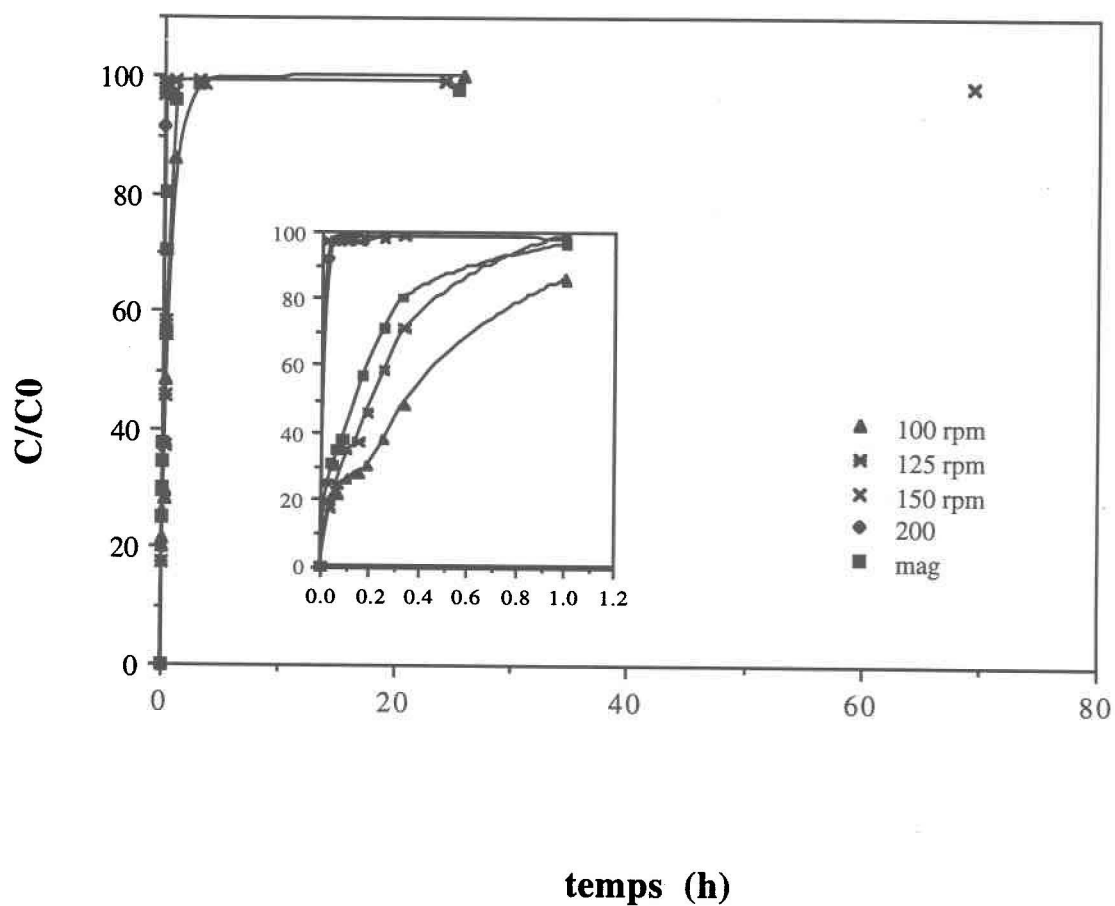


Figure 4.2 Influence du mode et de la vitesse d'agitation sur le temps d'équilibration de Cd avec Dowex 50W-X8 ( $[Cd]_T = 8.9 \mu M$ )

d'échange ionique suggère que la cinétique est contrôlée par la diffusion dans la couche limite c'est-à-dire la couche à l'interface solution-solide où le transport est essentiellement diffusif et dont l'épaisseur dépend de l'agitation de la solution. Ce type de contrôle est habituellement retrouvé dans les systèmes où la concentration ionique en solution est faible (0.1 à 1M; Weber, 1972). Pour bien s'assurer d'avoir atteint un équilibre dans les expériences en lots subséquentes, un temps de 24 heures a toutefois été alloué pour l'équilibre des solutions de Cd avec la résine à des vitesses d'agitation de 150 rpm.

*Influence du rapport R/V.* La Figure 4.3 montre le pourcentage (%) de Cd associé à la résine en fonction du temps pour différents rapports R/V. On peut remarquer que le temps d'équilibration augmente avec une diminution du rapport R/V. De plus, le % de Cd retenu sur la résine, après un équilibre de 24 heures, augmente avec le rapport R/V tel qu'attendu; des % de Cd adsorbé de 80, 98 et 99.9 ont été obtenus pour des rapports R/V respectifs de 0.002, 0.016 et 0.04 g/mL. Selon l'hypothèse H2 de la validité de l'échange ionique (section 2.2), l'isotherme de distribution du Cd entre la résine et la solution est linéaire en autant que le nombre de sites sur la résine occupés par le Cd soit inférieur à 1% ( $[R] \approx \text{constant}$ ). Dans cette expérience, les pourcentages d'occupation des sites sur la résine par le  $\text{Cd}^{2+}$  ( $[\text{CdR}]/[R]$ ) pour des rapports R/V de 0.04, 0.016 et 0.002 g/mL étaient respectivement 0.007, 0.02 et 0.1%. Bien que le coefficient de distribution de Cd avec la résine devrait demeurer constant en fonction du rapport R/V pour le domaine considéré, le coefficient diminue significativement lorsque le rapport  $[\text{CdR}]/[R]$  se rapproche de 1% (Christensen et Lun, 1989). Comme l'atteinte de l'équilibre entre la solution de Cd et la résine est plus rapide pour un rapport R/V élevé, les expériences en lots, pour la détermination du coefficient de distribution, de la sélectivité de la résine pour  $\text{Cd}^{2+}$  et de l'optimisation de l'élution, ont été effectuées pour des valeurs de  $R/V=0.04$  g/mL; une agitation de 150 rpm pour une période de 24 heures à une température de 25°C a également été choisie. Des conditions similaires ont été utilisées par différents auteurs (Crosser et Allen, 1977; Crosser et Allen, 1978; Cantwell et al, 1982).

*Valeurs du coefficient de distribution.* Le Tableau 4.3 montre les valeurs de  $\lambda$  pour le cadmium à deux forces ioniques. Des forces ioniques de 0.006M et 0.1M ont été

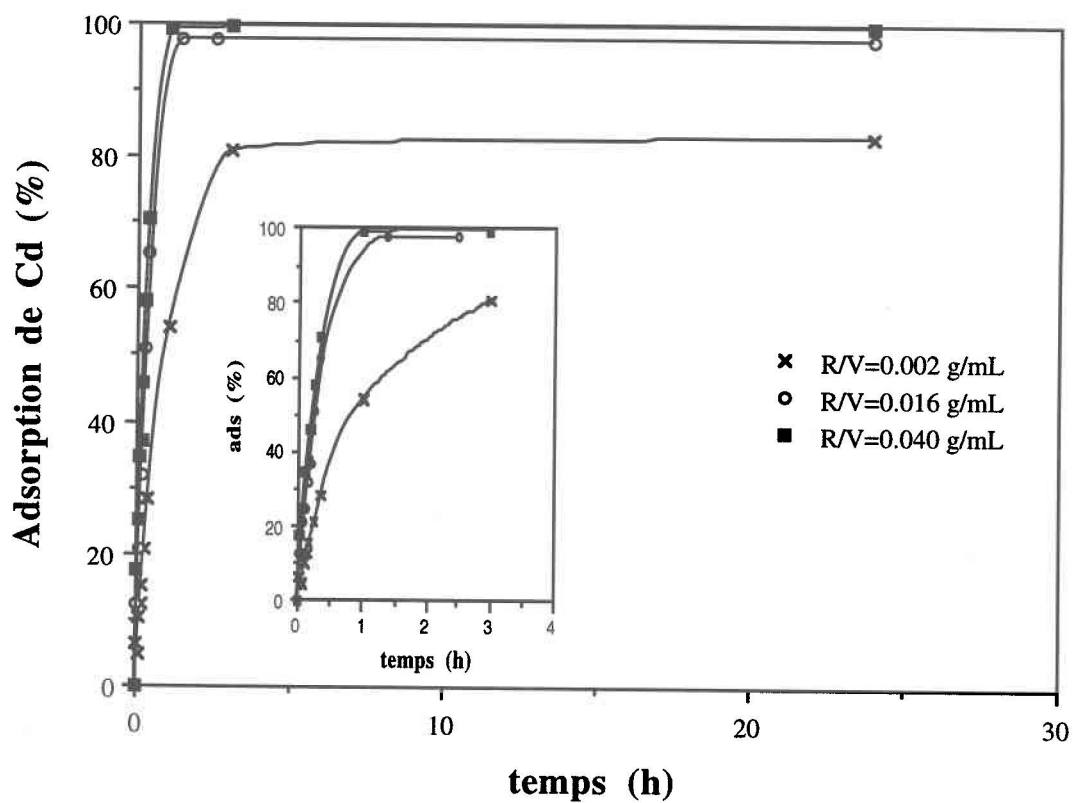


Figure 4.3 Influence du rapport R/V sur le temps d'équilibration de Cd avec Dowex 50W-X8 pour une agitation de 150 rpm ( $[Cd]_T = 8.9 \mu M$ )

utilisées pour représenter les conditions du milieu naturel étudié et celles considérées dans les expériences en lots (voir la section 3.1.3). La valeur de  $\lambda$  diminue avec une augmentation de la force ionique. Une telle relation inverse entre le coefficient de distribution et la force ionique a également été observée pour la résine Chelex par Sides et Kenner (1966). En général, des variations importantes de la valeur de  $\lambda$  sont observées aux faibles forces ioniques. On doit donc s'attendre à une plus grande variabilité de la valeur de  $\lambda$  dans les eaux douces que dans les eaux marines. La diminution de la valeur du coefficient de distribution avec l'augmentation de la force ionique peut être expliquée par la théorie de Debye-Hückel. L'augmentation de la force ionique de la solution d'analyse entraîne une diminution du coefficient d'activité de l'ion d'où une diminution de la concentration effective de l'ion (activité). L'échange entre l'ion (eg.  $\text{Cd}^{2+}$ ) en solution et la résine est alors moins considérable (Sides et Kenner, 1966). De plus, l'augmentation de la force ionique entraîne une compétition plus importante entre les cations majeurs (électrolytes) et Cd pour les sites d'échange.

La valeur de  $\lambda$  donne aussi une indication de la sélectivité de la résine pour différents ions pour les mêmes conditions. La sélectivité de la résine augmente habituellement en fonction de la charge et du rayon atomique des ions considérés, lesquels varient selon la position de l'élément dans le tableau périodique et son état d'oxydation. Il peut toutefois être difficile de déterminer la sélectivité de la résine pour différents ions à partir des valeurs de la littérature; la valeur de  $\lambda$  dépend à la fois de la force ionique du milieu et de la composition ionique des phases aqueuse et résine. A titre d'exemple, les sélectivités relatives (relatif à l'ion hydronium) des cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont respectivement 3.0, 2.95 et 2.9 (Bio-Rad(a)). Pour une force ionique de 0.1, Cantwell et al. (1982) ont mesuré une valeur de  $\lambda_{\text{Ni}}$  de 1.53 L/g, une valeur de  $\lambda_{\text{Cd}}$  de 0.45 L/g a été obtenue dans le cadre de cette étude et Sweileh et al. (1987) ont obtenu une valeur de  $\lambda_{\text{Cu}}$  de 41 L/g. Il est possible de remarquer que l'ordre de sélectivité attendu n'est plus respecté. Bien que la force ionique soit la même dans chacune des études, la forme ionique de la résine était différente dans chacune de ces études. Il est donc très important de considérer les conditions expérimentales de chacune des expériences avant de comparer les résultats obtenus pour différentes études.

Une éventuelle adsorption de matière organique sur la résine pourrait modifier les propriétés de la résine, tel le coefficient de distribution. L'interaction entre la matière organique et la résine a donc été étudiée en incubant la résine dans différentes solutions de matière organique (acide humique synthétique *Aldrich*; 0-200 mg/L) dans des conditions de pH=8.5 et I=0.1M. La concentration de carbone organique total (COT) a été contrôlée en fonction du temps pour chacune des solutions. Une diminution de la concentration de COT en fonction du temps peut être attribuée à une adsorption de carbone organique sur la résine, alors qu'une augmentation peut être attribuée à une contribution de carbone organique par la résine (dégradation de la résine). Bien que la concentration de COT ait diminué en fonction du temps, l'adsorption de matière organique sur la résine n'a pas pu être vérifiée puisque l'adsorption de matière organique sur les parois des contenants (polypropylène) était suffisamment importante pour masquer une éventuelle interaction avec la résine. Les résultats des expériences d'adsorption de matière organique sur la résine n'ont donc pas été présentés dans le cadre de cette thèse.

Tableau 4.3 Valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) en fonction de la force ionique (I)

$\lambda^*$ (L/g)	I (M)
1.8 $\pm$ 0.1	0.006
0.45 $\pm$ 0.07	0.1

\* moyenne sur trois mesures

#### 4.1.3 Sélectivité de Dowex 50W-X8 pour Cd<sup>2+</sup>

La Figure 4.4 montre la concentration de cadmium associé à la résine ( $\mu\text{g Cd/g}$  de résine) en fonction de la concentration de CdCl<sup>+</sup> pour une concentration de Cd<sup>2+</sup> constante. L'invariabilité de [Cd-R<sub>2</sub>] en fonction de [CdCl<sup>+</sup>] indique bien que la résine

soit sélective pour  $\text{Cd}^{2+}$  en présence de  $\text{Cl}^-$  comme ligand. Il est toutefois normal de s'attendre à de tels résultats puisque l'échange ionique entre la résine et la solution est essentiellement dû à des interactions électrostatiques; les espèces métalliques complexées ont une charge moindre que les métaux libres, donc des interactions électrostatiques moins importantes avec la résine.

Christensen et Lun (1989) ont mesuré, pour une concentration totale de Cd constante, la fraction de  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction de la concentration de  $\text{Cl}^-$  en présence de la résine Chelex 100 et ont comparé les résultats expérimentaux avec les fractions de  $\text{Cd}^{2+}$  calculées à l'aide d'un modèle de spéciation à l'équilibre. Les résultats expérimentaux étaient prédits par calculs, confirmant ainsi la sélectivité de la résine pour  $\text{Cd}^{2+}$ . Sweileh et al. (1987) ont étudié la sélectivité de la résine Dowex pour le  $\text{Cu}^{2+}$  dans les eaux naturelles en présence de différents ligands dont un ligand inorganique  $\text{Cl}^-$ . Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux calculés à l'aide d'un modèle d'équilibre; une bonne corrélation a été observée entre la fraction libre de Cu mesurée par échange ionique et celle calculée à l'aide du modèle. Cependant, la déviation standard des résultats prédits par le modèle (5%) n'a pas permis de tirer des conclusions satisfaisantes sur l'importance de l'échange des complexes cationiques ( $\text{CuCl}^+$ ) avec la résine. La concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  mesurée par échange ionique était toutefois supérieure à celle calculée par le modèle de spéciation en présence des acides aminés (glycine et salicylate) et du ligand phthalate, suggérant la formation de complexes mixtes de nature R-Cd-L. Cependant, il est important de se rappeler que les simulations de spéciation dépendent de plusieurs facteurs dont le choix des constantes de complexation des métaux avec les ligands.

Bien que la sélectivité de la résine en présence de ligands organiques naturels n'ait pas été vérifiée, la formation de complexes métalliques cationiques dans les systèmes aquatiques naturels est moins importante que celle des complexes métalliques anioniques puisque les ligands existent principalement sous la forme de molécules poly-coordinantes et/ou portant une charge négative multiple. Il existe toutefois des situations où l'échange de complexes métalliques pourrait être important. Par exemple, dans un système où la concentration de  $\text{NH}_3$  serait considérable, la résine pourrait avoir une sélectivité semblable

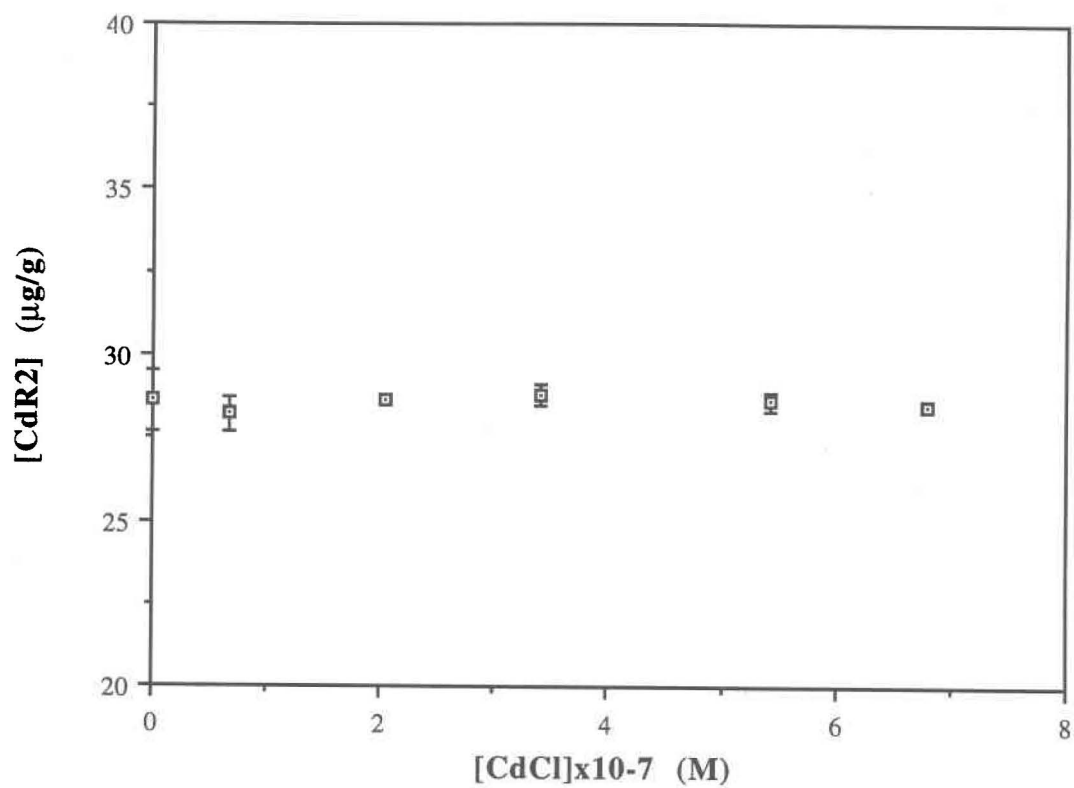


Figure 4.4 Concentration mesurée de CdR en présence du ligand  $\text{Cl}^-$  pour une concentration constante de  $\text{Cd}^{2+}$ . Les barres représentent la déviation standard sur les données ( $n=3$ )

pour l'espèce  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  que pour l'espèce  $\text{Cd}^{2+}$ . Cependant, comme le degré de complexation des ligands monocoordinants diminue en fonction de la dilution de la solution de cations/ligands, la complexation des métaux par  $\text{NH}_3$  devient négligeable pour les concentrations de  $\text{NH}_3$  habituellement retrouvées dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981).

La spéciation du système Cd-H<sub>2</sub>O-Cl-résine déterminée par échange ionique a été comparée à celle prédite par un modèle de spéciation (HYDRAQL modifié). La Figure 4.5 montre la comparaison entre la fraction prédite et calculée du Cd en solution après l'équilibre d'échange ionique. Le modèle prédit d'une façon consistante une concentration supérieure de Cd échangé sur la résine ( $\text{CdR}_2$ ) à celle mesurée. La différence entre les valeurs mesurées et prédites peut être causée par le choix des constantes d'équilibre utilisées dans le modèle HYDRAQL (notamment les coefficients de sélectivité). Le choix des constantes d'équilibre peut avoir un impact important sur la concentration des espèces prédites à l'équilibre. Pour ce calcul, les constantes d'équilibre de Booner et Smith (1956) ont été utilisées. La concentration de sites ( $[\text{R}^-]$ ), utilisée dans les calculs peut être également entachée d'une certaine erreur. Le nombre de sites par unité de poids de résine, fourni par le manufacturier, a été utilisé dans le modèle bien que sa valeur puisse varier d'un lot de résine à l'autre. Il est aussi important de noter que l'imprécision de la mesure analytique par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme peut contribuer à la disparité entre la concentration de  $\text{CdR}_2$  prédite et expérimentale. De plus, une différence entre la concentration de ligand présent dans les solutions d'analyse et celle utilisée dans les calculs entraînerait une complexation différente d'où une concentration de  $\text{CdR}_2$  différente.

#### 4.1.4 Optimisation de l'élution de Cd adsorbé sur la résine

La Figure 4.6 présente le profil d'élution de la résine Dowex 50W-X8 avec de l'eau désionisée. Le profil montre une baisse brusque de la concentration de Cd dans l'effluent après l'élution du volume mort ( $\approx 2.5$  mL) et la concentration de Cd dans



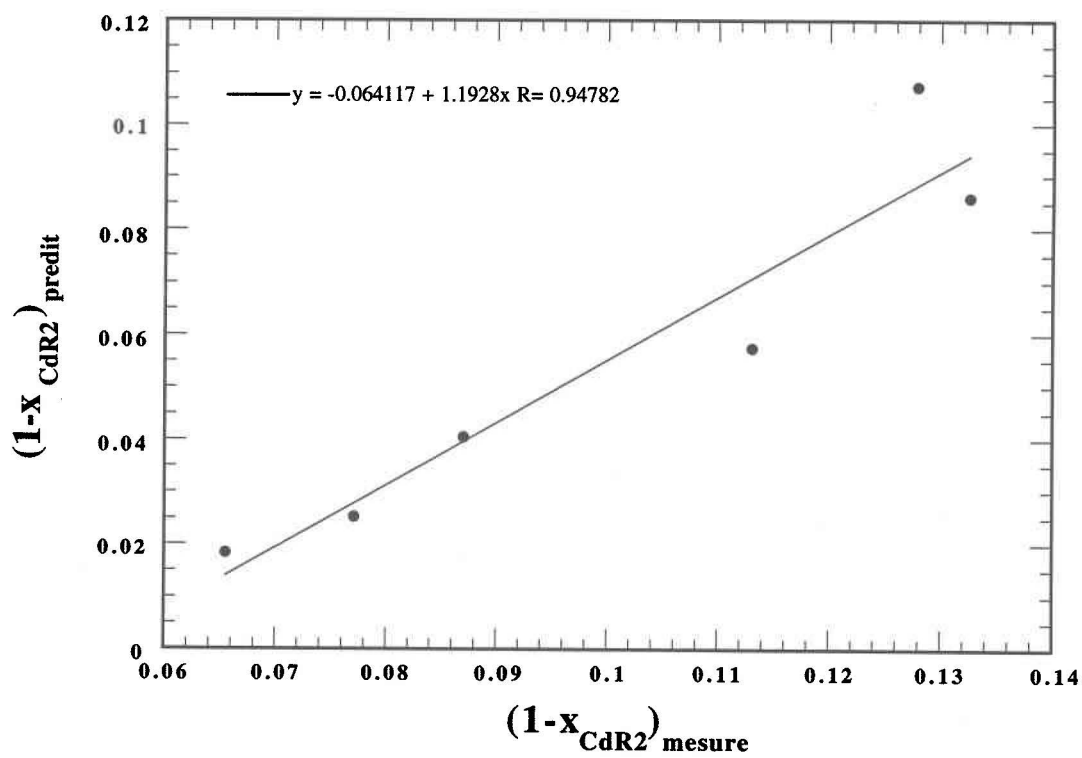


Figure 4.5 Comparaison de la fraction de Cd en solution dans le système  $Cd^{2+}/CdCl_x^{(2-x)}$  prédite par le modèle de spéciation HYDRAQL et mesurée expérimentalement

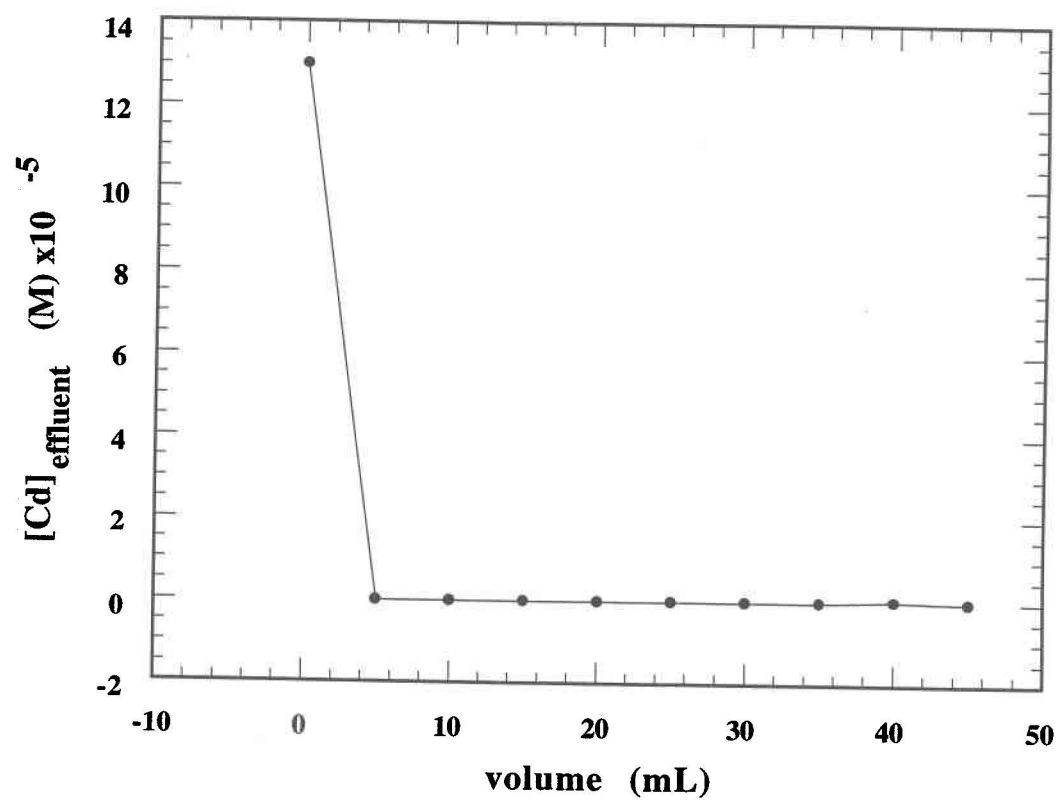


Figure 4.6 Profil d'élution de la résine avec de l'eau désionisée

l'effluent demeure ensuite très faible. Cette étape, destinée à éliminer le cadmium présent dans le volume mort de la résine, ne semble pas désorber de Cd de façon significative.

Les Figures 4.7 à 4.9 montrent les profils d'élution du Cd associé à la résine Dowex 50W-X8 obtenus avec plusieurs solutions d'élution: le Tableau 4.4 montre le pourcentage (%) de récupération obtenu après le passage d'un volume de solution variant entre 10 et 15 mL. Comme la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle est relativement faible, la solution d'élution devrait idéalement être très efficace, exigeant un faible volume de passage pour éviter une trop grande dilution. De plus, l'éluat ne devrait pas causer trop de problèmes de matrice lors du dosage de Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite. Les Figures 4.7 à 4.9 ainsi que le Tableau 4.4 montrent que la solution de HCl 1M est le meilleur éluant. Un volume de 4 mL était suffisant pour assurer une élution à peu près complète du Cd de la résine (1 g) tandis que plus de 11 mL ont été nécessaires pour l'élution de Cd avec HNO<sub>3</sub> 2M, EDTA 0.1M ou des solutions à base d'acide phosphorique. Les solutions éluantes HCl 1M, HNO<sub>3</sub> 2M et EDTA 0.1M ont couramment été utilisées dans les études d'échange ionique (Cantwell et al, 1982; Crosser et Allen, 1977). La plupart de ces auteurs n'étaient toutefois pas préoccupés par la préconcentration des métaux des solutions d'analyse et le volume d'éluant utilisé variait de 25 à 150 mL/g de résine. Il est possible de noter, au Tableau 4.4, que le rendement des éluants HNO<sub>3</sub> 2M et EDTA 0.1M, après le passage de 11 mL de solution, était semblable à celui de l'éluant HCl 1M après 4 mL. Cependant, la valeur du rendement est en général entachée de l'erreur cumulative associée aux différentes fractions. L'augmentation de la concentration de la solution de HCl 1M à 6M n'a pas réduit le volume de solution nécessaire pour éluer le Cd de la résine (Figure 4.8). Par contre, une diminution de sa concentration de 1M à 0.1M a augmenté le volume d'élution de 4 mL à plus de 9 mL, d'où une efficacité moindre.

L'élution du métal de la résine peut être expliquée selon deux mécanismes. L'élution peut s'effectuer par la formation de complexes métalliques avec le ligand considéré. La stabilité des complexes et leur cinétique de formation sont alors des concepts importants à considérer dans l'optimisation de l'élution. L'élution peut également

Tableau 4.4 Rendement des différents éluants de la résine Dowex 50W-X8.

éluant	volume de solution (mL)	Rendement (%)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M	11	11.2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M + HNO <sub>3</sub> 1M	> 15	43.9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M + HNO <sub>3</sub> 2M	> 15	89.8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2M + HNO <sub>3</sub> 2M	> 15	88.6
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2M	> 15	7.6
HCl 1N	4	93.0
HNO <sub>3</sub> 2M	> 11	91.5
EDTA 0.1M	> 11	86.5

s'effectuer par déplacement des ions métalliques par les ions hydroniums de l'éluant. L'acidité de l'éluant joue donc un rôle important dans l'efficacité de la solution éluante. Comme l'acide HCl est un acide fort formant des complexes avec Cd d'une grande stabilité même à pH acide (Smith et Martell, 1976), il constitue une solution éluante d'une grande efficacité. Bien que le ligand EDTA<sup>4-</sup> soit un agent complexant très fort, il perd son efficacité en milieu très acide. Par contre, bien que HNO<sub>3</sub> soit un acide très fort, le ligand NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'est pas un bon agent complexant pour Cd. Il est donc naturel de s'attendre à une efficacité supérieure de la solution de HCl 1M à celle des solutions de EDTA 0.1M et de HNO<sub>3</sub> 2M.

La mesure du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite dans une solution de HCl 1M entraîne toutefois quelques difficultés analytiques (voir la section 3.1.4). L'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, formant des composés de Cd d'une grande stabilité, est souvent utilisé comme modificateur de matrice en spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite pour minimiser ces problèmes. On a donc cherché à utiliser l'acide phosphorique pour l'éluion du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8. Cependant, étant donné la faible acidité de l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, il a été nécessaire d'y combiner un acide

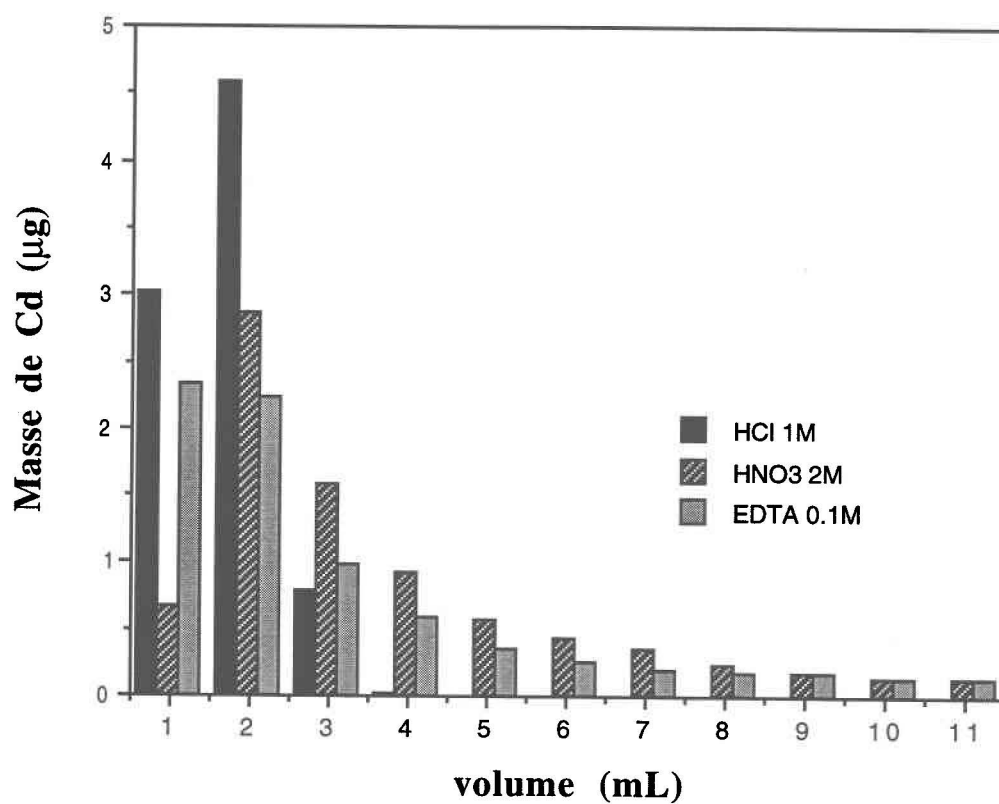


Figure 4.7 Profils d'élution du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec les solutions d'élution de HCl 1M, HNO<sub>3</sub> 2M et EDTA 0.1M

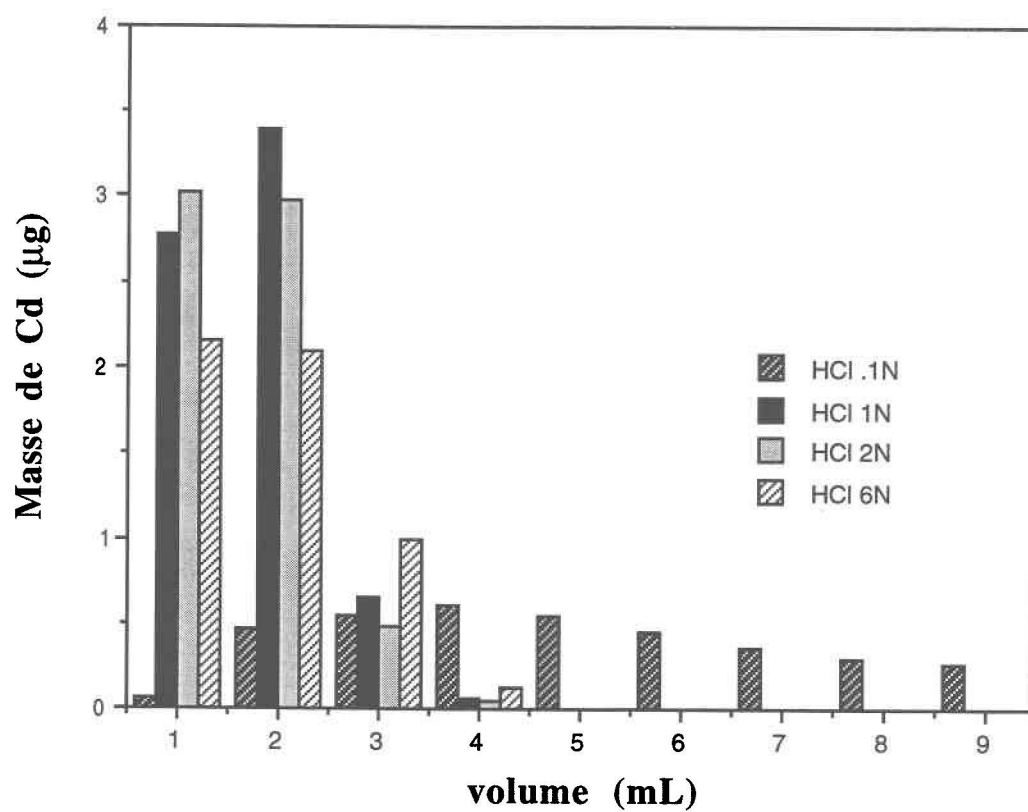


Figure 4.8 Profils d'élution du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec des solutions d'élution de HCl de différentes concentrations

plus fort et non-interférant avec la mesure analytique. L'acide  $\text{HNO}_3$  constitue un choix idéal étant donné sa constante d'acidité élevée et le fait qu'il n'interfère pas avec la mesure du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite. La Figure 4.9 montre que l'éluion du Cd pour toutes les combinaisons de concentrations de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  considérées nécessite un volume d'éluant considérablement supérieur à celui nécessaire avec la solution de  $\text{HCl}$  1M. L'inefficacité de la solution éluante  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$  pour le Cd peut être expliquée par la faible stabilité des complexes du ligand  $\text{PO}_4$  avec le Cd aux pH très acides.

Bien que la solution  $\text{HCl}$  1M entraîne des difficultés lors de la mesure du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite, elle demeure la meilleure solution éluante dans la présente étude puisqu'une préconcentration de Cd est nécessaire. La solution  $\text{HCl}$  1M a donc été utilisée comme solution éluante de la résine au cours de cette étude.

## 4.2 Echantillonneur

Cette section présente les résultats des expériences de perméabilité des membranes filtrantes, leur résistance aux microorganismes et leur contamination en métaux traces, ainsi que les résultats des calculs d'optimisation de la géométrie de l'échantillonneur.

### 4.2.1 Sélection de la membrane

*Perméabilité de la membrane.* La Figure 4.10 montre que la vitesse d'agitation de la solution externe a peu d'influence sur le transport de masse de Cd à travers une membrane Poretics  $0.2 \mu\text{m}$ . Cette observation semble donc suggérer que le transport de masse de Cd (pour un domaine d'agitation de  $\approx 250\text{-}350$  rpm) n'était pas limité par le transport diffusif à travers la couche limite à l'interface membrane-solution externe, mais plutôt par le passage de Cd à travers les pores de la membrane elle-même ou par la

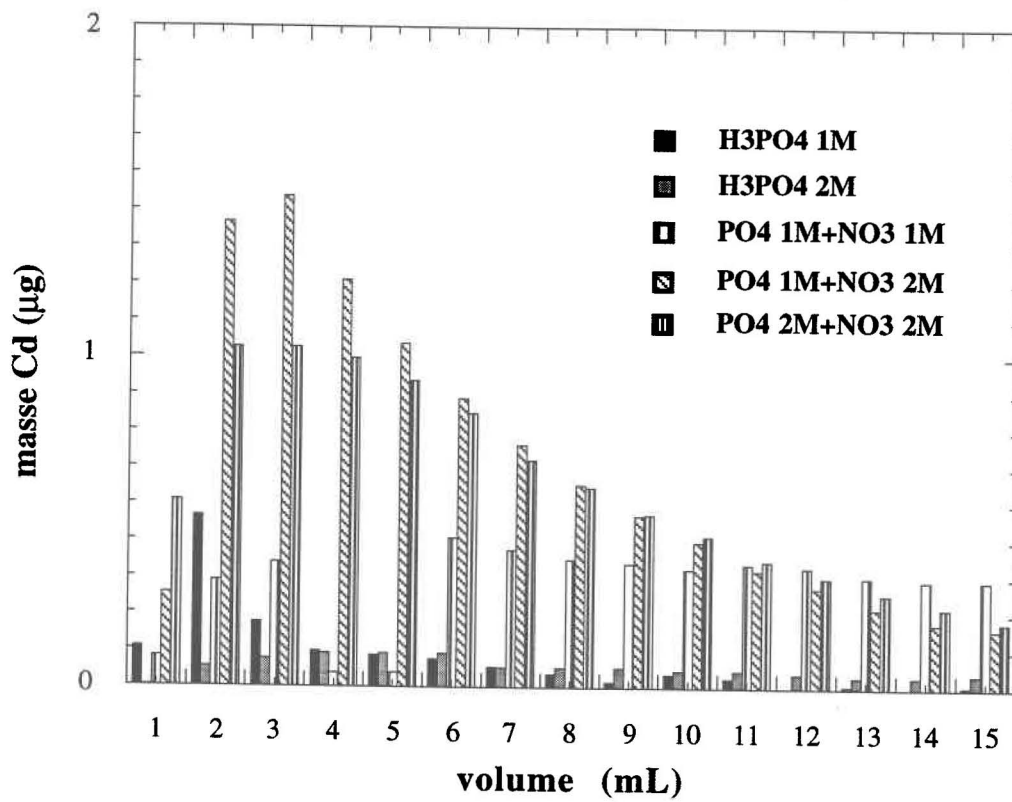


Figure 4.9 Profils d'éluion du Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8 (1 g) obtenus avec différentes combinaisons de concentrations d'acides phosphorique et nitrique



diffusion du Cd à l'intérieur du dialyseur. Cependant, la porosité et le type de membrane utilisés (Figure 4.11 et 4.12) n'ont pas considérablement influencé le transport de masse de Cd dans le dialyseur pour le domaine de porosités étudié ( $0.1 \mu\text{m}$  à  $2.0 \mu\text{m}$ ) ainsi que pour le type de membranes filtrantes utilisées (enchevêtrements de fibres-*Gelman*, *Millipore* vs. trous dans la membrane-*Poretics*) considérant une variation standard de 2% sur les mesures. L'étape déterminante du transfert de masse est donc plutôt fonction de la profondeur de la chambre intérieure du dialyseur. Bien que la membrane d'une porosité de  $0.45 \mu\text{m}$  limite l'entrée des particules sédimentaires dans le dialyseur (Carignan et al., 1985), une porosité de  $0.2 \mu\text{m}$  a été sélectionnée, celle-ci ne limitant pas le transport des métaux à travers la membrane.

*Résistance aux microorganismes.* L'examen des micrographies électroniques des différentes membranes (Figures 4.12 à 4.16) montre bien les deux types de membranes étudiées. Le premier type de membrane, d'une épaisseur de  $10-15 \mu\text{m}$ , est manufacturé de façon à ce que les pores consistent en des trous à peu près circulaires de dimension uniforme ( $\pm 20\%$ ) permettant ainsi une filtration de surface. La membrane manufacturée par la compagnie *Poretics* fait partie de cette catégorie (Figure 4.13). Le deuxième type de membrane, d'une épaisseur beaucoup plus considérable ( $100-150 \mu\text{m}$ ), consiste en des enchevêtrements qui définissent la porosité du filtre. La tortuosité des pores permet une rétention des particules en surface ainsi qu'à l'intérieur du filtre (Horowitz et al., 1992). Les membranes fabriquées par les compagnies *Gelman* (polysulfone) et *Millipore* (cellulose) font partie de cette deuxième catégorie (Figures 4.14 à 4.16). La polysulfone/Supor (Figure 4.15) a toutefois une microstructure différente de la polysulfone/HT-Tuffryn (Figure 4.16). La distinction entre les deux membranes provient d'un mode différent d'incorporation de l'agent mouillant à la matrice de polysulfone. L'agent mouillant est directement incorporé à la matrice dans le cas de la membrane Supor tandis qu'il n'est distribué qu'en surface pour la HT-Tuffryn.

La comparaison des micrographies des membranes avant et après l'incubation dans les sédiments a permis d'évaluer l'importance de la dégradation bactérienne des différentes matrices. Aucune dégradation n'a été discernée pour les membranes de polycarbonate

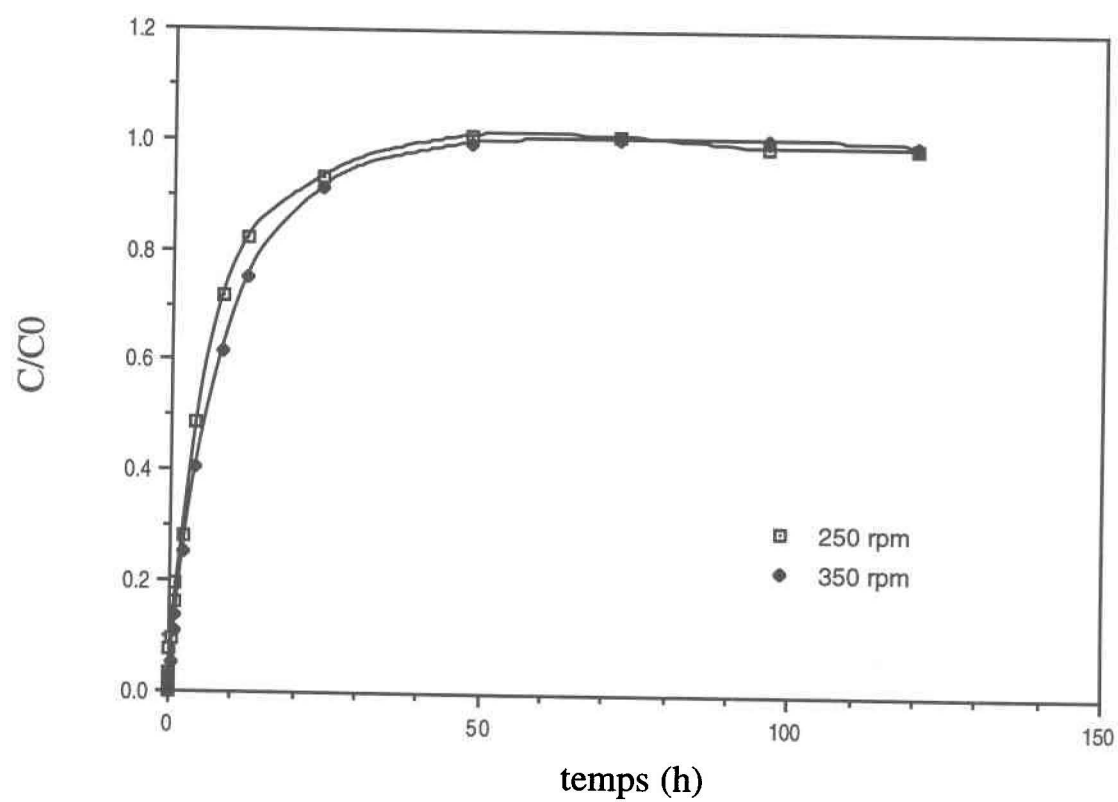


Figure 4.10 Influence de l'agitation magnétique de la solution externe sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne (C) externe ( $C_0$ ) des dialyseurs pour une membrane Poretics ( $0.2 \mu\text{m}$ )

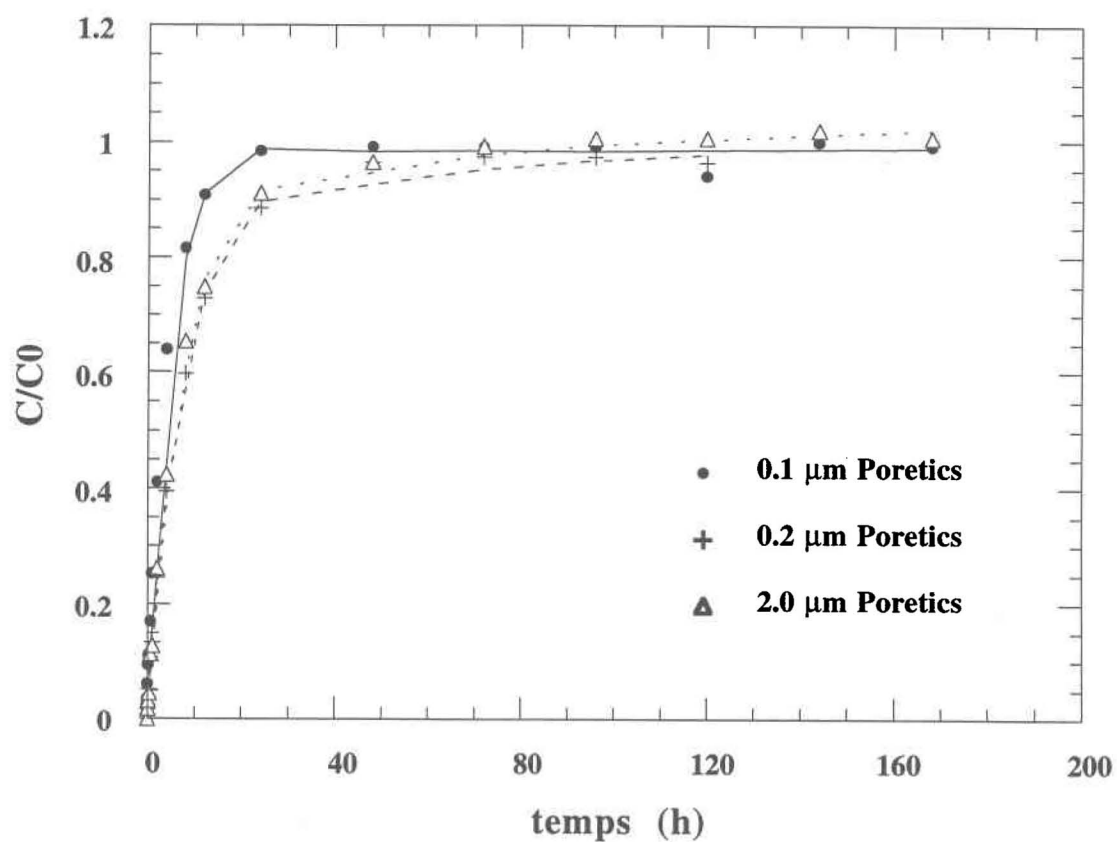


Figure 4.11 Influence de la porosité sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne ( $C$ ) et externe ( $C_0$ ) du dialyseur pour une membrane Poretics de porosités variables

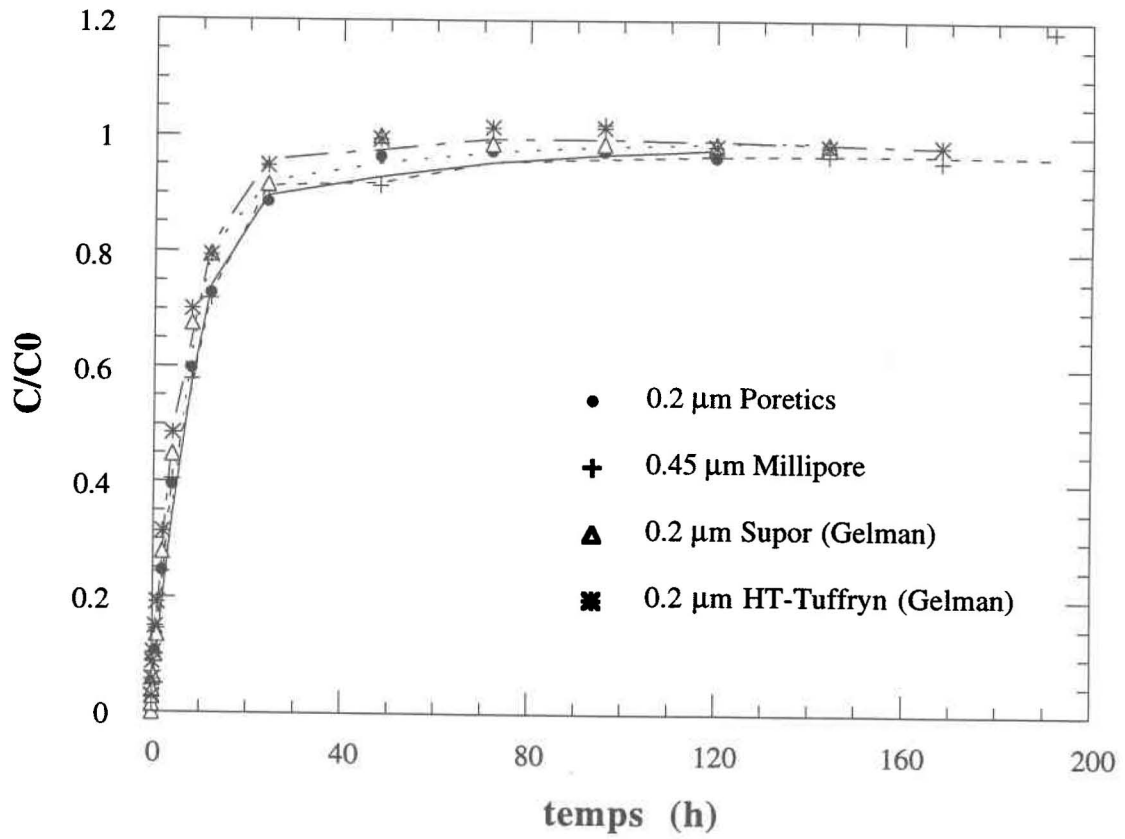


Figure 4.12 Influence du type de membrane sur le temps nécessaire pour équilibrer les concentrations de Cd dans les solutions interne (C) et externe ( $C_0$ ) du dialyseur



Figure 4.13 Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polycarbonate (*Poretics*) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (30kV, 2.5K)

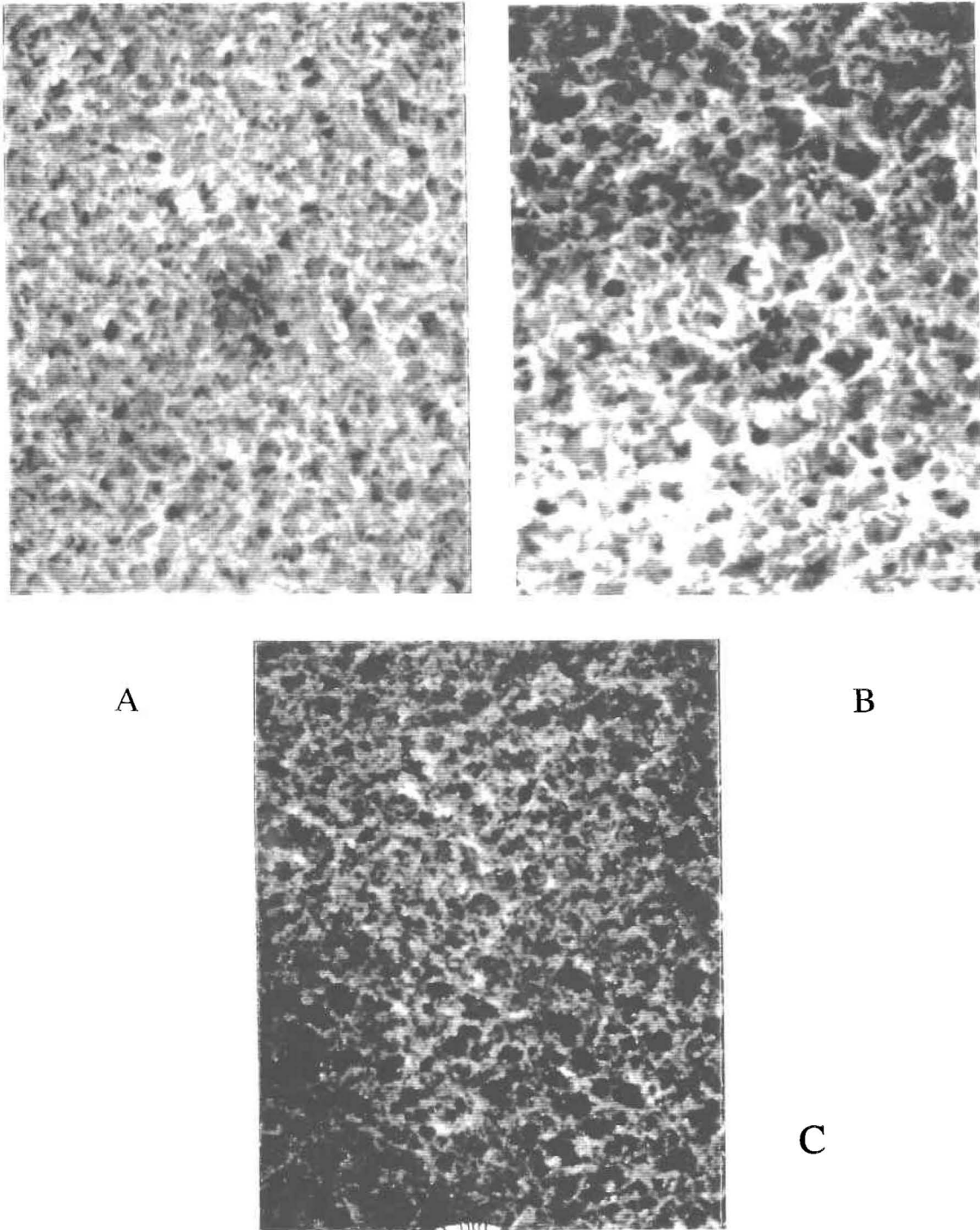


Figure 4.14 Micrographie électronique (MEB) de la membrane de cellulose (*Millipore*) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K)

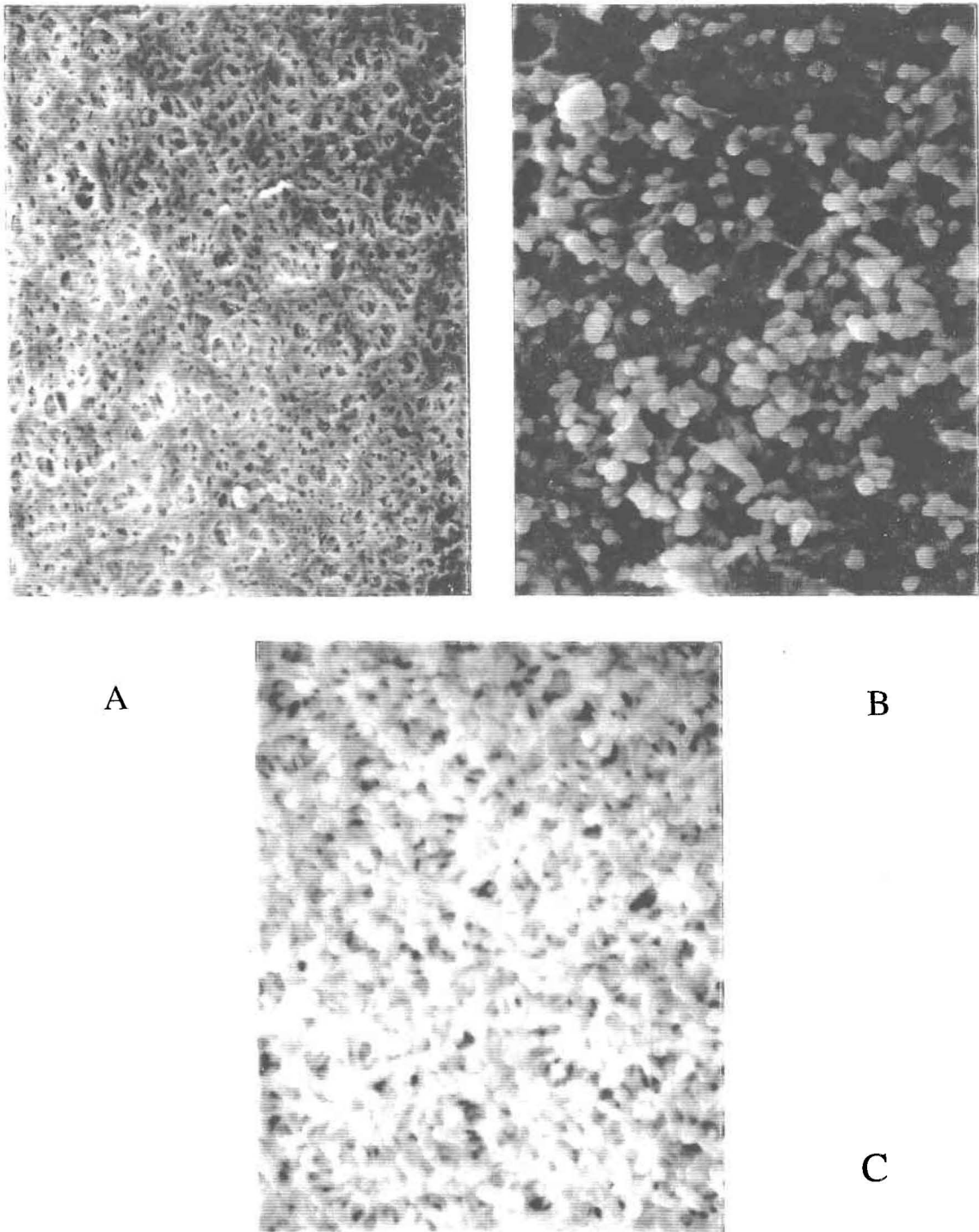


Figure 4.15 Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polysulfone (*Supor/Gelman*) incubée dans l'échantillon de sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K)

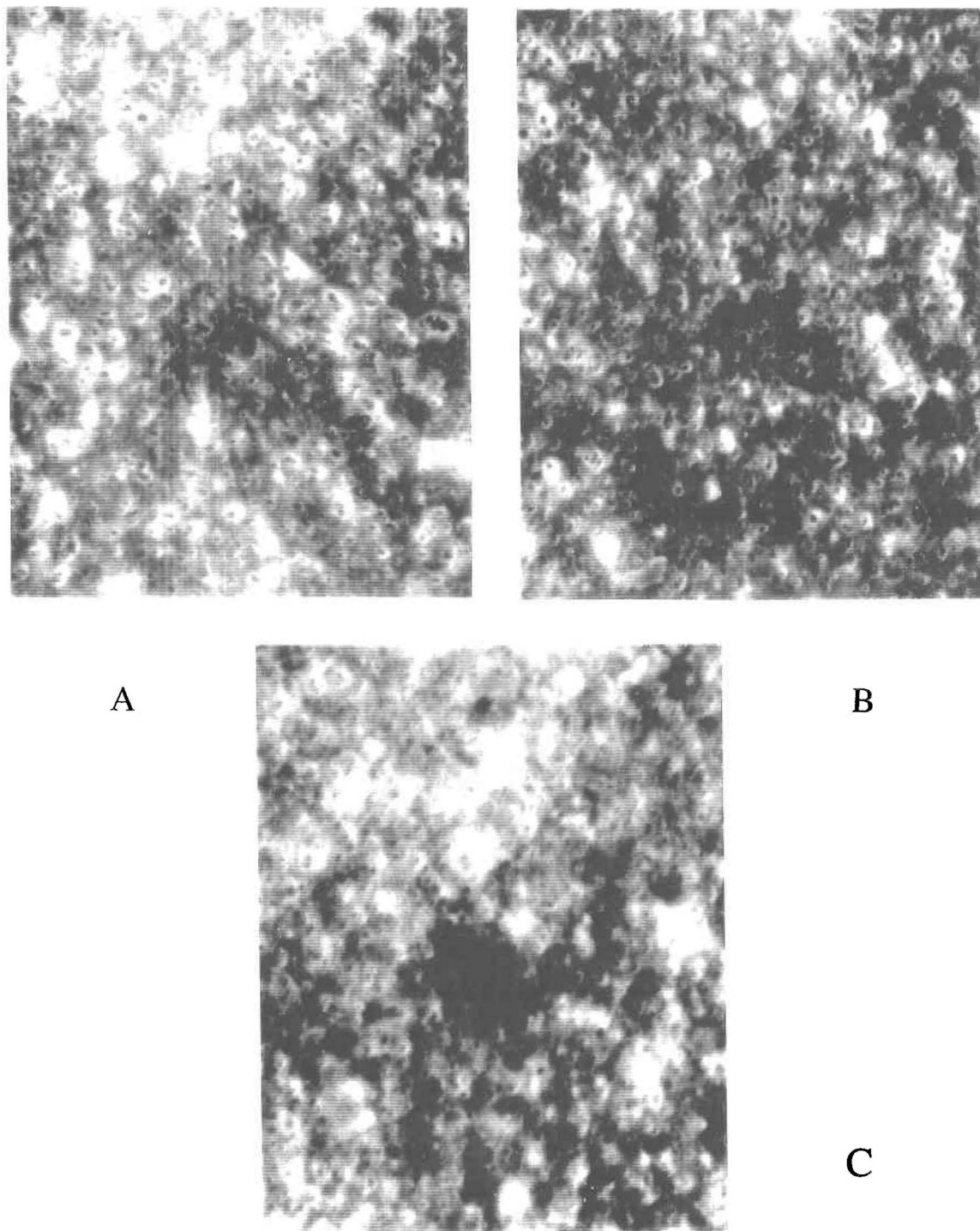


Figure 4.16 Micrographie électronique (MEB) de la membrane de polysulfone (*HT-Tuffryn*) incubée dans les sédiments estuariens (A) et de l'étang (B) et dans l'eau déionisée (C) (30kV, 2.5K)



(Poretics) et de polysulfone (Gelman), incubées dans les sédiments (Figure 4.13-4.16). On notera que les micrographies des membranes de polycarbonate incubées dans l'étang et dans l'eau désionisée n'apparaissent pas à la Figure 4.13 puisque nous n'avons pu obtenir une image nette de la membrane. L'examen des micrographies de la membrane de cellulose (Millipore) a toutefois révélé un léger agrandissement des pores de la membrane, suggérant un début de dégradation microbienne (Figure 4.14). Des résultats similaires ont été obtenus par Carignan (1984) et Carignan et al. (1985). Par contre, Brandl et Hanselmann (1991) n'ont observé aucune dégradation pour les trois types de membranes considérées. Ces auteurs n'ont toutefois mesuré la dégradation des membranes que par différence de poids avant et après l'incubation. Bien que cette méthode puisse donner une indication de la dégradation, elle n'est toutefois pas très sensible: l'adhérence de particules sédimentaires sur les parois de la membrane peut d'une part introduire une incertitude sur le poids de la membrane. D'autre part, des particules de la membrane peuvent être entraînées par le rinçage des membranes à l'eau désionisée.

Tableau 4.5 Concentrations de métaux traces lessivés des membranes ( $\approx 245 \text{ cm}^2$ ) dans 10-15 mL de  $\text{HNO}_3$  5%.

No.†	Na mg/L	Mg mg/L	Ca mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Zn mg/L	Al mg/L	Si mg/L	S mg/L	K mg/L
témoin*	<0.04	<0.005	<0.004	<0.006	<0.06	<0.01	<0.02	<0.04	<0.03	<0.2	<0.01
HTNL	0.88	0.055	0.372	<0.006	0.07	0.01	0.03	<0.04	0.05	<0.2	0.06
MNL	6.43	0.570	3.215	0.010	<0.06	0.06	0.11	<0.04	0.07	1.2	1.92
PNL	0.13	0.012	0.037	<0.006	<0.06	0.04	<0.02	<0.04	<0.03	<0.2	0.02
SNL	0.69	0.144	1.536	<0.006	0.15	<0.01	0.02	<0.04	<0.03	<0.2	1.57
HTL	0.06	0.016	0.093	<0.006	<0.06	<0.01	<0.02	<0.04	0.03	<0.21	0.02
ML	0.38	0.111	1.285	<0.006	<0.06	0.03	0.02	<0.04	0.07	0.3	0.48
PL	<0.04	0.010	0.010	<0.006	<0.06	<0.01	<0.02	<0.04	<0.03	<0.2	<0.01
SL	0.99	0.275	1.598	0.080	0.58	0.08	0.35	0.34	0.08	0.4	1.82
SLRS	2.05	1.648	5.721	0.008	0.15	0.01	0.01	0.08	0.22	2.8	1.13
CERT	1.9 $\pm 0.1$	1.5 $\pm 0.1$	5.7 $\pm 0.1$	0.0100 $\pm 0.0003$	0.129 $\pm 0.007$	0.003 $\pm 0.002$	0.0033 $\pm 0.0002$	0.084 $\pm 0.003$	-	-	0.69 $\pm 0.09$

† L:lavée; NL:non lavée; HT:HT-Tuffryn; M:Millipore; P:Poretics; S:Supor

SLRS2:standard certifié de métaux traces (National Research Council); CERT.:concentration certifiée du SLRS2

\*:  $\text{HNO}_3$  5%

*Concentrations de métaux traces lessivés des membranes.* La contamination des membranes a été examinée pour une grande gamme de métaux, l'échantillonneur de métaux libres n'étant pas limité à la mesure du  $\text{Cd}^{2+}$  seulement. Le Tableau 4.5 montre les concentrations de métaux lessivés des membranes pour une surface d'approximativement  $245 \text{ cm}^2$  (surface de la membrane utilisée dans l'échantillonneur) avec une solution de  $\text{HNO}_3$  5%. Comme les concentrations de Cd et Ni dans l'échantillon d'essai utilisé pour la mise au point des mesures (voir section 3.2.1) étaient inférieures à la limite de détection de l'ICP, les solutions de métaux lessivés des différentes membranes n'ont pas été analysées pour ces deux éléments. L'étape de lavage a considérablement diminué la concentration de métaux traces dans la solution de lessivage pour les membranes Poretics et HT-Tuffryn bien que la Poretics soit manufacturée dans un état beaucoup plus pure que la HT-Tuffryn. Une contamination importante en Na, Mg, Ca, Fe, Zn, S et K a été mesurée pour les membranes Supor et Millipore. De plus, le pré-lavage de ces membranes à l'eau ultra pure n'a pas diminué la contamination d'une façon appréciable d'autant plus qu'une augmentation de la contamination a été observée dans le cas de la membrane Supor.

Bien que la membrane Poretics soit manufacturée dans un état relativement pur et que sa matrice soit résistante à l'attaque des microorganismes dans les sédiments, sa faible épaisseur peut entraîner des difficultés de résistance physique dans les sédiments. Une éventuelle rupture de la membrane externe de l'échantillonneur pourrait se produire au moment de l'insertion ou de la collection des dialyseurs. Les membranes Supor et Millipore contiennent une concentration importante de métaux traces associés à la matrice. La membrane Millipore a également révélé un début de dégradation après une incubation de 30 jours dans les sédiments. La membrane HT-Tuffryn (Gelman) a donc été retenue comme membrane potentielle pour l'échantillonneur. De plus, les membranes ont été trempées dans de l'eau ultra pure pendant 24 heures préalablement à leur utilisation pour la préparation de l'échantillonneur de métaux libres puisque le pré-lavage des membranes a diminué de façon générale la concentration de métaux traces de la matrice des membranes. Brandl et Hanselmann (1991) ont toutefois sélectionné la membrane de cellulose (Millipore) et rejeté la membrane de polysulfone (HT-Tuffryn) pour sa

contamination importante en B, Ca, Mg, K, Si, Na et S. Bien que la contamination élevée de la membrane Millipore, mesurée lors de la présente étude, puisse être associée à un lot particulier de membrane, la dégradation *in situ* de la matrice a aussi été décelée par Carignan (1984) et Carignan et al. (1985).

## 4.2.2 Prédiction du temps d'équilibre

### 4.2.2.1 Modèle mathématique

Adler (1976) a calculé le temps d'équilibration du dialyseur développé par Hesslein (1976), considérant un coefficient de diffusion effectif de  $1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec (Co, Zn, Mn, Fe) et un degré d'équilibre de 99%. Le dialyseur, dont les compartiments internes avaient une profondeur de 1 cm et un volume de 4 mL, s'équilibrait en une période de 57 heures. Le programme EQUIL a été validé avec le même exemple dans les mêmes conditions ( $D = 1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec;  $C/C_0 = 0.99$ ) et un temps d'équilibration identique a été calculé. Les simulations du temps d'équilibre du dialyseur d'Hesslein sont présentées à l'Annexe B. Le temps d'équilibre dépend toutefois de la valeur du coefficient de diffusion considérée dans les calculs. De plus, la valeur de D dépend entre autre de la température, du rayon atomique et de la concentration en solution de l'ion considéré. Il est donc important de noter que les prédictions du temps d'équilibre de l'échantillonneur, pour les différentes géométries considérées, ne demeurent qu'indicatives des valeurs attendues pour l'échantillonneur optimisé.

Le coefficient de diffusion effectif, corrigé pour la présence de la résine, dépend inversement de la concentration de sites de la résine (voir l'équation 3.3). En d'autres termes, une augmentation de la concentration de résine entraîne une diminution de la valeur de D, d'où une augmentation du temps d'équilibre. Le modèle a été utilisé pour prédire le temps d'équilibre de l'échantillonneur dans les sédiments en fonction de divers paramètres tels le degré d'équilibre, le nombre de séparations hypothétiques à l'intérieur de la chambre de l'échantillonneur et la valeur du coefficient de diffusion. La Figure 4.17

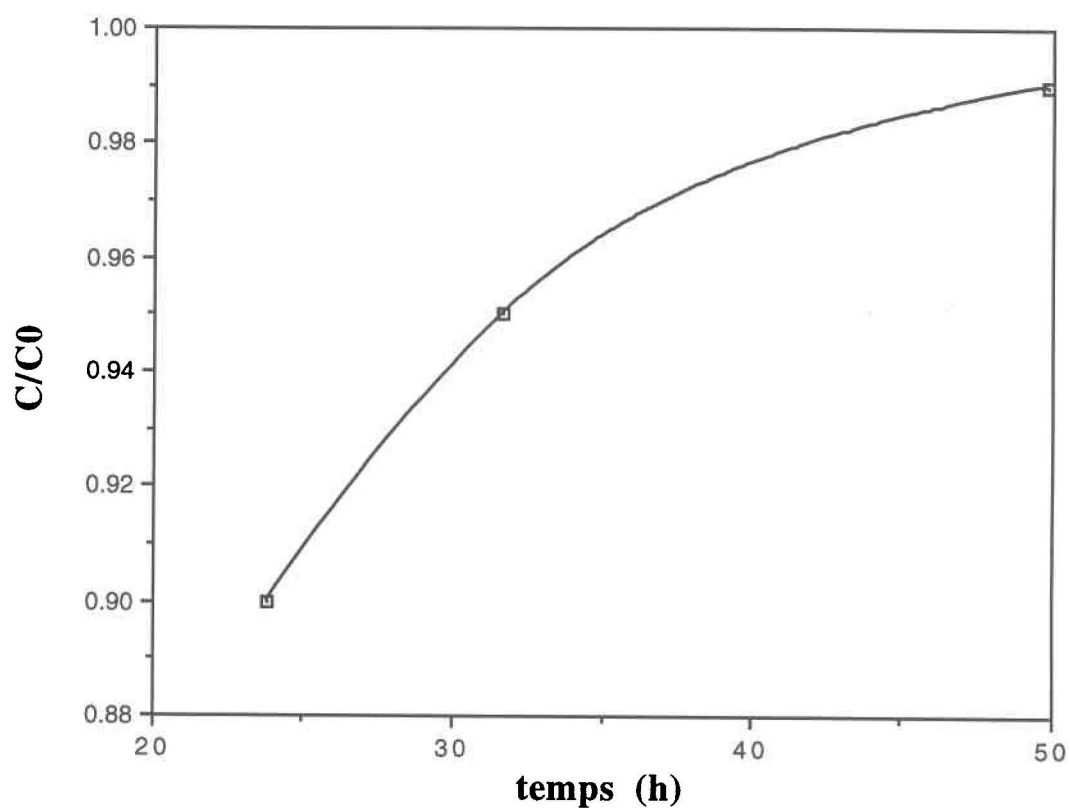


Figure 4.17 Influence du degré d'équilibre requis sur le temps de contact de l'échantillonneur avec la solution externe. Le calcul a été effectué avec  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $dx = 1 \text{ cm}$  et  $i = 10$

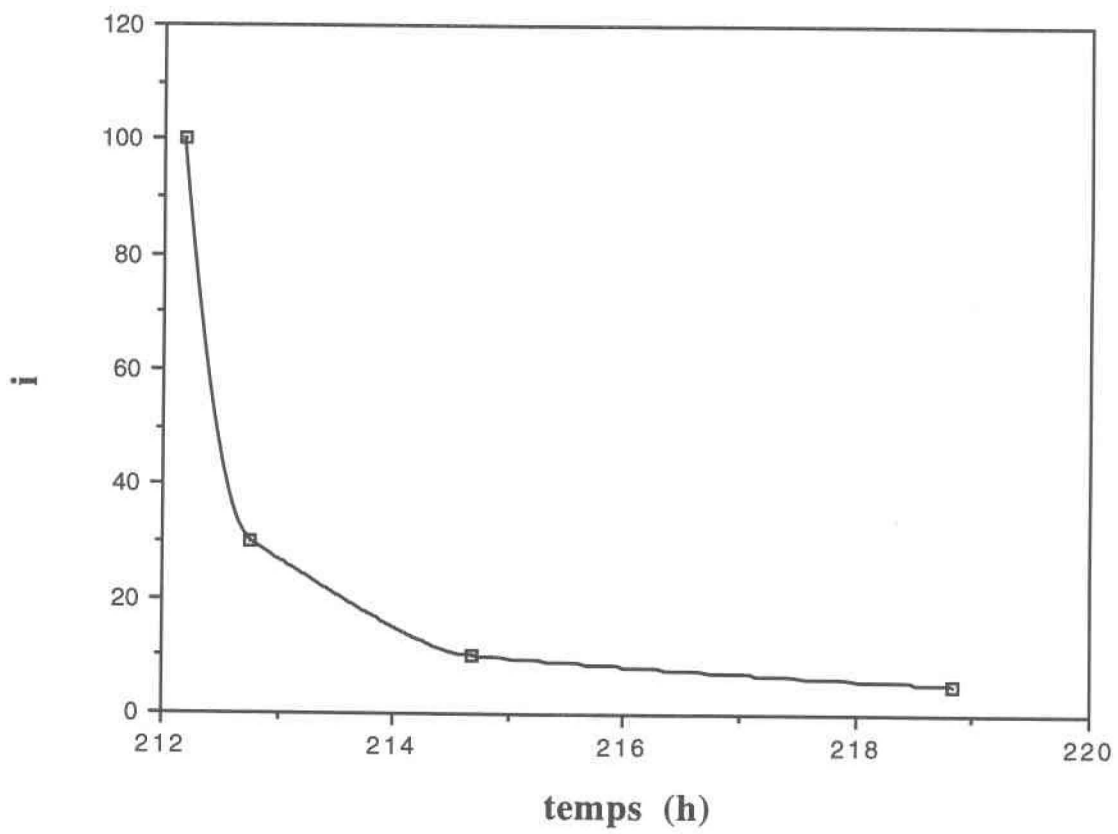


Figure 4.18 Influence du nombre hypothétique de segments sur le temps d'équilibration prédit pour l'échantillonneur ( $D = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $dx = 0.3 \text{ cm}$  et  $C/C_0 = 0.9$ )

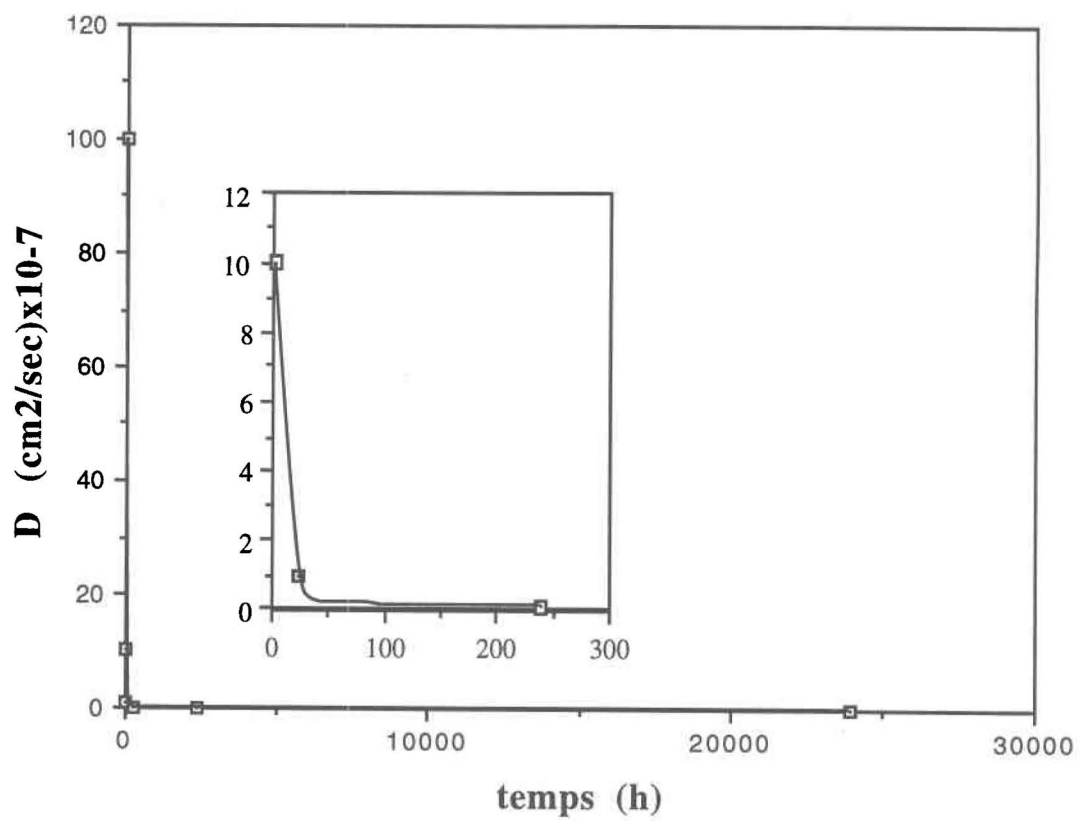


Figure 4.19 Influence du coefficient de diffusion sur le temps d'équilibration prédit pour l'échantillonneur ( $dx = 0.1$  cm,  $i = 10$  et  $C/C_0 = 0.9$ )

montre que le temps pendant lequel l'échantillonneur est en contact avec le milieu externe dépend du degré d'équilibre ( $C/C_0$ ) exigé: plus le degré d'équilibre exigé est élevé, plus le temps de contact entre l'échantillonneur et la solution externe doit être long. La Figure 4.18 montre l'influence du nombre de segments ( $i$ ) utilisés dans le modèle sur la valeur prédite du temps d'équilibre. Dans le modèle, le nombre de segments correspond à l'itération sur la prédiction du temps d'équilibre de l'échantillonneur dans les sédiments. Le nombre de segments peut être également perçu comme la résolution du gradient de concentration de l'ion considéré dans la solution interne. Dans le cas d'une solution interne bien agitée, un seul segment serait nécessaire puisque la concentration ionique est homogène (gradient de concentration nul). Cependant, selon l'hypothèse H1 du modèle, seul le réservoir externe (sédiments) est bien agité. Ainsi, plus le nombre de segments est élevé, plus le gradient de concentration "prédit" représentera les conditions naturelles d'où une meilleure approximation du temps d'équilibre. Cependant, comme  $i$  représente aussi un processus itératif, le temps de calcul augmentera en fonction de  $i$ . La valeur de  $i$  n'a donc pas d'influence directe sur l'équilibre ionique entre la solution externe et interne mais plutôt sur le rapprochement de la prédiction du temps d'équilibre de la valeur attendue, considérant que le modèle simule bien le comportement naturel. La Figure 4.19 montre l'influence de la valeur du coefficient de diffusion sur le temps d'équilibration prédit. Tel que démontré à l'équation 3.6, le coefficient de diffusion effectif ( $D$ ) d'un métal dans le compartiment de l'échantillonneur dépend de la concentration de résine. D'après la Figure 4.19, on peut donc s'attendre à un temps d'équilibration de l'échantillonneur plus court, en considérant une valeur de  $D$  élevée, soit une concentration faible de résine à l'intérieur du compartiment de l'échantillonneur.

La Figure 4.20 montre l'influence de la profondeur du compartiment contenant la résine sur le temps d'équilibre de l'échantillonneur dans l'eau interstitielle. Ces prédictions ont été effectuées en tenant compte des résultats obtenus aux Figures 4.17 à 4.19; on considère un degré d'équilibre ( $C/C_0$ ) de 0.90, un nombre de segments ( $i$ ) de 10 et une valeur du coefficient de diffusion effectif ( $D$ ) de  $2.73 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec. La valeur du coefficient de diffusion a été obtenue en considérant que l'échantillonneur contenait 1 g de résine dans un volume total de 13 mL; une constante de formation de CdR<sub>2</sub> de  $10^{4.97}$



(Booner et Smith, 1957) et une concentration de sites d'échange sur la résine de 0.392 eq/L (capacité d'échange de 5.1 meq/g) ont aussi été considérées. Bien que la profondeur du compartiment de l'échantillonneur (volume interne de l'échantillonneur) soit inversement proportionnel à la concentration de sites d'échange sur la résine, une valeur constante du coefficient de diffusion a été utilisée. L'influence de  $dx$  sur la valeur de  $D$  est toutefois minimale. Des valeurs de  $D$  de  $2.73 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec et  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec ont été calculées pour des valeurs respectives de  $dx$  de 0.08 cm et 0.03 cm. Une quantité importante de résine a été considérée de façon à augmenter la sensibilité de la méthode de dialyse/échange ionique.

La profondeur du compartiment de l'échantillonneur ( $dx$ ) a donc été optimisée sur un domaine variant de 0.01 cm (diamètre d'une particule de résine) à 0.05 cm (5x le diamètre des particules de résine). Les prédictions du temps d'équilibre pour le domaine de  $dx$  considéré variaient de 4 jours à 3 mois (Figure 4.20). La géométrie de l'échantillonneur, c'est-à-dire le rapport aire/volume ( $A/V$ ) a donc été optimisée de sorte que la résine (1 g) soit distribuée en une couche idéalement de l'épaisseur d'une particule de résine (0.01 cm). Il a donc été nécessaire de considérer une grande surface de contact avec la solution externe, soit  $\approx 160$  cm<sup>2</sup>. La résine a ainsi été distribuée sur une membrane d'une dimension de 9.2 x 17.2 cm, l'échantillonneur ayant une dimension totale de 12.0 x 20.0 cm. Un espace de 2.8 cm a été alloué de chaque côté des membranes internes de l'échantillonneur de façon à limiter la contamination de la résine avec les sédiments. En considérant la géométrie optimisée de l'échantillonneur, celui-ci devrait idéalement s'équilibrer avec les sédiments en 4 jours (Figure 4.20). Cependant comme la méthode de dispersion de la résine sur la membrane n'est pas parfaite (voir section 3.2.1), l'obtention d'une couche uniforme de 0.01 cm est plutôt idéaliste. Il est possible que les particules de résine s'accumulent en certains endroits, résultant en une augmentation de l'épaisseur de la couche de résine. Il est donc plus raisonnable de considérer une épaisseur variable de 0.01 cm à 0.03 cm, entraînant un temps d'équilibre de l'échantillonneur variant de 4 jours à 4 semaines.

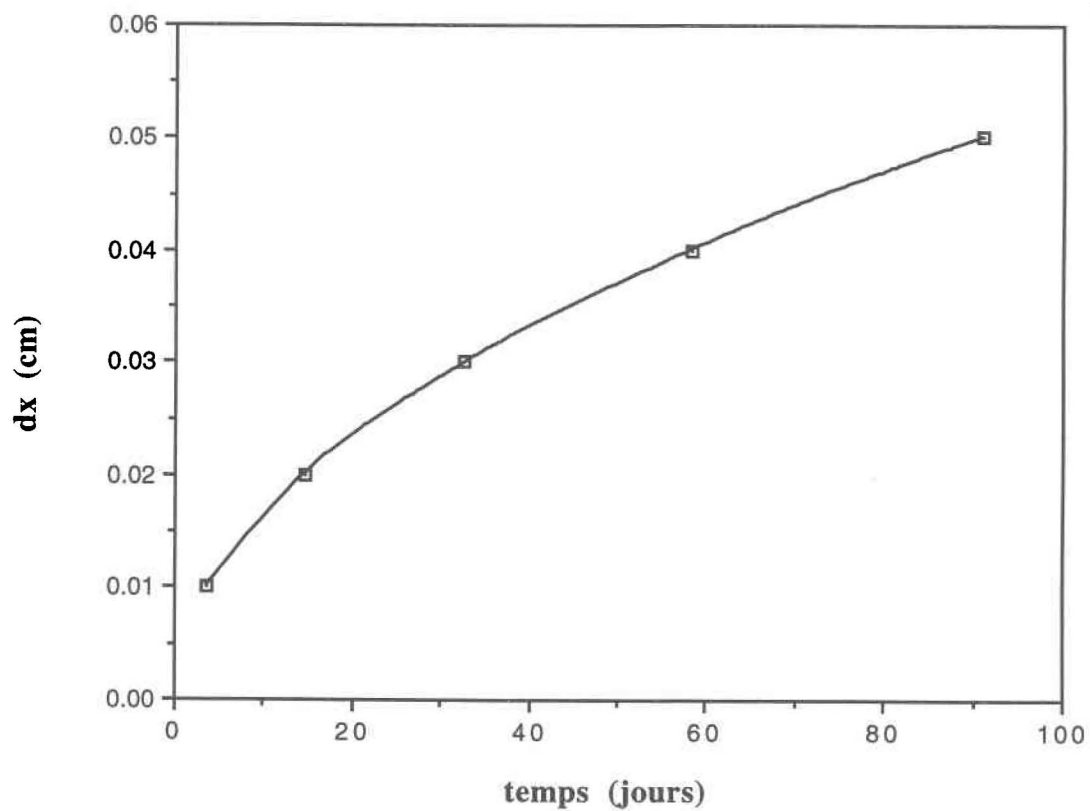


Figure 4.20 Influence de la profondeur du compartiment contenant la résine sur le temps d'équilibre ( $D = 2.73 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $i = 10$  et  $C/C_0 = 0.9$ )

### 4.3 Caractérisation des sédiments et de l'eau interstitielle

Le sédiment à étudier pour la mesure du temps d'équilibration de l'échantillonneur de métaux libres a été sélectionné après l'évaluation de plusieurs caractéristiques pour différents sédiments. Le pH, la porosité, la concentration de Cd dissous, le contenu en AVS, SEM et le rapport SEM/AVS ont été déterminés pour chacun des échantillons de sédiments (Tableau 4.6).

D'après le modèle de l'AVS, le contenu en métaux dissous dans l'eau interstitielle est très faible pour un rapport SEM/AVS inférieur à l'unité, les métaux étant principalement associés aux monosulfures sédimentaires. Pour la mesure du temps d'équilibre de l'échantillonneur, on avait donc intérêt à utiliser un sédiment dont le rapport

Tableau 4.6 Mesures de pH, porosité, concentration de Cd, AVS, SEM et SEM/AVS dans les sédiments naturels avant l'ajout de la solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

sédiments	pH	porosité	[Cd] $\mu\text{M/L}$	AVS* $\mu\text{mole/g}$	SEM $\mu\text{mole/g}$	SEM/AV S
Havre de Grace	6.75-6.62	0.85	<0.00 1	3.97	1.80	0.45
Peekskill	7.02-6.91	0.83	<0.00 1	37.16	3.68	0.10
Lewes	7.21-7.34	0.84	<0.00 1	48.93	3.04	0.06
Bear Creek (station 8)	7.13-7.09	-	<0.00 1	0.99	4.24	4.28

\* moyenne sur deux mesures

SEM/AVS était supérieur à l'unité. La station 8 de Bear Creek était le seul système dont le SEM/AVS était supérieur à 1. Cependant, comme le volume de sédiments était insuffisant, cette station n'a pu être utilisée. Les sédiments de Havre de Grâce ont donc

été choisis puisque leur rapport SEM/AVS était le plus élevé après celui de Bear Creek. Une solution de Cd a toutefois été ajoutée aux sédiments étant donné son rapport SEM/AVS inférieur à l'unité; un rapport SEM/AVS final d'approximativement 2 a été atteint de façon à s'assurer que la concentration de Cd dans l'eau interstitielle était suffisamment élevée pour être détectable par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite. L'agitation des sédiments lors de l'addition de Cd a provoqué une dilution, voire même une oxydation partielle des monosulfures dans les sédiments anoxyques (Tableau 4.7). La concentration des monosulfures (AVS) a toutefois été rétablie avant le début de la mesure du temps d'équilibration de l'échantillonneur dans les sédiments. Dans cette étude, les sédiments ont été laissés à reposer pendant 2 mois avant le début de la mesure du temps d'équilibration de l'échantillonneur.

La concentration de Cd dissous dans l'eau interstitielle des sédiments étudiés était inférieure à la limite de détection de l'absorption atomique au four graphite avant l'ajout de la solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Une concentration de Cd dans l'eau interstitielle des sédiments de Havre de Grâce de  $0.2 \mu\text{M}$  a toutefois été mesurée après l'ajout de Cd (SEM/AVS  $\approx 2$ ). La porosité des sédiments des différentes stations variait de 0.83 à 0.85 et le pH variait de 6.62 à 7.34 (Tableau 4.6). Le Tableau 4.8 montre la concentration des SEM pour les différents sédiments considérés avant l'ajout de la solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Le Tableau 4.9 montre les concentrations d'ions majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , formate, acétate,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), de carbone organique dissous et l'alcalinité pour l'eau interstitielle des sédiments de Havre de Grâce. Les concentrations d'ions majeurs observées sont typiques des systèmes d'eau douce. Bien que la concentration de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'eau interstitielle de Havre de Grâce soit inférieure à celle des systèmes marins, les sédiments ont une concentration de AVS comparable à celle rencontrée dans les sédiments de l'estuaire et du littoral (Lin et Morse, 1991).

La concentration d'ions majeurs ainsi que l'alcalinité ont permis de calculer la force ionique de l'eau interstitielle. La diagénèse des éléments dans les sédiments entraîne toutefois une variation des espèces dans la colonne de sédiments. Par exemple, la

Tableau 4.7 Contrôle de l'AVS au cours de l'ajout de la solution de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  dans l'échantillon de sédiments Havre de Grâce

temps <sup>†</sup>	AVS ( $\mu\text{mole/g}$ ) <sup>*</sup>
0	2.926
2 <sup>1/2</sup> h	2.635
2 <sup>1/2</sup> jrs	1.913
2 <sup>1/2</sup> mo	3.324
3 <sup>1/2</sup> mo	3.01

<sup>†</sup> temps=0 : période avant l'ajout de la solution de Cd dans les sédiments

temps=2<sup>1/2</sup> mois : début de l'étude cinétique

temps=3<sup>1/2</sup> mois : fin de l'étude cinétique

\* moyenne sur deux mesures

diagénèse des sulfates résulte en une réduction des sulfates en sulfures, d'où une diminution de la concentration de  $\text{SO}_4^{2-}$  en fonction de la profondeur dans les sédiments. Conséquemment, la force ionique de l'eau interstitielle des sédiments varie en fonction de la profondeur. Comme l'échantillonneur de métaux libres recouvre une profondeur importante dans les sédiments (8.2 cm), une force ionique moyenne de 0.006M a été considérée pour la mesure du coefficient de distribution.

La concentration de carbone organique dissous mesurée, soit 18 mg/L, était dans le domaine de concentrations observées par différents auteurs pour les eaux interstitielles et surnageantes des milieux aquatiques naturels (0-100 mg/L).

Tableau 4.8 Concentration des métaux extraits lors de la mesure de l'AVS des différents échantillons de sédiments avant l'ajout de la solution de Cd

station	[Cd] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Cu] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Pb] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Hg] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Ni] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Zn] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Mn] ( $\mu\text{mole/g}$ )	[Fe] ( $\mu\text{mole/g}$ )
Havre de Grace	0.02	0.13	0.11	0.01	0.37	1.16	8.65	94.11
Peekskill	0.04	0.31	0.52	0.01	0.22	2.58	6.82	163.37
Lewes	0.04	0.36	0.25	0.02	0.28	2.09	6.05	341.29
Bear Creek (station 8)	0.04	0.27	0.26	0.01	0.13	3.54	2.39	65.97

Tableau 4.9 Concentration d'ions majeurs, de carbone organique total et alcalinité dans l'eau interstitielle des sédiments Havre de Grâce

section	[Cl] μg/L mole/L	[NO <sub>2</sub> ] μg/L mole/L	[NO <sub>3</sub> ] μg/L mole/L	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] μg/L mole/L	[formate] μg/L mole/L	[acétate] μg/L mole/L	[Ca] mg/L mole/L	[Mg] mg/L mole/L	[Na] mg/L mole/L	COT mg/L	alc
0-6 cm	20200 5.7x10 <sup>4</sup>	60 1.3x10 <sup>-6</sup>	2400 3.8x10 <sup>-5</sup>	13900 1.4x10 <sup>-4</sup>	600 1.4x10 <sup>-5</sup>	1200 2.0x10 <sup>-5</sup>	36.0 9x10 <sup>-4</sup>	8.0 3.3x10 <sup>-4</sup>	19.0 8.3x10 <sup>-4</sup>	18.35	256
6-12 cm	19900 5.6x10 <sup>4</sup>	8.5 0.18x10 <sup>-6</sup>	1400 2.3x10 <sup>-5</sup>	3600 0.37x10 <sup>-4</sup>	800 1.9x10 <sup>-5</sup>	1600 2.7x10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	257

#### 4.4 Temps d'équilibre de l'échantillonneur expérimentalement mesuré dans les sédiments de Havre de Grâce

Bien que la modélisation donne une bonne indication de l'ordre de grandeur du temps d'équilibre de l'échantillonneur, il est essentiel de le mesurer expérimentalement. La Figure 4.21 montre la concentration de Cd associé à la résine Dowex 50W-X8 en fonction du temps d'exposition de l'échantillonneur dans les sédiments de Havre de Grâce pour chacun des essais. La figure suggère que, pour la géométrie retenue pour l'échantillonneur, un temps d'exposition inférieur à une semaine ( $\approx 4-6$  jours) est suffisant pour que l'équilibre entre le Cd associé à la résine et celui dans l'eau interstitielle soit atteint. Il est intéressant de noter que le temps mesuré pour l'atteinte de l'équilibre est semblable à celui calculé (voir la section 4.2.2) malgré les hypothèses nécessaires pour le calcul. Comme l'échantillonneur s'équilibre avec les sédiments dans un temps relativement rapide (4-6 jours), la désorption du Cd associé aux sédiments devrait constituer la principale source de Cd, s'équilibrant avec la résine (couche de diffusion faible).

Au cours de l'expérience, une baisse de la concentration de Cd associé à la résine a été observée après une incubation de 4 jours de l'échantillonneur. De plus, une mauvaise reproductibilité de la valeur du Cd associé à la résine a également été notée pour l'incubation de 2 jours. Bien qu'une hétérogénéité des sédiments puisse entraîner des anomalies semblables, une préparation inconsistante de l'échantillonneur telle qu'une épaisseur variable de la couche de résine a pu également contribuer à la mauvaise reproductibilité des mesures. Une épaisseur uniforme et reproductible de la couche de résine pourrait être obtenue en immobilisant la résine dans un gel tel le polyacrylamide permettant ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur de la chambre intérieure de l'échantillonneur (Davison et al., 1991).

La contamination des solutions d'élution, introduite par la résine et les manipulations de l'échantillonneur a été mesurée (Tableau 4.10).



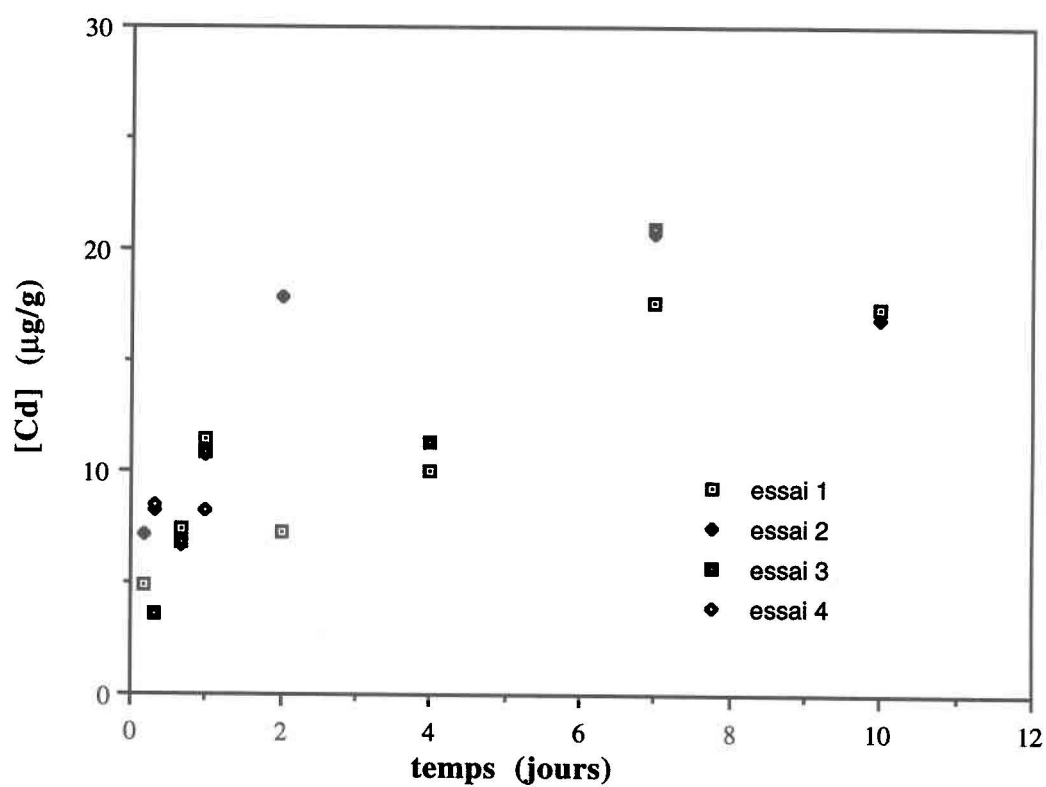


Figure 4.21 Concentrations de Cd associé à la résine Dowex 50W-X8 après différents temps d'exposition de l'échantillonneur dans les sédiments de Havre de Grâce

Tableau 4.10 Contamination en métaux<sup>§</sup> introduite par la résine seule (R-blanc) et par le prétraitement de l'échantillonneur (RP-blanc).

solution	Mn ( $\mu\text{mole/g}$ )	Fe ( $\mu\text{mole/g}$ )	Cu ( $\mu\text{mole/g}$ )	Zn ( $\mu\text{mole/g}$ )	Al ( $\mu\text{mole/g}$ )	Ni ( $\mu\text{mole/g}$ )	Pb ( $\mu\text{mole/g}$ )	Cd ( $\mu\text{mole/g}$ )
R-blanc	0.0023 $\pm 0.002$	0.12 $\pm 0.07$	0.0001 $\pm 0.0001$	0.0051 $\pm 0.0001$	0.004 $\pm 0.005$	<0.0002	0.0014 $\pm 0.0004$	0.0006 $\pm 0.0002$
RP-blanc	0.0032 $\pm 0.0001$	0.219 $\pm 0.003$	0.0029 $\pm 0.0004$	0.021 $\pm 0.004$	0.005 $\pm 0.006$	0.001 $\pm 0.001$	0.0009 $\pm 0.0004$	0.00027 $\pm 0.00005$
HCl 1N*	<0.00004	<0.00009	<0.0001	<0.0002	<0.0003	<0.0002	<0.0001	<0.00003
1643C <sup>†</sup> *	0.67 0.64 $\pm 0.04$	1.87 1.92 $\pm 0.05$	0.31 0.35 $\pm 0.05$	1.21 1.13 $\pm 0.02$	3.7 4.2 $\pm 0.2$	1.0 1.0 $\pm 0.1$	0.19 0.169 $\pm 0.005$	0.116 0.107 $\pm 0.009$

moyenne sur trois mesures

§ les métaux Mn, Fe, Cu, Zn, Al et Ni ont été mesurés par ICP (Thermo Jarrel Ash, Atomscan 25); Pb et Cd ont été mesuré par absorption atomique (Varian, Spectra 20)

† 1643C: standard certifié de métaux (National Institute of Standard and Technology): valeur obtenue et attendue ( $\pm$  deviation standard)

\* unité de mesure:  $\mu\text{mole/L}$

On remarque que la contamination introduite par la préparation de l'échantillonneur est en général supérieure à celle introduite par la résine seulement, à l'exception du Pb et du Cd. Comme la préparation de l'échantillonneur implique de nombreuses manipulations, il est tout à fait naturel de s'attendre à une contamination supérieure des solutions RP-blanc.

La Figure 4.22 montre les profils de concentrations de Cd dissous dans l'eau interstitielle obtenus pour les sédiments de Havre de Grâce. Les concentrations de Cd ont été mesurées après la détermination du temps d'équilibration de l'échantillonneur de métaux libres. Les profils de concentrations de Cd dissous dans l'eau interstitielle obtenus pour les deux dialyseurs étaient comparables: la concentration de Cd a atteint un maximum près de l'interface sédiments-eau (<2 cm) et a par la suite diminué considérablement jusqu'aux profondeurs de 13-14 cm. Une augmentation de la concentration de Cd a toutefois été mesurée aux grandes profondeurs pour un des dialyseurs. Bien que la valeur élevée de la concentration de Cd puisse être le résultat d'une contamination lors de l'échantillonnage, elle peut également indiquer une mobilisation du Cd telle la formation de complexes de Cd avec S(-II) (Daskalakis et Helz, 1992). En général, le Cd est mobilisé dans l'eau interstitielle oxygène par l'oxydation de CdS(s) ou de la matière organique. En milieu anoxygène, le Cd<sup>2+</sup> réagit avec les monosulfures de Fe (log K ≈ 3) pour former les monosulfures de Cd (log K ≈ 14). Des résultats semblables ont été obtenus par Hare et al. (1994) pour des rapports molaires de Cd/AVS de 0.1, 0.5 et 2.0. Ces chercheurs avaient également ajouté une solution de Cd à un sédiment naturel, incubé *in situ*.

D'après la valeur à l'équilibre de la concentration de Cd retenue sur la résine (17 µg/g), il est possible de déterminer la concentration de Cd<sup>2+</sup> présente dans l'eau interstitielle des sédiments étudiés. En utilisant le coefficient de distribution mesuré aux conditions du milieu, λ=1.8 L/g, une concentration de Cd<sup>2+</sup> de 0.087 µM a été déterminée. En considérant une concentration moyenne de Cd<sub>T</sub> dissous dans l'eau interstitielle de 0.17 µM (Figure 4.22), une fraction de 51% du Cd dissous serait présent sous la forme Cd<sup>2+</sup>. La concentration de Cd<sup>2+</sup> mesurée dans les sédiments de Havre de Grâce ne représente pas toutefois les conditions naturelles étant donné qu'une solution de

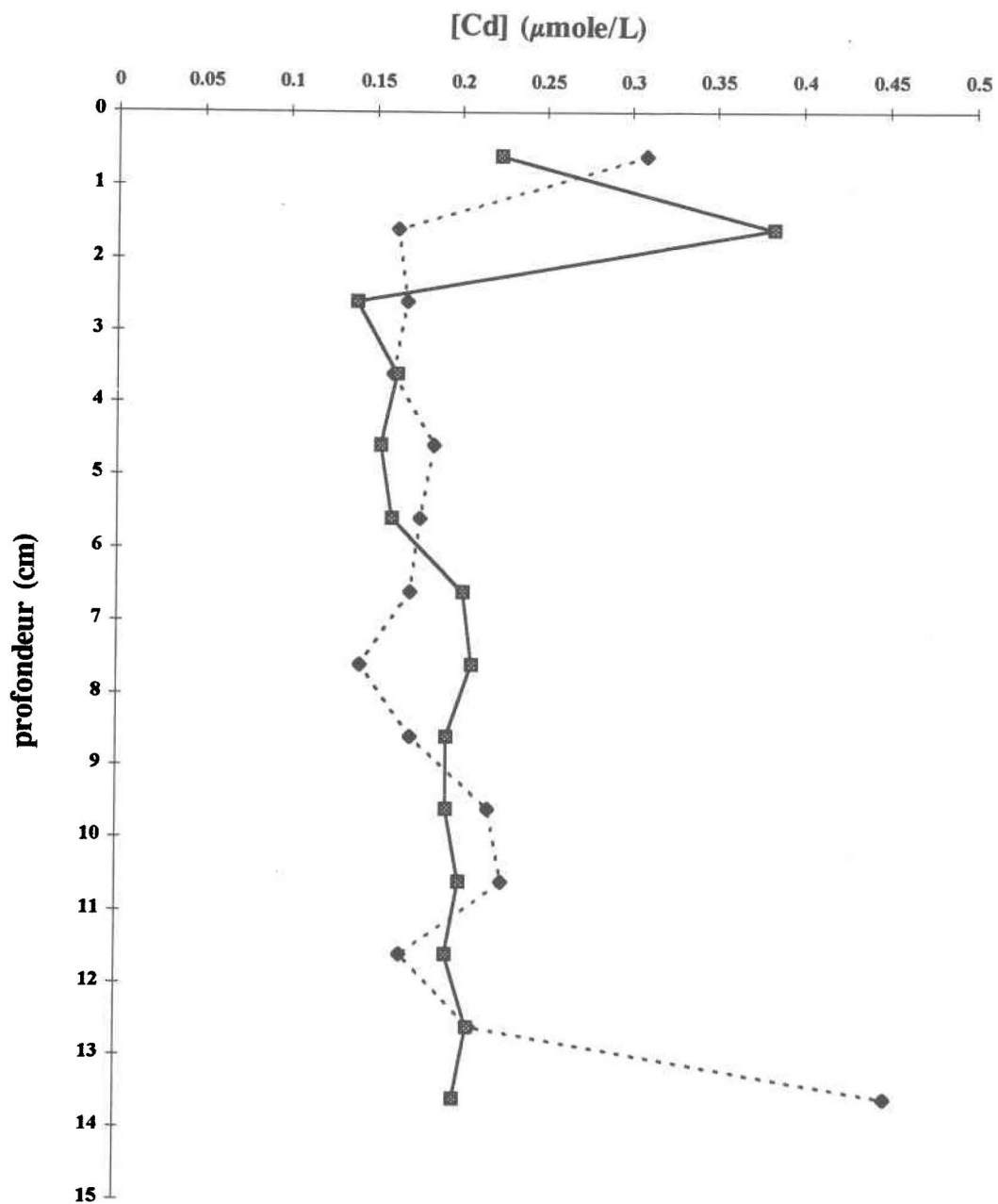


Figure 4.22 Profils de concentrations de Cd dissous dans l'eau interstitielle, échantillonnée par dialyse, des sédiments de Havre de Grâce à deux endroits différents dans le contenant de sédiments

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  a été ajoutée aux sédiments.

La limite de détection de la méthode de mesure des métaux libres par la technique de dialyse/échange ionique a été déterminée par la méthode de la déviation standard ( $3\sigma$ ) des échantillons témoins (RP-blanc). Une limite de détection de  $\approx 10^{-10}$  M a été déterminée pour  $\text{Cd}^{2+}$ . La limite de détection de la méthode optimisée dans cette étude est satisfaisante pour la plupart des milieux naturels puisque la concentration de Cd habituellement retrouvée dans les eaux interstitielles est de l'ordre de  $10^{-9}$  M, soit un ordre de grandeur supérieur à la limite de détection de la méthode optimisée. Il serait toutefois possible d'augmenter la sensibilité de la méthode en considérant une résine dont la sélectivité pour les métaux est grandement supérieure à celle pour les cations majeurs (résine Chelex). Bien que la sélectivité de la résine Chelex soit dépendante du pH de la solution, il serait intéressant de comparer la sensibilité de la méthode en substituant la résine Dowex par la résine Chelex dans l'échantillonneur de métaux libres.

L'exactitude de la mesure de la concentration des métaux libres repose principalement sur deux facteurs importants. D'abord, le principe de la méthode de dialyse/échange ionique est basé sur l'hypothèse que seuls les métaux libres sont échangés sur la résine. Les complexes organiques sont toutefois également échangés sur la résine; bien que la sélectivité de la résine pour les métaux libres soit considérablement supérieure à celle pour les complexes organiques, la sélectivité pour les métaux libres diminue avec la diminution du rapport ion libre/ion complexé, d'où une augmentation de l'erreur sur la concentration de métaux libres. La pré-équilibration de la résine semble également influencer l'exactitude de la mesure de la concentration de métaux libres. Comme la couche de diffusion entre la résine et l'eau interstitielle est très faible, il est important que la résine soit pré-équilibrée avec une solution de cations majeurs de composition similaire au système d'étude. Une mauvaise équivalence entraîne une ré-équilibration de la résine avec l'eau interstitielle résultant en une variation du coefficient de sélectivité mesuré lors de la calibration de la résine et par conséquent, une erreur considérable sur la concentration de métaux libres.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSIONS

L'objectif principal de ce travail était d'explorer la possibilité d'utiliser des résines d'échange ionique pour mesurer la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle de sédiments aquatiques. Les résultats des vérifications effectuées montrent que la mesure *in situ* des métaux libres peut être envisagée à l'aide des résines; certains points mentionnés ci-dessous devraient être considérés.

Une pré-équilibration de la résine avec des concentrations d'ions majeurs semblables à celles présentes dans le milieu d'étude est une étape nécessaire, avant son utilisation; nos résultats montrent toutefois que cette étape peut entraîner une contamination de la résine en métaux traces, notamment parce que les solutions ioniques contiennent des concentrations relativement importantes en métaux. Une recherche de produits moins contaminés ou de moyens de purification des produits serait souhaitable, permettant ainsi une meilleure sensibilité de la méthode. La pré-équilibration de la résine (forme ionique) influence directement la valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) pour l'échange ionique de Cd sur la résine Dowex 50W-X8 d'où la nécessité d'une bonne simulation des concentrations d'ions majeurs du milieu d'étude. Il serait intéressant d'étudier l'effet de la forme ionique de la résine sur la valeur de  $\lambda$  pour des mêmes conditions de pH et I. Il serait ainsi possible de déterminer l'imprécision sur la mesure de la concentration de Cd<sup>2+</sup>.

La valeur du coefficient de distribution ( $\lambda$ ) pour l'échange ionique de Cd sur la résine Dowex 50W-X8 a été mesurée à deux forces ioniques différentes (I) dont celle de l'eau interstitielle du sédiment étudié. Une relation inverse a été observée entre la valeur de  $\lambda$  et la force ionique des solutions. Il est donc important de mesurer la valeur de  $\lambda$  aux conditions du milieu d'étude.

La résine Dowex 50W-X8 s'est avérée sélective à  $\text{Cd}^{2+}$  en présence de l'ion  $\text{CdCl}^+$ . Il serait important de vérifier la sélectivité de la résine pour  $\text{Cd}^{2+}$  en présence d'autres ligands, notamment des ligands organiques (eg. glycine, salicylate, phthalate). L'utilisation des coefficients de sélectivité et de la concentration de sites donnés dans la littérature ne nous a pas permis de prédire correctement la répartition de Cd entre la résine et la solution en utilisant un modèle informatisé d'équilibres chimiques; les valeurs prédites de Cd adsorbé sur la résine étaient systématiquement plus élevées que celles mesurées. Il serait probablement préférable de mesurer les coefficients de sélectivité aux conditions du milieu d'étude ainsi que la concentration de sites de la résine, paramètres qui doivent être intégrés à un modèle informatisé d'équilibres chimiques.

L'acide chlorhydrique 1M est la solution éluante la plus efficace pour l'éluion de Cd adsorbé sur la résine Dowex 50W-X8. HCl est un acide fort dont l'anion forme des complexes d'une grande stabilité avec le Cd, même aux faibles pH. Il comporte ainsi la plupart des qualités nécessaires pour une solution éluante efficace. La concentration de Cd a toutefois du être mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme plutôt qu'au four de graphite en raison de l'interférence importante de la matrice sur la mesure au four de graphite. L'utilisation de la flamme plutôt que du four au graphite constitue cependant une limitation à la sensibilité de la méthode.

Nous n'avons pu mettre en évidence l'adsorption de la matière organique sur la résine Dowex 50W-X8. Ces expériences mériteraient toutefois d'être reprises en utilisant des contenants qui adsorbent peu la matière organique et des conditions semblables aux conditions naturelles (pH, I, [COT]). Il serait également intéressant de comparer les résultats obtenus en présence de matière organique synthétique et naturelle.

On a trouvé que la membrane de polysulfone HT-Tuffryn 0.2  $\mu\text{m}$  (Gelman) était appropriée, dans un échantillonneur, comme barrière physique entre la résine et les sédiments. Cette membrane ne montre pas de signes de biodégradation suite à un séjour prolongé dans les sédiments, contamine peu en métaux traces et ne limite pas le transport de masse vers l'intérieur de l'échantillonneur.

Les dimensions de la chambre de l'échantillonneur de métaux libres ont été choisies sur la base de calculs du temps d'équilibration en fonction de la géométrie de cette chambre: une surface de 160 cm<sup>2</sup> et une épaisseur de 0.01 cm ont été préférées. Un temps d'équilibration de l'échantillonneur d'approximativement 4-6 jours a été mesuré dans un sédiment naturel, soit une valeur du même ordre de grandeur que celle calculée. La surface de l'échantillonneur est toutefois considérable pour des applications *in situ* dans l'eau interstitielle. Il serait préférable de diminuer la dimension de l'échantillonneur d'un facteur d'environ 20x. Pour diminuer cette surface, on peut jouer sur plusieurs facteurs. En acceptant un temps d'équilibration plus grand, la profondeur de la chambre de l'échantillonneur pourrait être augmentée. En améliorant la limite de détection du métal élué, il serait ainsi possible de diminuer la quantité de résine à l'intérieur de la chambre. Une diminution de la contamination en métaux traces due aux manipulations de l'échantillonneur permettrait aussi d'améliorer la limite de détection de la méthode de dialyse/échange ionique. De plus, la reproductibilité de la technique développée pourrait être améliorée par l'obtention d'une distribution de la résine sur la membrane plus uniforme.

Bien que la présente étude ait été limitée à l'analyse du Cd, la méthode peut être appliquée à plusieurs métaux. Cependant, comme l'imprécision sur la mesure de la concentration de métaux libres peut être importante (pré-équilibration et sélectivité de la résine), la méthode pourrait toutefois être utilisée pour vérifier les hypothèses qui sous-tendent les approches utilisées pour développer les critères de qualité tels les approches de la répartition à l'équilibre (EP) et de l'AVS. Par exemple, selon l'approche de l'AVS, l'eau interstitielle ne présente pas de toxicité pour les organismes benthiques en autant que le rapport molaire SEM/AVS soit inférieur à l'unité. En mesurant la concentration de métaux libres dans l'eau interstitielle, pour différents rapports molaires SEM/AVS, il serait ainsi possible de prédire la toxicité d'un système aquatique pour les organismes benthiques.

Il serait également intéressant de mesurer *in situ* la concentration de métaux libres à l'interface sédiment-eau puisque le cycle biogéochimique des métaux est très actif. De plus, comme l'activité des organismes aquatiques se restreint à la couche supérieure des



sédiments ( $\leq 6$  cm), la mesure de la concentration des métaux libres à l'interface permettrait d'évaluer la toxicité potentielle des systèmes aquatiques.

## REFERENCES

- Adler, D.M. 1976. Use of the "peeper" to measure diffusion and reaction rates in porewater. Thèse de maîtrise, Université de Columbia, U.S.A. 74 pages.
- Allen, H.E., Hall, R.H., Brisbin, T.D. 1980. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 14: 441-443.
- Allen, H.E., Fu, G. Deng, B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 12: 1441-1453.
- Batley, G.E. 1989. Collection, preparation, and storage of samples for speciation analysis. Dans: *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, G.E. Batley (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL. pp 1-24.
- Benamou, C., Richou, M., Benaim, J. 1989. Relative importance of bio- and geopolymers in interstitial waters: Spectrofluorometry and bioassay studies. *Water Res.* 23: 1127-1136.
- Benes, P. 1979. Semicontinuous monitoring of truly dissolved forms of trace elements in streams using dialysis in situ- I. Principles and conditions. *Water Res.* 14: 511-513.
- Bio-Rad (a). Guide to ion exchange. cat.no. 140-9997.
- Bio-Rad (b). Chelex 100 and Chelex 20/ Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual.

Booner, O.D. et Smith, L.L. 1956. A selectivity scale for some divalent cations on Dowex 50. *J. Phys. Chem.* 61: 326-329.

Borgmann, U. 1981. Determination of free metal ion concentrations using bioassays. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 999-1002.

Borgmann, U. et Ralph, K.M. 1983. Complexation and toxicity of copper and the free metal bioassay technique. *Water. Res.* 17: 1697-1703.

Bourbonnière, R.A. 1989. Distribution patterns of dissolved organic matter fractions in natural waters from eastern Canada. *Org. Geochem.* 14: 97-107.

Brandl, H. et Hanselmann, K.W. 1991. Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interfaces. *Aquat. Sci.* 53: 55-73.

Buffle, J. 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood Ltd, Chichester.

Burton, G.A. Jr. 1991. Assessing the toxicity of freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10: 1585-1627.

Campbell, P.C.G., Bisson, M., Bougie, R., Tessier, A., Villeneuve, J.P. 1983. Speciation of aluminum in acidic freshwaters. *Anal. Chem.* 55: 2246-2252.

Cantwell, F.F., Nielsen, J.S., Hrudey, S.E. 1982. Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column-equilibration method. *Anal. Chem.* 54: 1498-1503.

Carignan, R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* 29: 667-670.

Carignan, R., Rapin, F., Tessier, A. 1985. Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49: 2493-2497.

Carignan, R., St-Pierre, S. Gachter, R., 1994. Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, 39:468-474.

Christensen, T.H., et Lun, X.Z. 1989. A method for determination of cadmium species in solid waste leachates. *Water Res.* 23: 73-80.

Crosser, M.L. et Allen, H.E. 1977. Determination of complexation capacity of soluble ligands by ion-exchange equilibrium. *Soil Sci.* 123: 176-181.

Crosser, M.L. et Allen, H.E. 1978. Complexation of heavy metals by ligands in industrial wastewater - measurement and effect on metals removal. *Proc. Ind. Waste. Conf.* 32: 345-358.

Daskalakis, K.D. et Helz, G.R. 1992. Solubility of CdS (greenockite) in sulfidic waters at 25°C. *Environ. Sci. Technol.* 26: 2462-2468.

Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W., Clarke, K. 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimeter resolution. *Nature* 352: 323-325.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.L., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1487-1502.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carlson, A.R., Ankley, G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26: 96-101.

Domagalski, J.L., Orem, W.H., Eugster, H.P. 1989. Organic geochemistry and brine composition in Great Salt, Mono, and Walker lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 2857-2872.

Dorfner, K. 1972. Ion Exchange. Ann Arbor, Michigan.

Edgington, D.N. et Robbins, J.A. 1976. Records of lead deposition in lake Michigan sediments since 1800. *Environ. Sci. Technol.* 10: 266-274.

Evans, R.D. et Rigler, F.J. 1980. Calculation of the total anthropogenic lead in the sediments of a rural Ontario lake. *Environ. Sci. Technol.* 14: 216-218.

Figura, P. et McDuffie, B. 1977. Characterization of the calcium form of Chelex-100 for trace metal studies. *Anal. Chem.* 49: 1950-1953.

Florence, T.M. 1982. Development of physico-chemical speciation procedures to investigate the toxicity of copper, lead, cadmium and zinc towards aquatic biota. *Anal. Chim. Acta* 141: 73-94.

Gardiner, J. 1974. The chemistry of cadmium in natural water-I A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode. *Water Res.* 8: 23-30.

Garrels, R.N. et Christ, C.L. 1965. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row, New York.

Giesy, J.P., Laversee, G.J. 1983. Copper speciation in soft, acid, humic waters: effects on copper bioaccumulation by and toxicity to *Simocephalus serrulatus* (Daphnidae). *Sci. Tot. Env.* 28: 23-26.

Hare, L., Carignan, R. et Huerta-Diaz, M.A. 1994. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) method. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1653-1668.

Hart, B.T. et Davies, S.H.R. 1977. A batch method for the determination of ion-exchangeable trace metals in natural waters. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 28: 397-402.

Hart, B.T. et Davies, S.H.R. 1981. Trace metal speciation in three Victorian lakes. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 32: 175-189.

Helffferich, F. 1962. *Ion Exchange*. McGraw-Hill, New York.

Hesslein, R.H. 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* 21: 912-914.

Hofton, M. 1976. Continuous determination of free cyanide in effluents using silver ion selective electrode. *Environ. Sci. Technol.* 10: 277-280.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A. et Colberg, M.R. 1992. The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations. *Wat. Res.* 26: 753-763.

Hoyer, B. et Loftager, M. 1988. Suppression of the chloride interference effect on solid-state cupric ion selective electrodes by polymer coating. *Anal. Chem.* 60: 1235-1237.

Jacobs, L. et Emerson, S. 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.* 60: 237-252.

Jacobs, L. Emerson, S. et Skei, J. 1985. Partitioning and transport of metal across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 1433-1444.

Lin, S. et Morse, J.W. 1991. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. *Am. J. Sci.* 291: 55-89.

Liu, Y. et Ingle, J.D. Jr. 1989a. Automated on-line ion-exchange trace enrichment system with flame atomic absorption detection. *Anal. Chem.* 61: 520-524.

Liu, Y. et Ingle, J.D. Jr. 1989b. Automated two-column ion exchange system for determination of the speciation of trace metals in natural waters. *Anal. Chem.* 61: 525-529.

Liu, Y. et Ingle, J.D. Jr. 1989c. Two-column ion-exchange method for the determination of copper-complexing capacity and conditional stability constants of copper complexes for ligands in natural waters. *Talanta* 36: 185-192.

Luoma, S.N. et Bryan, G.W. 1978. Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve *Scrobicularia plana*. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 58: 793-802.

Luoma, S.N. 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review. *Sci. Tot. Env.* 28:1-22.

Luoma, S.N. et Jenne, E.A. 1977. The availability of sediment-bound cobalt, silver, and zinc to a deposit-feeding clam. Dans: "Biological Implications of Metals in the Environment", R.E. Wildung et H. Drucker [Eds.], NTIS CONF-750920, Springfield, VA, pp 213-230.

Lun, X.E. et Christensen, T.H. 1989. Cadmium complexation by solid waste leachates. *Water Res.* 23: 81-84.

Lyons, W.B., Gaudette, H.E., Hewitt, A.D. 1979. Dissolved organic matter in pore water of carbonate sediments from Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 433-437.

Malcolm, R.L. et MacCarthy, P. 1986. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. *Environ. Sci. Technol.* 20: 904-911.

McKnight, D.M. et Morel, F.M.M. 1979. Release of weak and strong copper-complexing agents by algae. *Limnol. Oceanogr.* 24: 823-837.

Meador, J.P. 1991. The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity. *Aquat. Tox.* 19: 13-32.

Morel, F.M.M. 1983. *Principles of Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.

Morrison, G.M.P. 1987. Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins. *Environ. Technol. Letters* 8: 393-402.

Morse, J.W. 1974. Calculation of diffusive fluxes across the sediment-water interface. *J. Geophys. Res.* 79: 5045-5048.

Neubecker, T.A. et Allen, H.E. 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.* 17: 1-14.

Pai, S.C., Whung, P.Y., Lai, R.L. 1988. Pre-concentration efficiency of Chelex-100 resin for heavy metals in seawater Part 1. Effects of pH and salts on the distribution ratios of heavy metals. *Anal. Chim. Acta.* 211: 257-270.

Pai, S.C., Chen, T.C., Wong, G.T.F., Hung, C.C. 1990. Maleic acid/ammonium hydroxide buffer system for preconcentration of trace metals from seawater. *Anal. Chem.* 62: 774-777.

Papelis, C., Hayes, K.F., Leckie, J.O. 1988. HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including



surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Stanford Univ. Dep. Civ. Eng. Tech. Rep. 306 pages.

Persaud, G. et Cantwell, F.F. 1992. Determination of free magnesium ion concentration in aqueous solution using 8-hydroxyquinoline immobilized on a non polar adsorbent. *Anal. Chem.* 64: 89-94.

Schelske, C.L., Robbins, J.A., Gardner, W.S., Conley, D.J., Bourbonnière, R.A. 1988. Sediment record of biogeochemical responses to anthropogenic perturbations of nutrient cycles in lake Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45: 1291-1303.

Sekerka, I. et Lechner, J.F. 1978. Response of copper(II) selective electrode. *Anal. Lett.* A11: 415-427.

Shanmukhappa, H., Banerjee, D.K., Krishnamurthy, K. 1987. Humic acids in coastal aquatic biotopes of Porto Novo, India. *Sci. Tot. Environ.* 62: 469-475.

Sides, J.L. et Kenner, C.T. 1966. Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins. *Anal. Chem.* 38: 707-711.

Smith, R.M. et Martell, A.E. 1976. *Critical stability constants*. Plenum, New York.

*Standards Methods-15<sup>ième</sup> édition*, 1981. American Public Health Association, Mary Ann H. Franson (Ed.), Washington, DC.

Sterritt, R.M., et Lester, J.N. 1984. Comparaison of methods for the determination of conditional stability constants of heavy metal-fulvic acid complexes. *Water Res.* 18: 1149-1153.

Stumm, W. et Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry-2<sup>ième</sup> édition*. Wiley, New York.

Sunda, W.G., Engel, D.W., Thuotte, R.M. 1978. Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp *Palaemonetes pugio*: importance of free cadmium ion. Environ. Sci. Technol. 12: 409-413.

Sunda, W.G. et Lewis, J.A. 1978. Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. Limnol. Oceanogr. 23: 870-876.

Sweileh, J.A., Lucyk, D., Kratochvil, B., Cantwell, F.F. 1987. Specificity of the ion exchange/atomic absorption method for free copper(II) species determination in natural waters. Anal. Chem. 59: 586-592.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Auclair, J-C., 1983. Relationship between trace metal partitioning in sediments and their bioaccumulation in freshwater pelecypods. Heavy Met. Environ., Int. Conf. 4<sup>th</sup>, 2: 1086-1089.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Auclair, J.C., Bisson, M. 1984. Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a mining area. Can J. Fish. Aquat. Sci. 41: 1463-1472.

Tessier, A. et Campbell, P.G.C. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. Hydrobiologia 149: 43-52.

Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B., Rapin, F. 1989. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. Geochim. Cosmochim. Acta 53: 1-12.

Tessier, A., Carignan, R., Belzile, N. 1994. Reactions of trace elements near the sediment-water interface in lakes. Dans: "Transport and Transformations of Contaminants Near the Sediment-Water Interface." J. DePinto, W. Lick et J.F. Paul [Eds], Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, pp 129-152.

- Tessier, A. Couillard, Y. Campbell, P.G.C., Auclair, J.C. 1993. Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentration in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*. *Limnol. Oceanogr.* 38: 1-17.
- Treit, J., Nielsen, J.S., Kratochvil, B., Cantwell, F.F. 1983. Semiautomated ion exchange/atomic absorption system for free metal ion determination. *Anal. Chem.* 55: 1650-1653.
- Van den Berg, C.M.G. et Kramer, J.R. 1979a. Conditional stability constants for copper ions with ligands in natural waters. Dans: "Chemical Modeling in Aqueous Systems", American Chemical Society Series 93, pp 115-132.
- Van den Berg, C.M.G. et Kramer, J.R. 1979b. Determination of complexing capacity of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide. *Anal. Chim. Acta* 106: 113-120.
- Van den Berg, C.M.G. 1984. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper(II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. *Mar. Chem.* 15: 1-18.
- Vernet, J.P. et Favarger, P.Y. 1982. Climatic and anthropogenic effects on the sedimentation and geochemistry of lakes Bourget, Annecy and Lemman. *Hydrobiologia* 92: 643-650.
- Waller, P.A. et Pickering, W.F. 1991. Evaluation of "labile" metal levels in polluted creek sediments, using transfer of metal to cation exchangers and ASV analysis of chemical extracts. *Chem. Speciation Bioavail.* 3: 47-54.
- Watras, C.J., Mcfarlane, J., Morel, F.M.M. 1985. Nickel accumulation by *Scenedesmus* and *Daphnia*: food-chain transport and geochemical implications. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42: 724-730.

Weber, W.J.Jr. 1972. Physicochemical process for water quality control. Wiley, New York.

Yin, X., Schlemmer, G., Welz, B. 1987. Cadmium determination in biological materials using graphite furnace atomic absorption spectrometry with palladium nitrate-ammonium nitrate modifier. *Anal. Chem.* 59: 1462-1466.

Zorkin, N.G., Grill, E.V., Lewis, A.G. 1986. An ion-exchange procedure for quantifying biologically active copper in sea water. *Anal. Chim. Acta* 183: 163-177.

## ANNEXE A

Constantes de stabilité utilisées lors des prédictions par le modèle de spéciation à l'équilibre HYDRAQL

espèces	log K
$\text{CdR}_2$	5.76
$\text{CdCl}^+$	2.00
$\text{CdCl}_2$	2.70
$\text{CdCl}_3^-$	2.10
$\text{CdOH}^+$	-10.08
$\text{Cd(OH)}_2$	-20.35
$\text{Cd(OH)}_3^-$	-33.00
$\text{Cd(OH)}_4^{2-}$	-47.35

**ANNEXE B**

```

c      This program enables the user to find the equilibration time of a
c      conservative tracer in a peeper relative to a completely mixed sediment c      (r
ef. dif6 of Adler thesis).
c
c      Definition of the variables
c
c      c: concentration of tracer
c      cnew: concentration of tracer
c      depth: thickness of peeper
c      div: number of division within the peeper
c      divn: div - 1
c      concp: initial concentration of tracer in the peeper
c      concs: initial concentration of tracer in sediment
c      dpep: diffusion of the tracer in the peeper
c      dx0: thickness of one division in the peeper
c      dt2: time increment
c      dt: time increment
c      x: equilibration time
c      y: ratio of concentration of tracer in peeper and equilibrium
c      concentration of tracer
c      y2: comparative ratio
c      index: counter
c      c0: equilibrium concentration of tracer
c      k: loop counter
c      sum: average concentration
c      i: loop counter
c      ceq: equilibrium concentration of tracer in the peeper
c
c      variables declaration
c
c      integer div,divn,sim
c      real c(100),cnew(100)
c      write (*,*) 'simulation number'
c      read (*,*) sim
c      write(*,*) 'Depth (cm) and divison in peeper'
c      read(*,200) depth,div
c      divn=div-1
c      write(*,*) div
200  format (f10.3,i5)
c      write(*,*)'Conc. in peeper, conc. in sediment and dif. (cm2/sec)'
999  read (*,100) concp, concs, dpep
c      write(*,*) 'equilibrium concentration desired in the peeper'
c      read (*,102) ceq
100  format (2f10.2,e12.5)
102  format (f10.2)
400  format (' time(hrs)          concentration(mg/L)          c/initial c ')
300  format (3x,f8.2,14x,f6.4,15x,f10.4)
c      if (dpep .eq. 0) go to 9999
c      if (concs .eq. 0) concs=.0000001
c      if (concp .eq. 0) concp=.0000001
c      dx0=depth/divn
c      determine time increment .dt. such that d*dt/(dx**2)<.5 .ie.
c      finite difference stability criterion
c      dt2=.45*(dx0**2.)/dpep
c      dt=dt2
c      if (dt .gt. 100) dt=100
c      define constant and indexes
c      x=0.0
c      y2=0.00
c      index=0
c      c0=abs(concp-concs)
c      set initial concentrations
c      do 50 k=1,divn
50  c(k)=concp

```

```

c      c(div)=concs
      write headings
      write (*,*)
      write (*,*) 'simulation no.',sim
      write (*,500) concp
      write (*,501) concs
      write (*,502) dpep
      write (*,503) ceq
      write (*,507)
      write (*,400)
500    format ('initial peeper concentration = ',f8.3, ' mg/L' )
501    format ('initial sediment concentration = ',f8.3, ' mg/L' )
502    format ('diffusion constant in peeper = ',e10.3, ' cm2/sec')
503    format ('equilibrium concentration in peeper (% of c0) = ',f10.2)
507    format ('*****')
1*****')
c      carry out diffusion step
      do while (sum .le. (ceq*concs))
c      to be used for comparaisn with Adler datas do while (sum .le. concp)
      x=x+(dt/3600.)
      sum=0.0
      cnew(1)=c(1)+(2.*dpep*dt/(dx0*dx0))*(c(2)-c(1))
      do 10 i=2,divn
      cnew(i)=c(i)+(dt*dpep/(dx0*dx0))*(c(i+1)+c(i-1)-2*c(i))
10     sum=sum+cnew(i)
      sum=sum/(divn-1)
      do 20 i=1,divn
20     c(i)=cnew(i)
      y=1.-(abs(sum-concp)/c0)
c      test for change in relative concentration > 1%. if so print
      if (abs(y2-y) .lt. (.01*y) .or. abs(y2-y) .lt. .01) goto 40
      write (*,300)x,sum,y
      y2=y
      xind=index/20.
      jind=index/20
      index=index+1
40     end do
      write(*,510) x
      write (*,511) sum
      write (*,512) y
510    format('time at equilibrium is ',f8.2,' hours.')
511    format ('concentration at equilibrium is ',f6.4,' mg/L')
512    format ('c/initial c is ',f10.4)
9999   stop
      end

```



```

dimension c(5),cnew(5)
write(6,*) "Time(hrs) and depth(cm)"
read(5,200) time,depth
200  format(f5.1,f10.3)
write(6,*) "Conc. in peeper, conc. in sediment and diff. (cm2/sec)"
999  read(5,100)concp,concs,dpep
100  format(3f10.2)
400  format(' time(hrs)          concentration(mg/L)          c/initial c ')
300  format(3x,f6.2,14x,f6.2,15x,f10.4)
if(dpep .eq. 0) go to 9999
if(concs .eq. 0)concs=.0000001
if(concp .eq. 0)concp=.0000001
dx0=depth/4
dt2=.45*(dx0**2.)/dpep
dt=dt2
if(dt .gt. 100) dt=100.
ntim=time*3600./dt
x=0.0
y2=0.00
index=0
c0=abs(concp-concs)
do 50 k=1,4
50  c(k)=concp
c(5)=concs
write(6,500)concp
write(6,501)concs
write(6,502)dpep
write(6,400)
500  format(' initial peeper concentration = ',f8.3,' mg/L')
501  format(' initial sediment concentration = ',f8.3,' mg/L')
502  format(' diffusion constant in peeper = ',f10.8,' cm2/sec')
507  format('*****')
do 40 nt=1,ntim
x=x+(dt/3600.)
sum=0.0
cnew(1)=c(1)+(2.*dpep*dt/(dx0*dx0))*(c(2)-c(1))
do 10 i=2,4
cnew(i)=c(i)+(dt*dpep/(dx0*dx0))*(c(i+1)+c(i-1)-2*c(i))
10  sum=sum+cnew(i)
sum=sum/3.
do 20 i=1,4
20  c(i)=cnew(i)
y=1.-(abs(sum-concp)/c0)
if(abs(y2-y) .lt. (.01*y) .or. abs(y2-y) .lt. .01) go to 40
write(6,300)x,sum,y
y2=y
xind=index/20.
jind=index/20
index=index+1
40  continue
go to 999
9999 continue
stop
end

```

