

Université du Québec

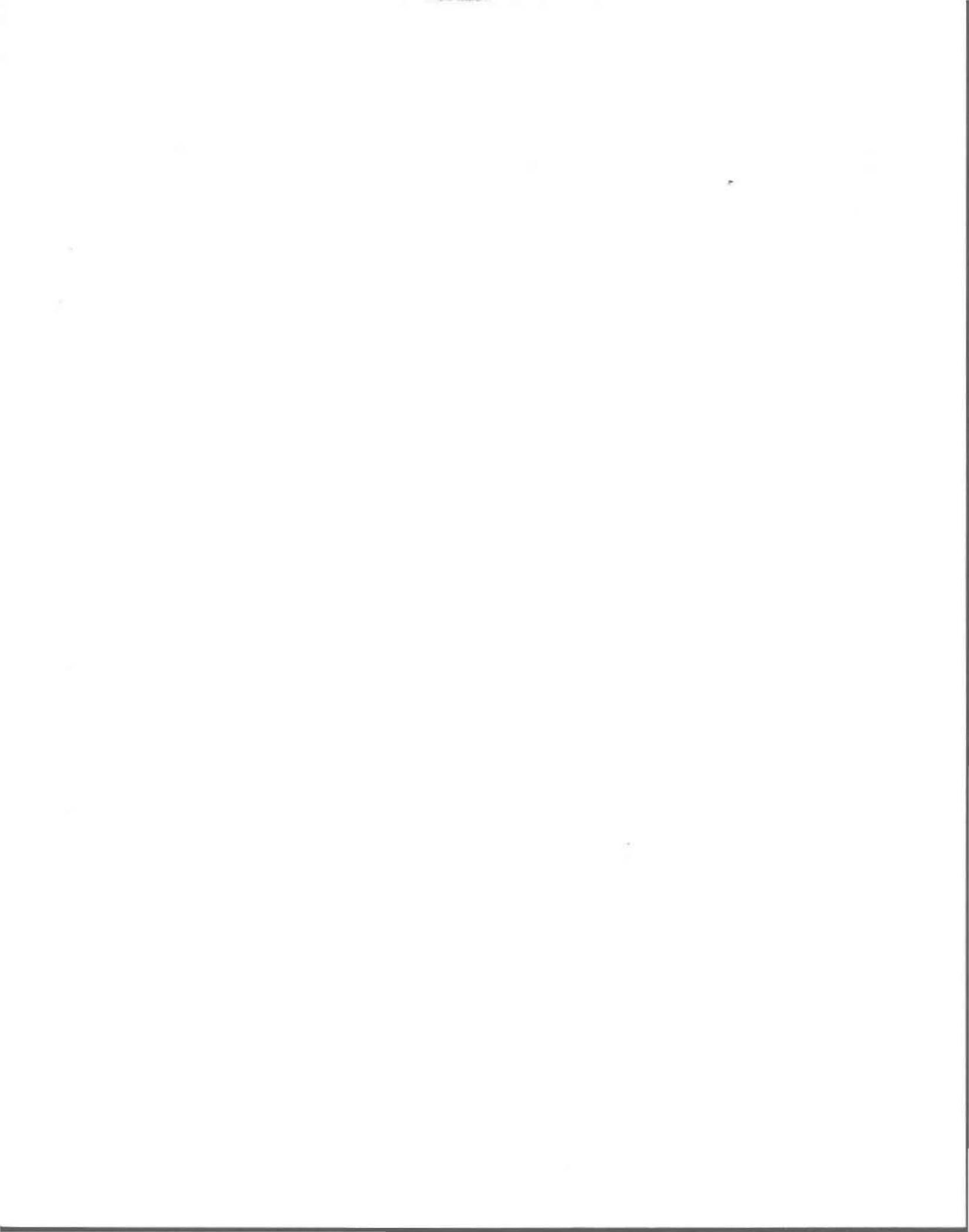
Mémoire présenté à

L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

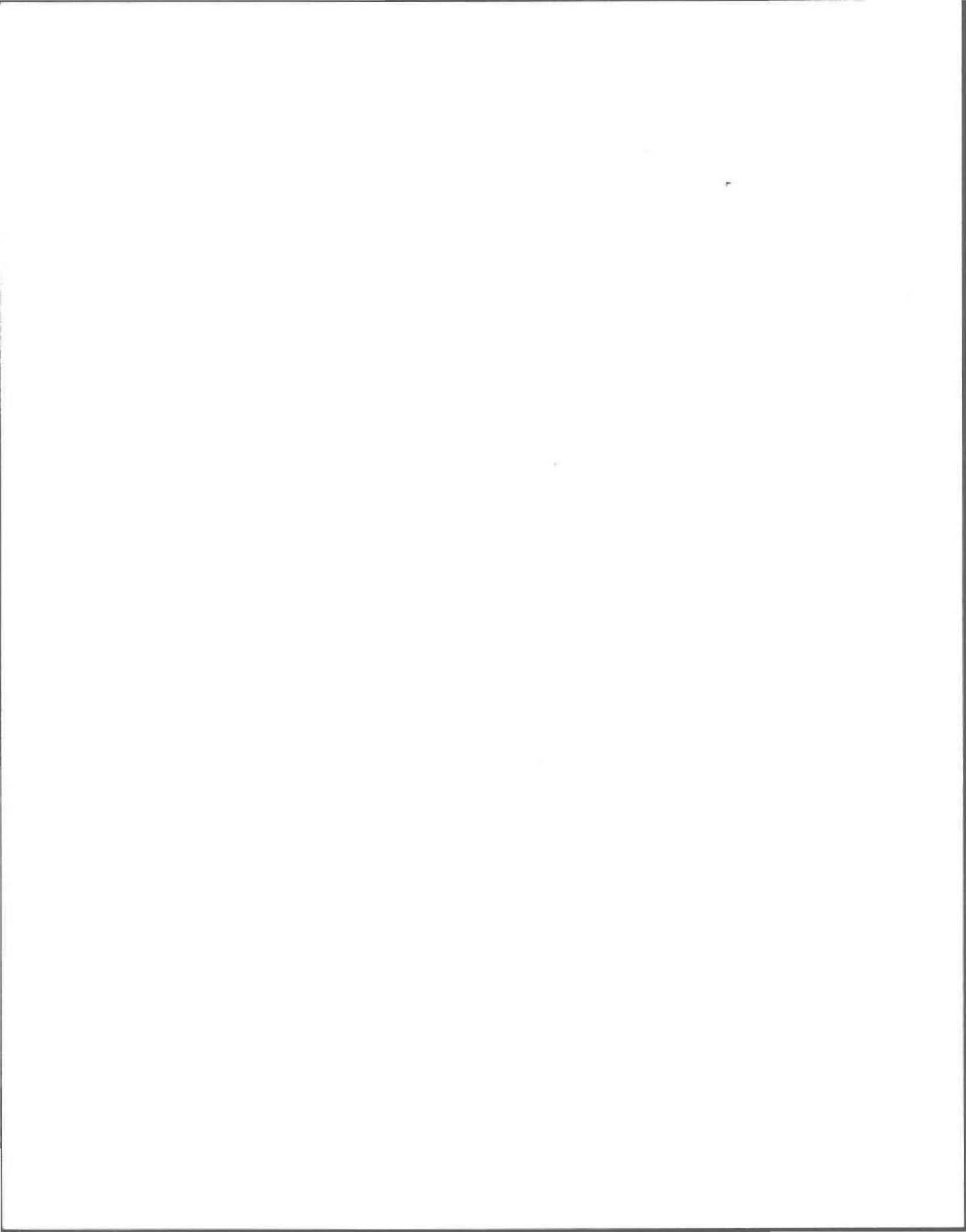
comme exigence partielle
de la
maîtrise ès sciences
par
Michel Lebeuf

Étude de la réaction du zinc avec un sédiment
lacustre riche en oxyhydroxydes de fer

Août 1985



À ma filleule Marie-Eve



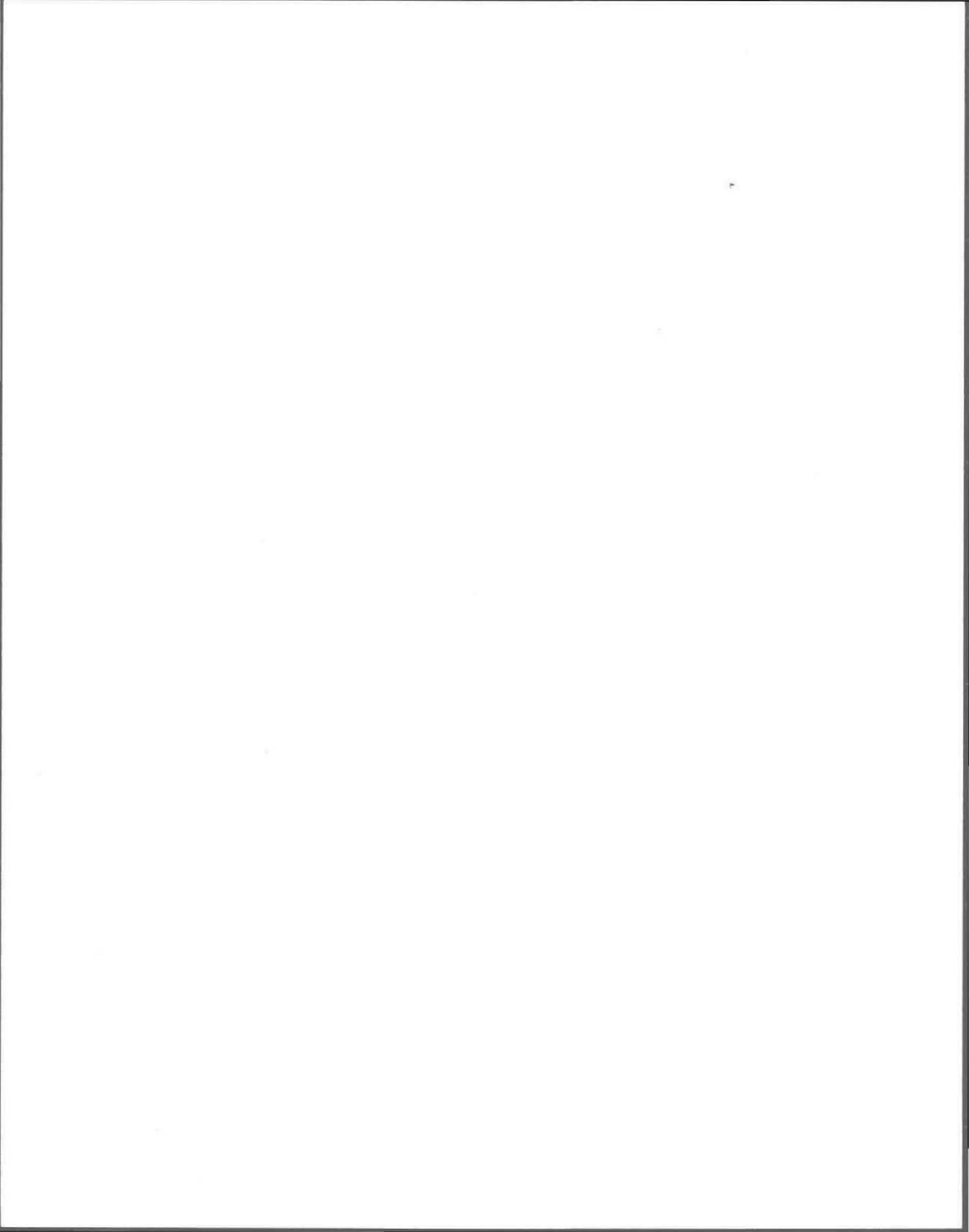
REMERCIEMENTS

En présentant ce mémoire, je désire remercier d'une façon très spéciale, monsieur André Tessier D.Sc., professeur titulaire au centre INRS-Eau, Université du Québec, qui a accepté de diriger cette étude et a su, au-delà de son enseignement, m'offrir sa disponibilité et me prodiguer de précieux conseils.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux docteurs P.G.C. Campbell et R. Carignan pour leur collaboration efficace et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je suis également très reconnaissant au personnel technique de l'INRS-Eau, particulièrement à madame Lise Hamel pour l'expérience et la compétence dont elle a su me faire profiter.

Mes remerciements vont également au fond FCAC (programme de formation de chercheurs et d'action concertée) pour le support financier qui a permis la réalisation de cette étude.



RÉSUMÉ

On a étudié la réaction du zinc avec un sédiment du lac Tantaré riche en oxyhydroxydes de fer (22,9% du sédiment, poids sec). À des quantités du sédiment mis en suspension dans l'eau du lac ($\sim 1,72$ g/L; pH = 5,55), on a ajouté des concentrations de zinc variant entre 10^{-6} et 10^{-2} mole/L; les quantités de base nécessaires pour réajuster périodiquement le pH à 5,55 ont été notées pendant 25 jours, temps nécessaire pour que le pH cesse de diminuer en fonction du temps. Après une attente de 10 jours supplémentaires les concentrations de zinc ont été mesurées dans l'eau et dans diverses fractions du sédiment (obtenues par extractions chimiques). Ces mesures permettent de calculer des constantes d'adsorption du zinc (K) et des coefficients de distribution (K_d).

Les résultats montrent que la répartition du zinc entre différentes fractions du sédiment varie en fonction de la concentration de zinc ajouté. Les valeurs de constantes d'équilibre (ou coefficients de distribution) diminuent avec une augmentation de la densité d'adsorption, Γ . Une telle diminution de K est généralement attribuée, pour l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer en milieu bien définis, à des sites d'énergie d'adsorption variable. Par ailleurs, on n'observe pas, pour le sédiment lacustre, une valeur constante de K en fonction de Γ , aux faibles valeurs de Γ : un tel comportement est attribué, pour les oxyhydroxydes isolés, à l'adsorption du métal sur des sites de haute énergie, qui sont en excès à ces faibles valeurs de Γ .

Le transfert du zinc, de la solution vers le sédiment, implique $\sim 1,2$ H^+ libéré par Zn associé. La même valeur ($\sim 1,2 H^+/Zn^{++}$) a été observée pour l'adsorption, à différents pH, du Zn sur des sédiments lacustres (présumément sur les oxyhydroxydes de fer de ces sédiments). Des valeurs semblables ont été rapportées dans la littérature pour l'adsorption du zinc sur des oxyhydroxydes en milieux bien définis.

La stabilité du pH observée après 25 jours n'est pas une preuve qu'un équilibre complet d'adsorption est atteint. En effet, après cette période, on n'observe pas une valeur identique de l'activité spécifique de ^{65}Zn dans l'eau et dans les différentes fractions du sédiment, notamment dans la fraction correspondant aux oxyhydroxydes de fer (telle que déterminée par des extractions chimiques).

Le fait que K varie avec Γ , même à des faibles valeurs de Γ , suggère que les sites d'adsorption ne sont pas tous identiques et en excès et peut avoir des conséquences importantes. En effet, plusieurs auteurs ont suggéré récemment des modèles d'adsorption compétitive pour calculer la distribution des métaux traces entre l'eau et les diverses phases des sédiments; ces modèles font intervenir les constantes d'adsorption. Il peut s'avérer nécessaire pour ces modèles de considérer l'effet de Γ dans l'expression des constantes d'adsorption, ce qui n'est pas le cas actuellement. D'autres chercheurs préconisent l'emploi de coefficients de distribution d'un métal entre l'eau et le sédiment. Ces coefficients de distribution doivent être utilisés avec prudence, étant donné qu'ils peuvent être fonction de la concentration de M dans le système. Finalement, l'influence de Γ sur K peut aussi compliquer l'examen de la dépendance de K sur d'autres paramètres comme le pH.

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iii
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
1. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	3
1.2 Mécanismes responsables de la distribution des métaux traces dans le milieu lacustre	4
1.3 Modèle de répartition	6
1.4 Adsorption sur les oxydes métalliques	8
1.5 Variation de K avec Γ	10
1.6 Objectifs du travail	10
2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	13
2.1 Échantillonnage	15
2.2 Concentrations de fer et de zinc dans le sédiment	17
2.3 Caractéristiques de l'eau du lac	17
2.4 Procédures expérimentales	20
2.5 Extractions séquentielles	23
2.6 Dosage des métaux	27
2.7 Réactifs et verrerie	28

	<u>Page</u>
3. RÉSULTATS	29
3.1 Concentrations de base ajoutée	31
3.2 Répartition du zinc après 36 jours de réaction	31
3.3 Activité spécifique du zinc	38
4. DISCUSSION	41
4.1 Rapport $X_s = \{\text{nombre de H}^+ \text{ libéré/nombre de Zn associé au}$ sédiment}	43
4.2 Atteinte de l'équilibre	47
4.3 Variation de $\log K$ avec $\log \Gamma$	50
5. CONCLUSION	61
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65
ANNEXES	75

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
TABLEAU 2.1a) Concentration du fer et du zinc dans le sédiment du lac Tantaré	18
TABLEAU 2.1b) Répartition du fer et du zinc dans le sédiment du lac Tantaré	18
TABLEAU 2.2 Concentrations de cations et d'anions dans l'eau du lac Tantaré	19
TABLEAU 2.3 Indice de saturation ($SI = \log IAP/K_s$) de l'eau surnageante par rapport aux oxyhydroxydes de fer, tel que calculé avec WATEQ2	21
TABLEAU 2.4 Caractéristiques des mélanges réactionnels utilisés pour les études d'adsorption	22
TABLEAU 2.5 Digestion complète des sédiments	25
TABLEAU 3.1 Concentrations de zinc et de fer dans l'eau surnageante et dans différentes fractions des sédiments des mélanges réactionnels après un temps de réaction de 36 jours (F0: mole/L; F1 à F4: mole/g)	33
TABLEAU 4.1 Valeurs de $X(X_s)$ obtenues pour l'association du zinc par divers substrats	45
TABLEAU 4.2 Conditions expérimentales utilisées pour les études de la variation de K en fonction de Γ	56

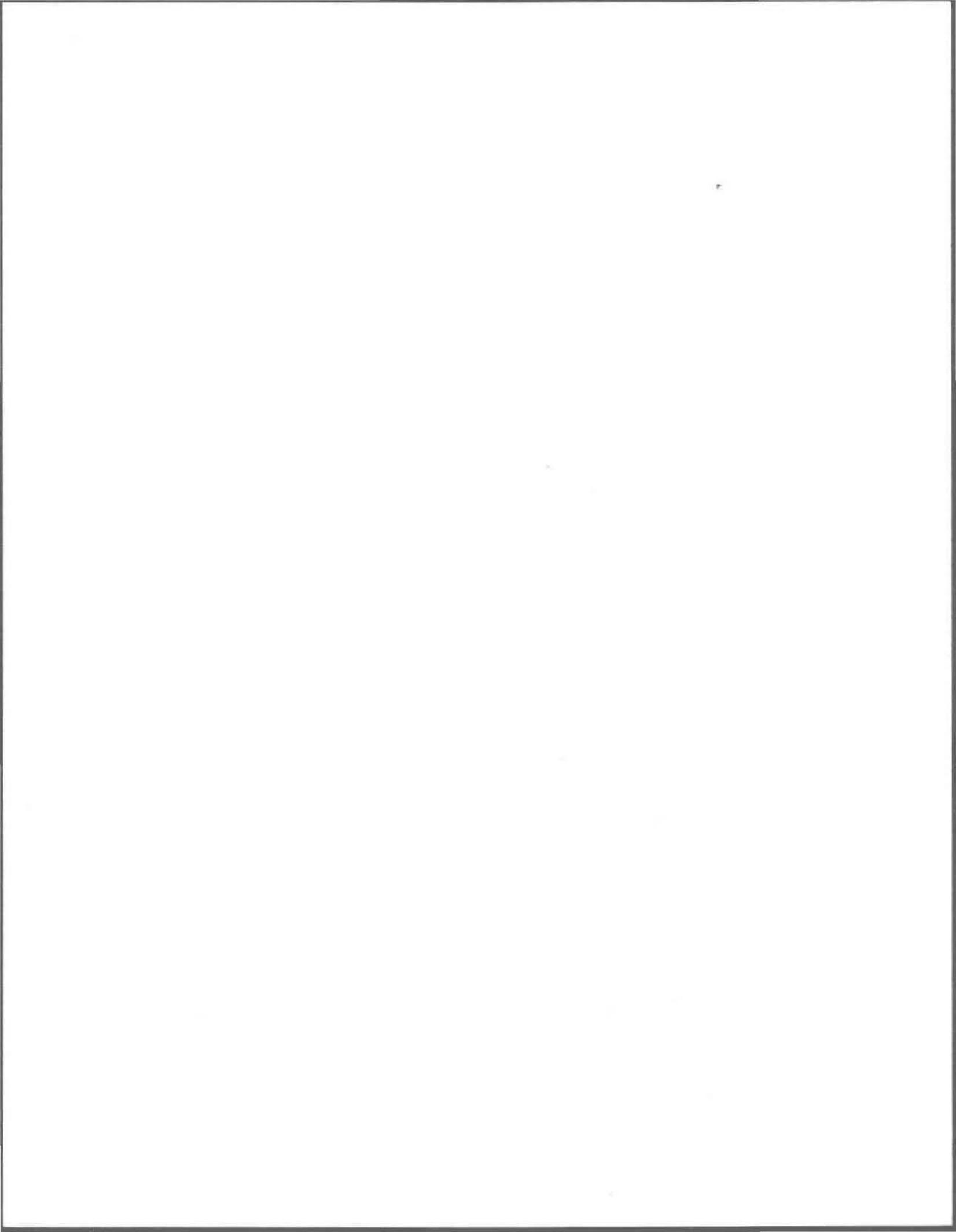
	<u>Page</u>
TABLEAU A.1	Concentration de fer extrait en variant la concentration de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 77
TABLEAU A.2	Concentration cumulative (10^{-5} mole/L) de base ajoutée pour rétablir le pH à 5,5 78
TABLEAU A.3	Activité spécifique du zinc ($^{65}\text{Zn}/\text{Zn}_T$) dans les différentes fractions après 36 et 72 jours de réaction 79
TABLEAU A.4	Mole de H^+ libéré par mole de zinc associé 80
TABLEAU A.5	Valeurs de $\log K_d$ des mélanges E5 et E15 après 36 et 72 jours de réaction 81
TABLEAU A.6	Valeurs de $\log K$ et $\log \Gamma$ calculées avec les équations (1.8) et (1.7) en utilisant diverses combinaisons des solutions d'extraction pour obtenir $\{\text{Fe}_T\}$ et (SOM) ... 82
TABLEAU A.7	Valeurs de $\log K_d$ ($K_d = (\text{SOM})/(\text{M})$) et de $\log (\text{SOM})$ obtenues à partir du tableau 3.1 83

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
FIGURE 1.1 Cycle biogéochimique simplifié des métaux traces dans les lacs (adapté de Hart, 1982)	5
FIGURE 1.2 Schéma de la variation de la constante d'équilibre (K) avec la densité d'adsorption (Γ) (d'après les résultats de Benjamin et Leckie, 1981)	11
FIGURE 2.1 Localisation de la station d'échantillonnage de l'eau et du sédiment nécessaire pour les expériences d'adsorption	16
FIGURE 2.2 Variation de la quantité de fer extrait en fonction de la quantité d'hydrochlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) utilisée	26
FIGURE 3.1 Concentration cumulative de OH^- ajouté pour ramener le pH à 5,55	32
FIGURE 3.2 Concentrations de zinc associé aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajouté aux mélanges (E11 à E16)	35
FIGURE 3.3 Concentrations de zinc associé aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajouté aux mélanges (E6 à E10)	36

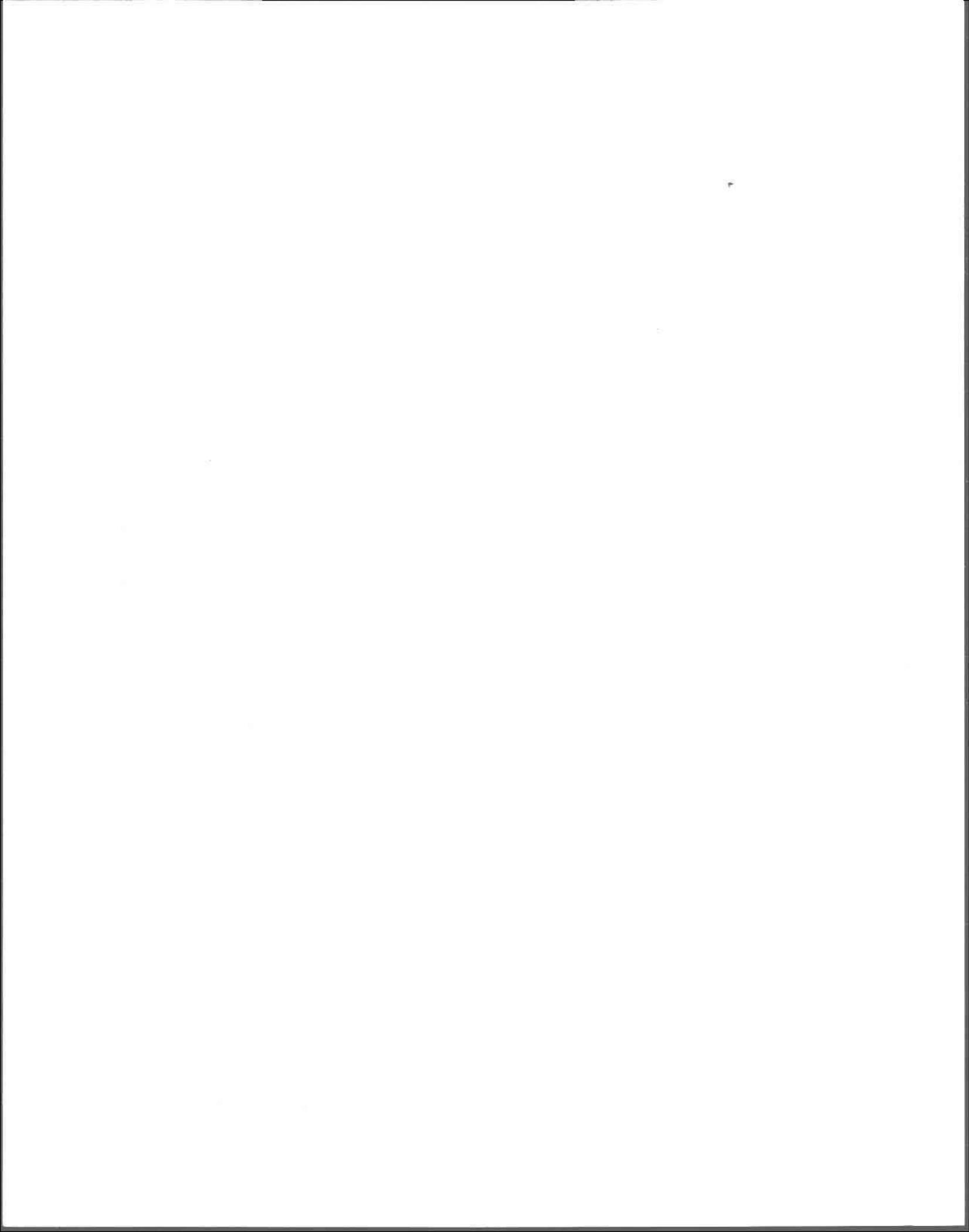
FIGURE 3.4	Concentrations de zinc associé aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajouté aux mélanges (E1 à E5)	37
FIGURE 3.5	Activité spécifique du zinc dans les fractions (F0, F1, F2, F3A, F3B, F4) du mélange réactionnel E5 (Zn_T ajouté = $7,06 \times 10^{-6}$ M), en fonction du temps	39
FIGURE 3.6	Activité spécifique du zinc dans les fractions (F0, F1, F2, F3A, F3B, F4) du mélange réactionnel E15 (Zn_T ajouté = $5,51 \times 10^{-3}$ M), en fonction du temps	40
FIGURE 4.1	Concentrations de H^+ libéré lors de l'adsorption du Zn^{2+} par le sédiment du lac Tantaré	44
FIGURE 4.2	Coefficient de distribution (K_d) du ^{65}Zn en fonction du temps, pour les mélanges réactionnels E5 (Zn_T ajouté = $7,06 \times 10^{-6}$ M) et E15 (Zn_T ajouté = $5,51 \times 10^{-3}$ M)	49
FIGURE 4.3	Constantes d'équilibre d'adsorption du zinc en fonction de la densité d'adsorption du zinc: comparaison des résultats obtenus pour le sédiment du lac Tantaré ($K = [Zn(F3B)]/[Fe(F3B)] \cdot [Zn]$) avec ceux obtenus dans des milieux bien définis	52
FIGURE 4.4	Constantes d'équilibre d'adsorption du zinc par le sédiment du lac Tantaré en fonction de la densité d'adsorption du zinc: comparaison des valeurs obtenues en se servant de différentes bases de calcul de Γ	54

FIGURE 4.5 Coefficients de distribution K_d du Zn en fonction des concentrations de zinc associé au sédiment; comparaison des résultats obtenus pour le lac Tantaré (sédiment lacustre: pH = 5,55) avec ceux obtenus pour un sédiment marin (pH = 7,55) 58



CHAPITRE 1

INTRODUCTION



1. INTRODUCTION

1.1 Problématique

Depuis quelques décennies l'activité humaine a conduit à une augmentation de la mise en circulation des métaux traces dans l'environnement (Garrels et al., 1975). Particulièrement pour le zinc, Nriagu (1979) estime, à l'échelle mondiale, un apport anthropique annuel dans l'environnement aquatique 7,4 fois supérieur à celui des sources naturelles; Lantzy et Mackenzie (1979) arrivent à des conclusions semblables. Förstner et Wittmann (1981) ont rapporté une augmentation du flux de plusieurs éléments traces des sources atmosphériques et terrestres vers l'environnement aquatique. Cette contamination des eaux de surface crée un danger potentiel pour les eaux de consommation et peut aller jusqu'à entraîner une accumulation nette de différents métaux dans la chaîne alimentaire. Selon Luoma (1983) cette contamination par les métaux traces amènerait des effets toxiques pour certains organismes aquatiques.

Les métaux rejetés dans l'environnement aquatique sont soumis à des réactions faisant intervenir l'interface solide-liquide. Une partie importante des métaux traces se retrouve associée au sédiment de fond, ce dernier agissant comme "réservoir". Si on veut prédire les impacts conséquents à des changements de conditions environnementales (ex.: acidification des eaux, rejets miniers, etc...) il est essentiel de comprendre les processus et de connaître les facteurs qui régissent la distribution des métaux traces entre l'eau et les différentes phases du sédiment.

Jusqu'à maintenant une hypothèse souvent retenue par les scientifiques suggère que des réactions d'adsorption contrôlent la distribution des métaux traces entre l'eau ambiante oxygène (interstitielle; surnageante) et quelques phases importantes du sédiment oxygène (Krauskopf, 1956; Oakley et al., 1981; Luoma et Davis, 1983). Parmi ces phases, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse sont des candidats très souvent cités (ex.: Jenne, 1968; 1977). Par ailleurs, seuls quelques chercheurs (Lion et al., 1982; Balistrieri et

Murray, 1983; 1984) ont tenté de vérifier cette hypothèse d'adsorption en utilisant des sédiments naturels. Il reste donc beaucoup à faire dans cette voie et notre travail s'inscrit à titre de contribution à l'étude de la répartition des métaux traces entre l'eau et les phases du sédiment oxique.

1.2 Mécanismes responsables de la distribution des métaux traces dans le milieu lacustre

Les flux prédominants des métaux traces dans les lacs sont schématisés d'une façon simplifiée à la figure 1.1. On y distingue trois réservoirs des métaux traces:

- 1) les espèces dissoutes, lesquelles regroupent les ions métalliques libres (M^{Z+}) et les complexes aqueux organiques et inorganiques;
- 2) les espèces particulières en suspension, lesquelles comprennent des particules biotiques (phytoplancton et bactéries) et abiotiques (matière organique et inorganique);
- 3) les sédiments de fond, composés d'une zone oxique qui correspond, lorsque présente, aux premiers millimètres ou centimètres de la phase solide à l'interface eau/sédiment et d'une zone anoxique.

Seuls quelques chercheurs ont tenté de quantifier ces flux (Hesslein et al., 1980; Carignan et Tessier, 1985; Sundby et Silverberg, 1985).

La répartition des métaux traces entre ces compartiments pourrait être contrôlée par des processus d'adsorption, de précipitation, de co-précipitation ou de prise en charge par certains organismes vivants (Hart, 1982). Pour vérifier si le processus de précipitation peut expliquer l'accumulation des métaux traces dans les sédiments, on peut effectuer des calculs thermodynamiques de saturation. Ces calculs thermodynamiques, effectués pour les eaux interstitielles de sédiments oxiques, présentent souvent une insaturation par rapport aux phases solides connues des métaux traces (incluant le

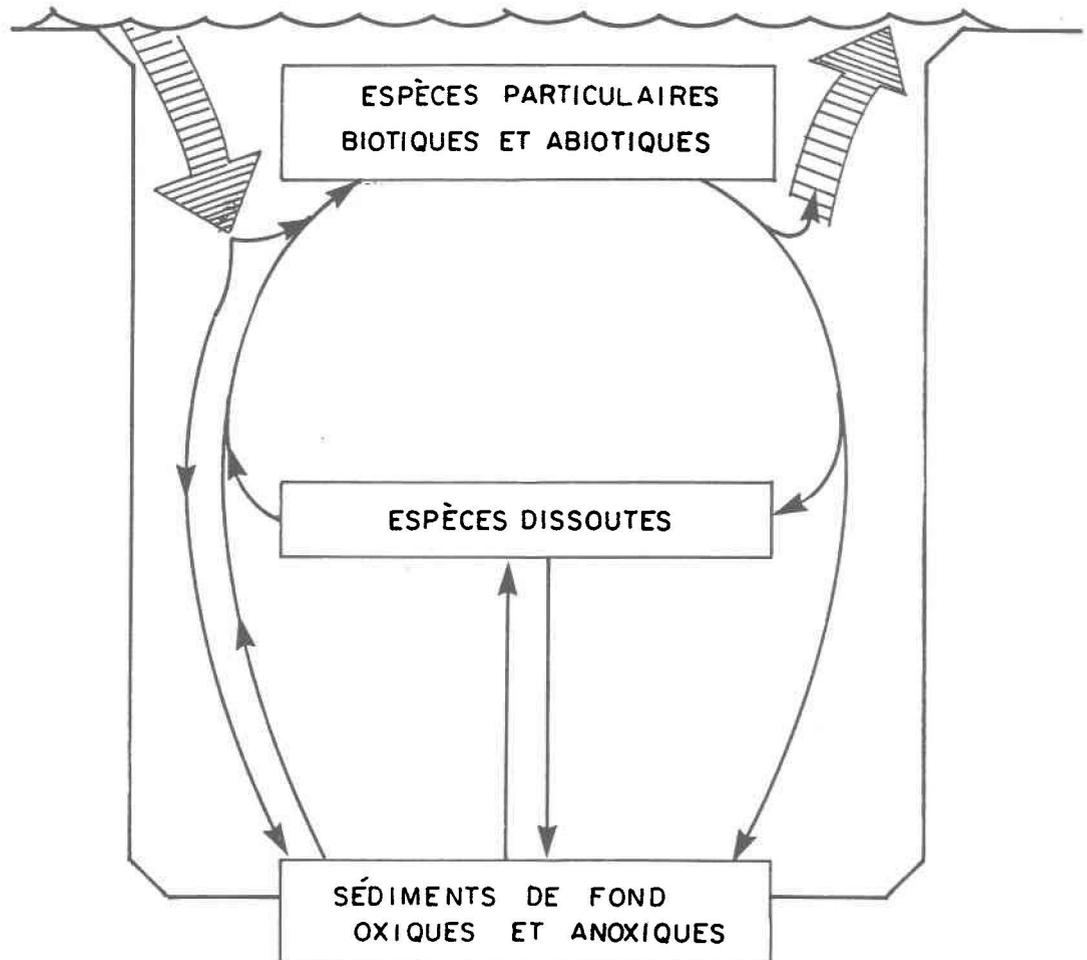


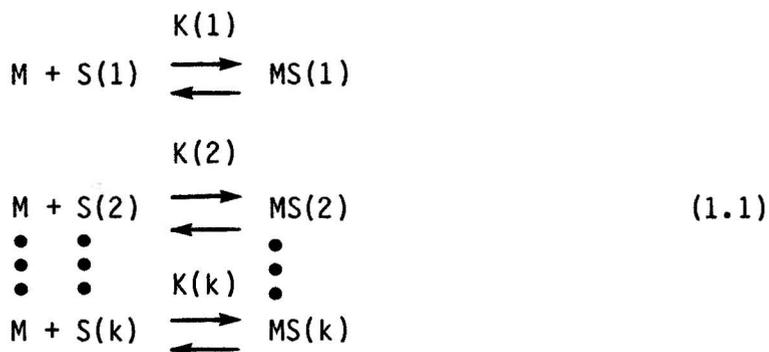
FIGURE 1.1 Cycle biogéochimique simplifié des métaux traces dans les lacs (adapté de Hart, 1982).

zinc) sauf pour le fer (Tessier et al., 1985) qui semble être contrôlé par des oxyhydroxydes de fer (goethite, magnétite, hématite). Les eaux interstitielles des sédiments oxiques ont un temps de contact beaucoup plus long avec les phases solides du sédiment que les eaux surnageantes; les métaux traces qui y sont présents sont donc plus aptes à atteindre un état d'équilibre avec les phases solides du sédiment que ceux présents dans l'eau surnageante.

Puisque l'équilibre de solubilité avec les phases solides pures ne semble pas expliquer les concentrations des métaux traces dans les eaux naturelles, sous condition oxique, l'adsorption par les surfaces solides a été suggérée comme un mécanisme important du contrôle de la concentration de certains métaux traces dans ces conditions (Krauskopf, 1956; Schindler, 1967).

1.3 Modèle de répartition

Les sédiments oxiques sont des mélanges complexes de plusieurs phases solides pouvant inclure des argiles, de la matière organique et des carbonates aussi bien que des oxyhydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium et de silicium et d'autres minéraux. Ces phases géochimiques du sédiment oxique sont des substrats potentiels pour l'adsorption. Pour prédire la répartition de métaux traces dans les sédiments aquatiques, Oakley et al. (1981) ont proposé un modèle d'adsorption qui prend en compte cette complexité. D'après ce modèle, l'adsorption d'un métal trace M par les différents substrats peut-être caractérisée d'une manière simplifiée par:



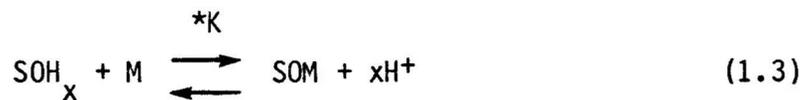
avec
$$K(k) = \frac{[MS(k)]}{[S(k)] [M]} \quad (1.2)$$

où $K(k)$ représente la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption et $[M]$, $[S(k)]$ et $[MS(k)]$ représentent respectivement la concentration de l'ion libre, le nombre de sites libres pour la phase géochimique "k" et la concentration du métal trace associé au substrat "k". Jenne (1968; 1977) a mis en lumière les rôles de premier ordre joués par les oxydes et la matière organique comme substrats pour contrôler la concentration des métaux dans les eaux naturelles. Par ailleurs, des études empiriques, faisant appel à des techniques d'extraction chimique des sédiments, confirment l'importance des oxyhydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique comme "réservoirs" des métaux traces (Tessier et al., 1980; Luoma et Bryan, 1981; Lion et al., 1982; Rapin et al., 1983; Hickey et Kittrich, 1984). Mathématiquement, le modèle de Oakley et al. (1981) est similaire à ceux utilisés pour calculer la distribution d'un métal trace dissous parmi un mélange de ligands. Pour être utilisable, un tel type de modèle nécessite comme données initiales les valeurs de $K(k)$ et $[S(k)]$. Des valeurs de $K(k)$ peuvent être obtenues des nombreuses expériences d'adsorption effectuées dans des milieux bien définis, c'est-à-dire en utilisant un seul substrat (oxyhydroxydes de fer, de manganèse, acides humiques, argiles) pour l'adsorption d'un seul métal dans un milieu où on effectue un contrôle strict des paramètres comme la force ionique, la température et les concentrations de ligands (James et Healy, 1972; Tewari et al., 1972; Brown, 1979; Kinniburgh et Jackson, 1981; Tipping et al., 1983; Davis, 1984). Les valeurs de $S(k)$ ont parfois été évaluées également dans ces études. Avant d'extrapoler ces valeurs, obtenues pour les milieux simples, à des milieux complexes comme les sédiments, il est nécessaire de démontrer qu'on est justifié de le faire. Par exemple, il serait souhaitable de mesurer des valeurs de $K(k)$ et $S(k)$ sur des sédiments naturels et de comparer ces valeurs à celles obtenues pour les milieux simples. Une telle comparaison des valeurs de $K(k)$ a été amorcée dans les travaux de Tessier et al. (1985).

1.4 Adsorption sur les oxydes métalliques

Dans le but de mieux comprendre le rôle potentiel des oxydes métalliques au niveau du contrôle des concentrations de métaux traces dans les eaux naturelles, plusieurs études en laboratoire ont été produites afin d'examiner les réactions d'adsorption sur ces substrats (ex.: Loganathan et Bureau, 1973; Murray, 1975; Schindler et al., 1976; Davis et Leckie, 1978; Swallow et al., 1980; Balistriero et Murray, 1982; Millward et Moore, 1982). Plusieurs modèles mathématiques ont été développés dans le but d'interpréter l'adsorption des ions métalliques sur des surfaces d'oxydes en milieux simples (Stumm et al., 1970; Davis et al., 1978). Toutefois, Benjamin et al. (1982) considèrent que l'extension de ces modèles à des systèmes plus complexes, tels les sédiments, est difficile à envisager pour l'instant.

L'adsorption d'un ion métallique "M" sur une surface d'oxyhydroxyde peut être décrite, d'une manière simplifiée, par la réaction suivante (Benjamin et Leckie, 1981; Balistriero et Murray, 1983):



où SOH_x et SOM représentent respectivement les sites de surface libres et ceux occupés par M et x est le nombre moyen d'ions H^+ libérés lorsqu'un M est adsorbé. Afin de simplifier les équations, les charges ont été omises. Comme il y a évidence que les surfaces d'oxyhydroxydes regroupent plusieurs types de sites couvrant un spectre d'énergies de liaisons, *K correspond à une constante d'équilibre globale (Benjamin et Leckie, 1981). On peut écrire selon l'équation (1.3):

$$*K = \frac{(\text{SOM}) [\text{H}^+]^x}{(\text{SOH}_x) [\text{M}]} \quad (1.4)$$

où les crochets représentent des concentrations en mole/L et les parenthèses, des concentrations en mole de sites/gramme de sédiment sec. À un pH donné, on peut définir *K comme une constante qui est fonction du pH:

$${}^*K = \frac{{}^*K}{[H^+]^x} = \frac{(SOM)}{(SOH_x) [M]} \quad (1.5)$$

Parmi l'ensemble des oxyhydroxydes naturels, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse sont ceux qui sont les plus susceptibles de lier les métaux, étant données leur abondance relative et leurs valeurs de constante d'équilibre d'adsorption. Dans ce travail, nous nous intéresserons particulièrement aux oxyhydroxydes de fer comme substrat d'adsorption des métaux traces, étant donnée leur abondance dans le sédiment étudié.

Le rapport du nombre de moles de sites d'oxyhydroxydes de fer occupés par l'ion M par gramme de solide sec, (SOM), sur le nombre de mole de substrat par gramme de solide sec, $\{Fe_T\}$, correspond à la densité d'adsorption Γ :

$$\Gamma = \frac{(SOM)}{\{Fe_T\}} \quad (1.6)$$

Si on accepte que la concentration totale des sites, $(SOH_x)_T$ est à peu près égale à la concentration des sites libres à l'équilibre, (SOH_x) , et que cette concentration est proportionnelle au nombre de moles d'adsorbant par gramme de solide sec, on peut écrire:

$$(SOH_x)_T \approx (SOH_x) \approx n \{Fe_T\} \quad (1.7)$$

où n représente le nombre de sites d'adsorption par molécule d'oxyhydroxyde de fer. La valeur de n devrait varier selon les caractéristiques de surface des oxyhydroxydes de fer.

Par substitution de (1.6) et (1.7) dans l'équation (1.5), on obtient:

$$K = {}^*K \cdot n = \frac{\Gamma}{[M]} = \frac{(SOM)}{[M] \{Fe_T\}} \quad (1.8)$$

K est une constante qu'on peut mesurer pratiquement.

On doit noter que les constantes *K , ${}^+K$ et K ne sont pas des constantes thermodynamiques et peuvent être influencées par différents facteurs, tels le pH, la concentration d'adsorbant, le type de métal adsorbé ou encore la densité d'adsorption. La variation de K avec ce dernier facteur nous intéresse particulièrement car une contamination en métal conduit à une augmentation de Γ .

1.5 Variation de K avec Γ

Benjamin et Leckie (1981) ont montré que pour l'adsorption d'un métal sur des oxyhydroxydes de fer amorphes, dans des milieux simples, la constante d'équilibre varie avec Γ de la façon schématisée à la figure 1.2. On y distingue aux faibles valeurs de $\log \Gamma$ un plateau où $\log K$ demeure invariable avec $\log \Gamma$ suivie d'une chute de $\log K$ aux plus fortes valeurs de $\log \Gamma$. La densité d'adsorption critique, ${}^*\Gamma$, correspond au début de la chute du $\log K$. Benjamin et Leckie (1981) expliquent cette chute de K par une saturation des sites d'adsorption de haute énergie lorsque la densité d'adsorption Γ augmente. La concentration des sites dont la liaison est très énergétique peut être extrêmement faible comparée à la concentration totale des sites de surface (Benjamin et Leckie, 1981).

1.6 Objectifs du travail

Dans ce travail, notre objectif spécifique est d'étudier le comportement de K en fonction d'une augmentation de Γ , d'évaluer ${}^*\Gamma$, et la répartition du métal à l'intérieur d'un sédiment lacustre riche en oxyhydroxydes de

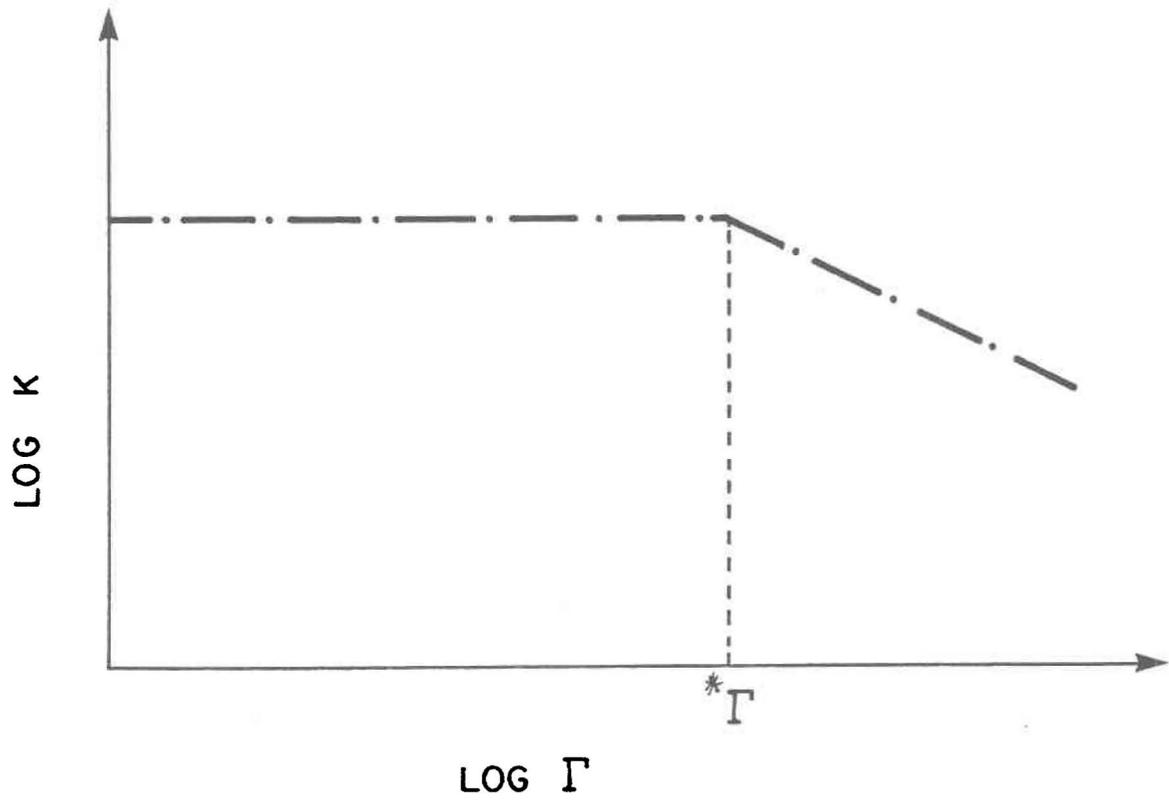
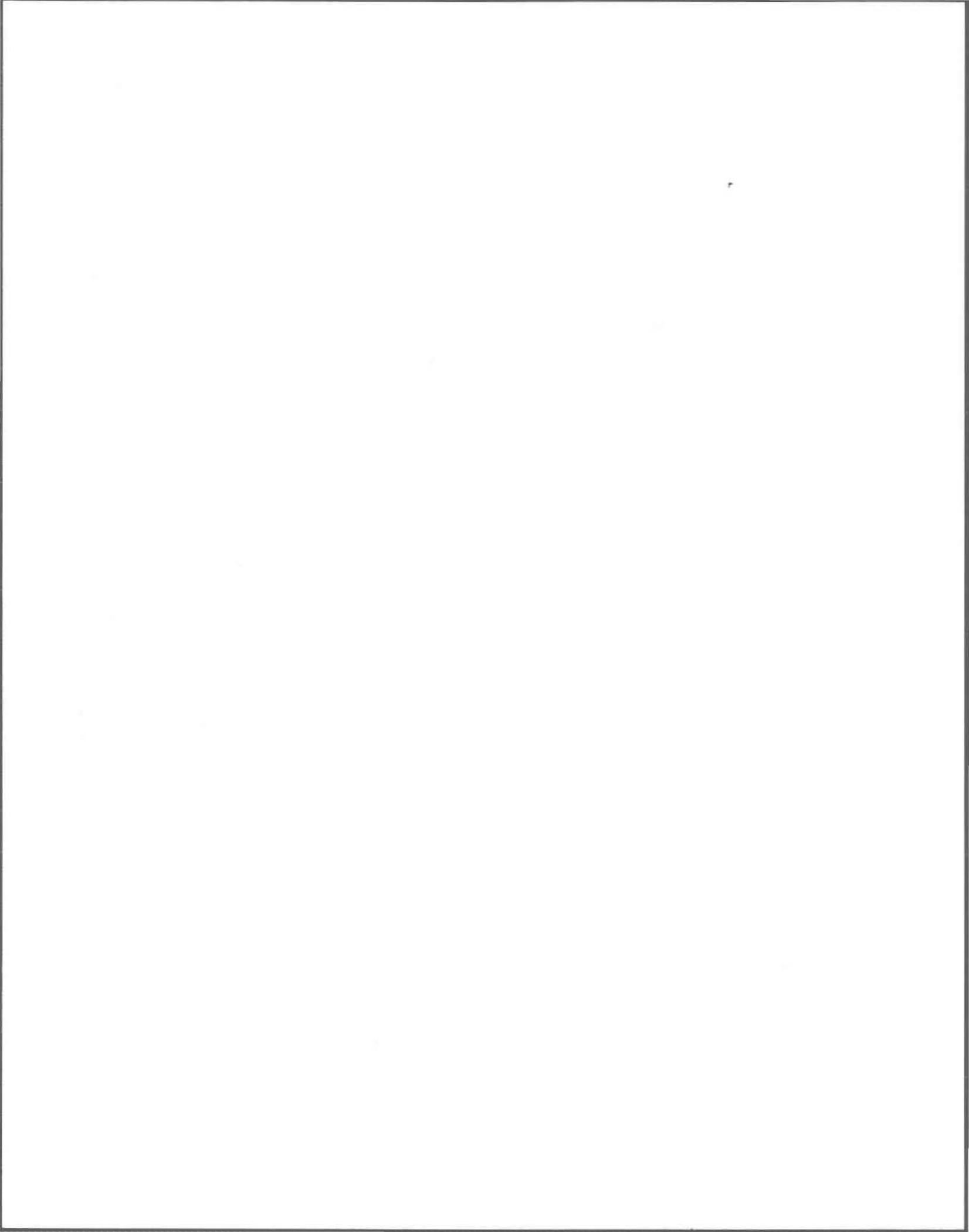


FIGURE 1.2 Schéma de la variation de la constante d'équilibre (K) avec la densité d'adsorption (Γ) (d'après les résultats de Benjamin et Leckie, 1981).

fer. À cette fin, on utilise un sédiment naturel très riche en fer pour effectuer des expériences en laboratoire. On compare ensuite l'adsorption obtenue sur ce type de sédiments à celle obtenue soit sur d'autres types de solides, soit sur des oxyhydroxydes de fer en milieux bien définis. Ce travail s'inscrit dans le cadre des études qui visent à évaluer l'importance que jouent, dans les eaux naturelles, les réactions d'adsorption dans la distribution de métaux traces entre l'eau et différentes phases solides des sédiments oxyques.

CHAPITRE 2
PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL



2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 Échantillonnage

Le sédiment et l'eau nécessaires pour les expériences ont été prélevés dans le lac Tantaré en janvier 1985. Ce lac a été choisi parce que dans une zone bien définie (voir figure 2.1), on y retrouve des sédiments très riches en fer, lequel est présent surtout sous formes de granules de quelques millimètres de diamètre. D'autres raisons qui ont motivé son choix sont sa proximité, puisqu'il est situé à environ 40 kilomètres au nord de Québec, dans la réserve écologique de Tantaré (47°09'03"; 71°32'44"). De plus le lac Tantaré montre des symptômes classiques d'un lac en voie d'acidification (transparence élevée; peu de phytoplancton; présence d'algues benthiques). Le pH de l'épilimnion varie entre 5,1 et 5,5 en été (Campbell et al., 1982).

La première phase de l'échantillonnage a consisté à prélever par étape, 40 litres d'eau du lac à une profondeur approximative de 9 mètres, à l'aide d'une bouteille Van-Dorn. Par la suite, une benne Ekman (50 cm x 50 cm x 50 cm) a été utilisée pour prélever le sédiment à une profondeur d'environ 10 mètres. Avec une cuillère de polyéthylène, le premier centimètre de sédiment, contenant beaucoup de granules, a été récupéré dans un contenant de polypropylène, auquel a été ajouté "in situ" suffisamment d'eau du lac pour obtenir un sédiment dilué par un facteur d'environ 10.

Peu de temps après l'échantillonnage (moins de 24 heures), le sédiment dilué a été passé au travers d'un tamis de nylon dont les mailles ont 1 mm de côté. Les gros débris de matière organique restant sur le tamis ont été retirés, alors que les nodules d'oxydes de fer supérieurs en dimension aux mailles du tamis, ont été récupérés, broyés et rajoutés au sédiment qui se présentait alors sous forme d'une boue de particules de diamètre inférieur à 1 mm. Le sédiment expérimental ainsi constitué a été agité de façon continue en présence d'air introduit par barbottage afin de lui conserver ses caractéristiques oxygènes. Cette agitation en présence d'air s'avérait nécessaire pour éviter le développement de conditions anoxiques. On a

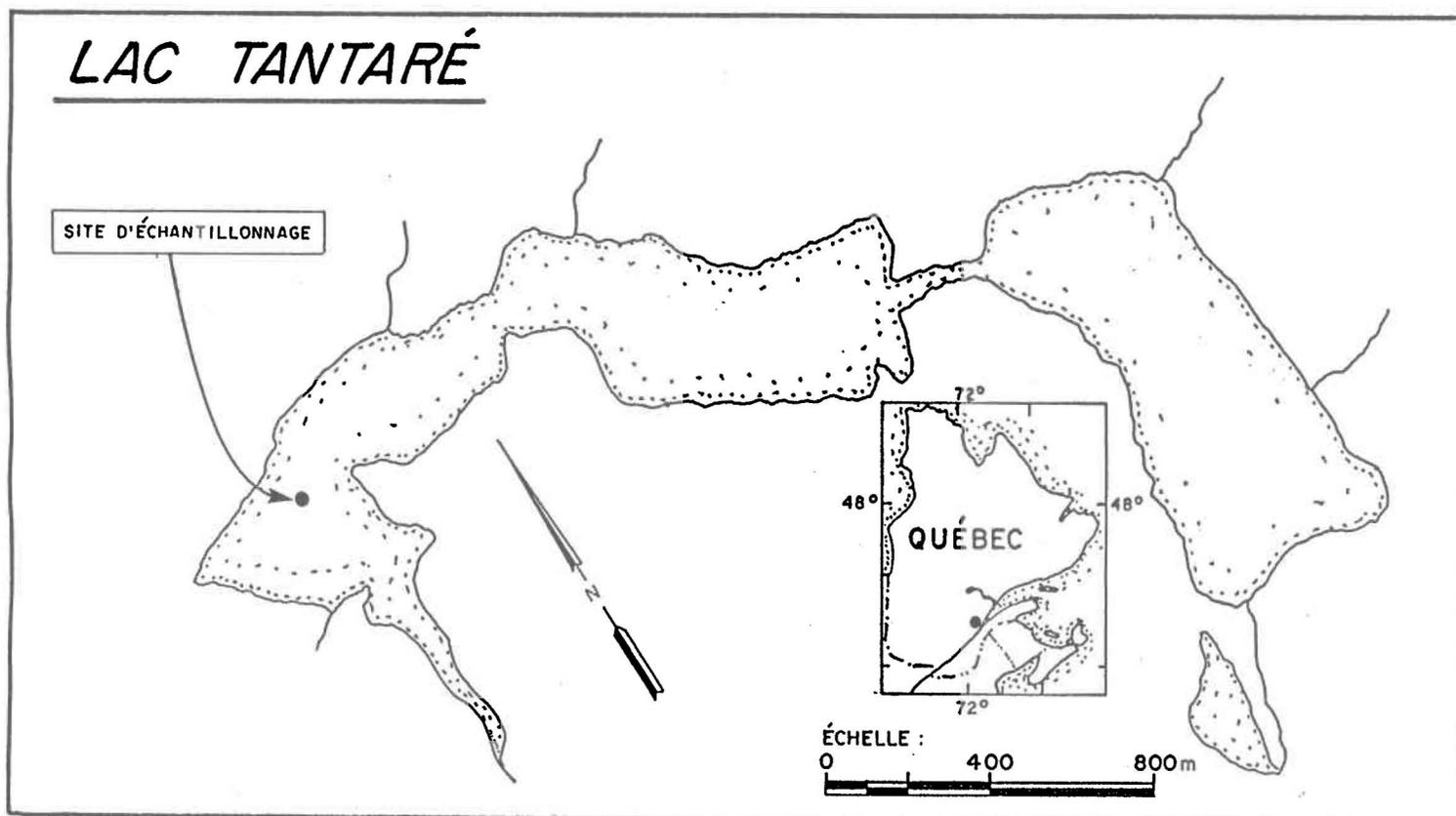


FIGURE 2.1 Localisation de la station d'échantillonnage de l'eau et du sédiment nécessaire pour les expériences d'adsorption.

mesuré, en effet, avec une électrode à O_2 (Oxymètre YSI, modèle 58; électrode YSI 57-39) une baisse rapide de l'oxygène dissous (~ 80% en quelques heures) lorsque l'agitation était arrêtée. La perte d'eau par évaporation, mesurée par pesée a été compensée par des ajouts d'eau déminéralisée.

2.2 Concentrations de fer et de zinc dans le sédiment

Une partie du sédiment expérimental a été centrifugée et séchée à l'étuve à 70 °C jusqu'à ce que le poids sec soit stable (~ 18 heures). L'échantillon de sédiment sec a ensuite été mis en solution à l'aide de la méthode de digestion décrite à la section 2.5. Les résultats de l'analyse du fer et du zinc faite par spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (Varian Techtron, modèle 575ABQ) sont présentés au tableau 2.1a. Une autre partie du sédiment expérimental a été soumise à la procédure d'extraction séquentielle (voir la section 2.5); les résultats sont présentés au tableau 2.1b. Ces résultats confirment la richesse en oxyhydroxydes de fer du sédiment prélevé et suggèrent que ces oxyhydroxydes de fer constituent un piège important pour le zinc. Une analyse de diffraction-X des granules montre la présence de lépidocrocite, de goethite et de matériel amorphe; en chauffant, cette matière solide se transforme en hématite.

2.3 Caractéristiques de l'eau du lac

Quelques caractéristiques principales de l'eau du lac Tantaré sont présentées dans le tableau 2.2. Le pH a été obtenu à l'aide d'un pH-mètre (Radiometer/Copenhagen pH Meter 26; électrode combinée Fisher No 13-639-90). Les concentrations d'anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) ont été mesurées par chromatographie ionique (Dionex Auto Ion-12; colonne P/N 030985) dans un échantillon d'eau du lac non acidifié. Les concentrations de cations (Zn^{2+} , $Fe^{2+}/^{3+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Ba^{2+}) ont été obtenues par spectrométrie d'émission à plasma (Jarrell-Ash ICAP 9000) dans un échantillon d'eau du lac filtré (Nuclepore 0,45 μm) et acidifié (0,5% (v/v) HCl).

Des calculs thermodynamiques effectués avec le modèle d'équilibre chimique WATEQ2 (Ball et al., 1980) indiquent que le zinc dans l'eau du lac

TABLEAU 2.1 a) Concentration du fer et du zinc dans le sédiment du lac Tantaré.

	Mole/g (poids sec)	% poids
Fe	$3,50 \times 10^{-3}$	22,9
Zn	$2,28 \times 10^{-6}$	0,0015

b) Répartition du fer et du zinc dans le sédiment du lac Tantaré.

Fraction	Fe (%)	Zn (%)
F1	0,1	20,4
F2	0,7	10,6
F3A	0,3	6,3
F3B	87,5	40,4
F4	11,3	22,2

TABLEAU 2.2 Concentrations de cations et d'anions dans l'eau du lac Tantaré.

Espèces	Mole/L
Cl ⁻	1,18 x 10 ⁻⁵
NO ₃ ⁻	7,26 x 10 ⁻⁶
SO ₄ ⁼	3,80 x 10 ⁻⁵
Zn ⁺⁺	2,57 x 10 ⁻⁷
Fe ^{++/+++}	5,35 x 10 ⁻⁷
Mn ⁺⁺	2,82 x 10 ⁻⁷
Ca ⁺⁺	3,04 x 10 ⁻⁵
Mg ⁺⁺	1,24 x 10 ⁻⁵
Na ⁺	2,50 x 10 ⁻⁵
K ⁺	8,86 x 10 ⁻⁶
Al ⁺⁺⁺	2,73 x 10 ⁻⁶
Ba ⁺⁺	9,32 x 10 ⁻⁸
H ⁺	2,82 x 10 ⁻⁶

est définitivement insaturé par rapport aux phases solides sous lesquelles il peut précipiter. De plus on note une sursaturation de l'eau du lac par rapport à la goethite, à la magnétite et à l'hématite (tableau 2.3). Pour ces calculs, on a utilisé les données du tableau 2.2, en plus de considérer la valeur de $1,69 \times 10^{-5}$ M pour $[\text{HCO}_3^-]$; cette dernière valeur a été obtenue à partir de la concentration de carbone inorganique total évaluée à $1,75 \mu\text{M}$ par Carignan (communication personnelle) au même site à un pH de 5,2.

2.4 Procédures expérimentales

Dans le but de vérifier la variation de la constante d'équilibre d'adsorption avec la densité d'adsorption, les expériences ont été réalisées de la façon suivante. Des quantités données de sédiment expérimental du lac Tantaré ($\approx 7,5$ g de poids humide; équivalent en moyenne à $1,2869$ g de poids sec) étaient placées dans des bouteilles de polypropylène de 1 litre et on complétait les volumes à 750 mL avec de l'eau du lac contenant des quantités variables de zinc ajouté (entre 10^{-6} M et 10^{-2} M) sous forme de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Les concentrations exactes de sédiment et de zinc utilisées pour toutes les expériences sont données au tableau 2.4. Chacun des mélanges réactionnels était agité de façon continue et, périodiquement, le pH de chaque mélange réactionnel était réajusté à 5,55 (le pH original de l'eau du lac Tantaré) avec une solution de NaOH 0,1 M. Le volume ajouté était noté; ces ajouts ne modifiaient pas de façon significative les volumes réactionnels (au plus 0,08%). Il était nécessaire de procéder à ces ajouts sur une période de 25 jours avant que le pH se stabilise à 5,55, suggérant l'atteinte d'un état d'équilibre. Après une attente de 10 jours supplémentaires, les milieux réactionnels étaient centrifugés et filtrés (Nuclepore; $0,45 \mu\text{m}$) pour y mesurer les concentrations de zinc dissous dans les filtrats et la répartition du zinc dans différentes fractions du sédiment. Cette dernière mesure était effectuée en soumettant les sédiments à des attaques chimiques séquentielles décrites à la section 2.5.

Afin de vérifier si l'équilibre d'adsorption était réalisé dans les milieux réactionnels décrits ci-dessus, on a également mené l'expérience

TABLEAU 2.3 Indice de saturation ($SI = \log IAP/K_s$) de l'eau surnageante par rapport aux oxyhydroxydes de fer, tel que calculé avec WATEQ2.

Solide	$\log IAP/K_s$
Goethite	3,563
Magnétite	7,081
Hématite	12,034

IAP est le produit d'activité des ions.

K_s est le produit de solubilité du solide.

TABLEAU 2.4 Caractéristiques des mélanges* réactionnels utilisés pour les études d'adsorption.

Numéro de mélange réactionnel	Concentration de sédiment (g de poids sec/L)	Concentration de zinc ajouté au système (mole/L)
E1	1,71	—
E2	1,71	$1,37 \times 10^{-6}$
E3	1,71	$3,33 \times 10^{-6}$
E4	1,71	$5,15 \times 10^{-6}$
E5	1,71	$7,06 \times 10^{-6}$
E6	1,71	$1,43 \times 10^{-5}$
E7	1,71	$3,32 \times 10^{-5}$
E8	1,71	$4,99 \times 10^{-5}$
E9	1,71	$7,00 \times 10^{-5}$
E10	1,72	$2,37 \times 10^{-4}$
E11	1,72	$3,93 \times 10^{-4}$
E12	1,72	$8,02 \times 10^{-4}$
E13	1,72	$2,12 \times 10^{-3}$
E14	1,72	$3,95 \times 10^{-3}$
E15	1,72	$5,51 \times 10^{-3}$
E16	1,73	$1,45 \times 10^{-2}$

* Le volume d'eau utilisé était 750 mL sauf pour E5 et E15 ayant reçu en partie du ^{65}Zn pour lesquels on a utilisé 3 750 mL.

suivante: deux mélanges réactionnels (E5 et E15) recevaient initialement une partie de leur zinc ajouté sous forme radioactive ($^{65}\text{ZnCl}_2$). Ces deux mélanges ont été préparés, en respectant le même rapport sédiment/eau (voir tableau 2.4) mais en ajoutant des quantités de sédiment et d'eau 5 fois plus élevées. À $t = 36$ j (coïncidant avec l'arrêt des expériences précédentes) et à $t = 72$ j, des échantillons (300 mL) étaient prélevés, centrifugés et filtrés; les concentrations de zinc dans l'eau et dans les différentes fractions du sédiment étaient mesurées. L'activité spécifique du zinc dans chacune des fractions était utilisée afin d'évaluer si l'équilibre isotopique était atteint pour l'ensemble des fractions du sédiment.

2.5 Extractions séquentielles

Pour évaluer où se fixait le zinc ajouté dans les milieux réactionnels, on a soumis, à la fin des expériences, des aliquotes de sédiment ($\approx 1,8$ g de poids humide; équivalent en moyenne à $0,1868$ g de poids sec) à une procédure d'extractions séquentielles élaborée pour séparer le zinc en cinq fractions:

- (a) Zn(F1): zinc échangeable. L'échantillon de sédiment était mis en contact pendant 30 minutes avec 8 mL de MgCl_2 1 M à pH initial de 7,0;
- (b) Zn(F2): zinc lié aux carbonates ou spécifiquement adsorbé. Le résidu de l'étape (a) était mis en contact pendant 5 heures avec 8 mL NaOAc 1,0 M ajusté à pH = 5,0 avec HOAc;
- (c) Zn(F3A): zinc lié aux oxyhydroxydes de manganèse. Le résidu de l'étape (b) était mis en contact pendant 30 minutes, à la température de la pièce, avec 20 mL de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,01 M dans HNO_3 0,01 M;
- (d) Zn(F3B): zinc lié aux oxyhydroxydes de fer et aux oxyhydroxydes de manganèse résiduels. Le résidu de l'étape (c) était

mis en contact pendant 6 heures, à une température de 96 °C, avec 30 mL de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,1 M dans 25% (v/v) de HOAc;

- (e) Zn(F4): zinc lié à la matière organique et zinc résiduel. Le résidu de l'étape (d) était digéré en utilisant la méthode de digestion décrite au tableau 2.5.

Les étapes (a), (b), (d) et (e) de cette procédure ont été décrites par Tessier et al. (1979); l'étape (c), suggérée par Chao (1972) a été incluse pour distinguer entre les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. L'étape (d), décrite par Tessier et al. (1979) a été mise au point pour des sédiments comprenant des concentrations "normales" d'oxyhydroxydes de fer (i.e. ~ 2-3%). Un calcul simple a montré que pour un sédiment riche en fer, comme celui utilisé dans ce travail (22,9% de fer), les concentrations d'agent réducteur préconisées par Tessier et al. (1979) s'avéraient insuffisantes (20 mL de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,04 M) pour réduire tous les oxyhydroxydes de fer contenus dans 1 g de sédiment sec. On a donc effectué une série d'expériences d'extractions où on variait soit la quantité de sédiment à extraire, la concentration de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ou le volume de solution d'extraction. Les résultats présentés à la figure 2.2 nous ont amené à choisir les conditions actuelles (un maximum de 0,250 g de sédiment sec; 30 mL de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,1 M); les valeurs numériques des résultats sont données en annexe au tableau A.1. Mentionnons également que l'oxydation de la matière organique (avec H_2O_2 en milieu HNO_3) n'a pas été séparée de la dissolution de la matière cristalline étant donné que peu de zinc est habituellement libéré par oxydation de la matière organique (Tessier et al., 1980; 1982; 1985).

La procédure suivie avec chaque mélange réactionnel était donc la suivante. À la fin de l'expérience un volume du mélange réactionnel (300 mL) était centrifugé pendant 15 minutes à 10 825 g (SORVALL RC2-B). Un échantillon de la solution (~ 20 mL) était retiré à l'aide d'une seringue de polypropylène et polyéthylène (Fortuna) et filtré (Nuclepore 0,45 μm) à l'aide d'un système de filtration constitué de polycarbonate et de polyéthylène (Nuclepore). Le zinc mesuré dans le filtrat est désigné dans ce

TABLEAU 2.5 Digestion complète des sédiments.

- a) Chauffer une plaque à 350 °C pendant ½ heure avant le début de la digestion;
- b) Peser exactement, environ 250 mg de sédiment sec;
- c) Introduire l'échantillon dans un bécher de Teflon de 125 mL;
- d) Ajouter 15 mL de HNO₃ concentré, mettre le bécher sur la plaque et chauffer ½ heure sous reflux (avec un verre de montre);
- e) Baisser la température de la plaque à 200 °C et laisser refroidir le bécher pendant ½ heure avant d'enlever le verre de montre;
- f) Évaporer à sec le contenu du bécher à 200 °C (2-4 heures);
- g) Enlever le bécher de la plaque et chauffer à 350 °C pendant ½ heure;
- h) Ajouter 4 mL de HClO₄ 70%, remettre le bécher sur la plaque et chauffer pendant ½ heure avec le verre de montre en place;
- i) Baisser la température de la plaque à 200 °C et laisser refroidir le bécher pendant ½ heure avec le verre de montre en place;
- j) Enlever le verre de montre et laver en ajoutant 10 mL de HF concentré;
- k) Ajouter 20 mL de HCl 5% (v/v) et chauffer ½ heure à 200 °C;
- l) Transférer la solution dans un ballon jaugé de 50 mL;
- m) Si nécessaire, ajouter quelques cristaux de NH₂OH • HCl afin de faire disparaître le résidu d'oxyde de fer et de manganèse;
- n) Compléter le ballon avec HCl 5% lorsque la solution est refroidie.

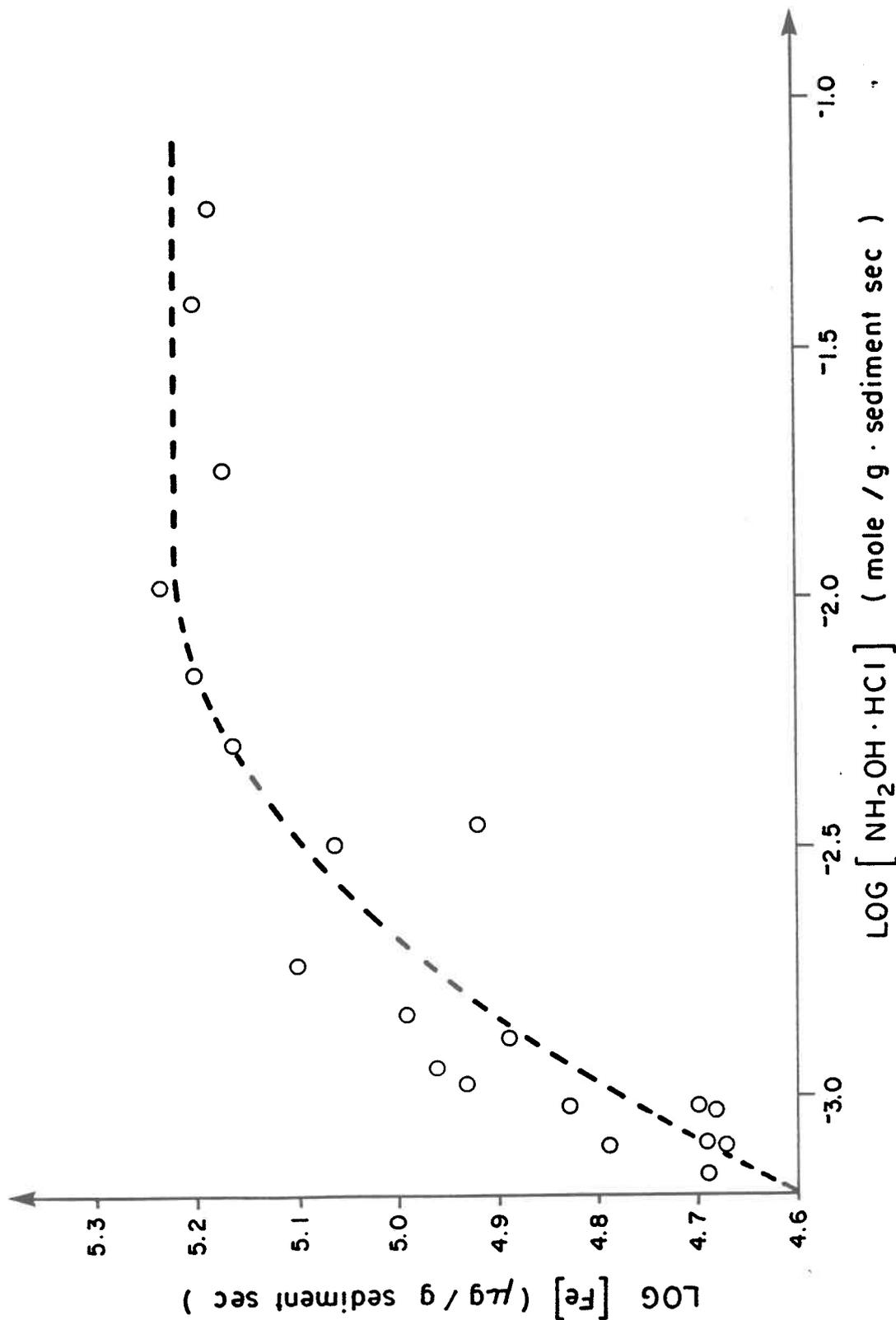


FIGURE 2.2 Variation de la quantité de fer extrait en fonction de la quantité d'hydrochlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) utilisée.

travail par Zn(F0). Une partie du culot (~ 200 mg de poids sec) était soumise à l'extraction séquentielle décrite ci-dessus. Mentionnons que chaque extraction était effectuée dans des tubes à centrifugation de polypropylène (50 mL); après chaque extraction, la séparation était effectuée par centrifugation (SORVALL, modèle RC2-B) à 12 062 g pendant 15 minutes. Le surnageant était décanté et analysé pour le zinc et le fer, alors que le résidu était lavé avec de l'eau déminéralisée (8 mL); après centrifugation, ce second surnageant était conservé et analysé pour corriger pour la contamination en métaux introduite dans l'extraction suivante.

Mentionnons finalement que les résultats obtenus avec des procédures d'extractions séquentielles, semblables à celle décrite ci-dessus, sont influencés par des facteurs comme le choix des réactifs utilisés pour les diverses extractions, la séquence des extractions, le temps d'extraction, le rapport extractant/sédiment et par des problèmes analytiques inhérents, comme une sélectivité incomplète ou une réadsorption des métaux extraits (Guy et al., 1978; Rendell et al., 1980). Il s'ensuit donc que la distribution du zinc entre les diverses fractions ne reflète pas nécessairement l'association avec des phases discrètes, mais devrait plutôt être considérée comme définie opérationnellement par les méthodes d'extractions. Pour refléter ce manque de sélectivité, les cinq fractions sont désignées Zn(F1) ... Zn(F4) (il en est de même pour le fer) plutôt que par référence à des phases géochimiques précises.

2.6 Dosage des métaux

Les concentrations de métaux traces dans l'eau (F0) et dans les extraits de sédiment (F1 à F4) ont été mesurées par spectrométrie d'adsorption atomique avec ou sans flamme (Varian Techtron, modèle 575 ABQ; Varian Techtron, modèle 1275, GTA-95). Les concentrations ont été déterminées par comparaison avec les courbes de calibration préparées avec les composantes des solutions d'extraction.

Dans les cas où le radioisotope ^{65}Zn a été utilisé, les concentrations de ^{65}Zn étaient déterminées avec un spectrophotomètre gamma, à cristal de

NaI (T1) (Compugamma, modèle 1282). Afin d'éviter d'effectuer des corrections pour tenir compte de la demie-vie du zinc (245 jours), l'ensemble des échantillons a été analysé à la fin des expériences à l'intérieur d'une période de 5 jours conduisant à une erreur inférieure à 0,4%.

2.7 Réactifs et verrerie

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions d'extraction étaient tous conformes aux critères de "l'American Chemical Society", ou supérieurs dans le cas des acides ou des bases. L'eau déminéralisée nécessaire à la préparation des solutions ou à différents autres usages (lavage, trempage, ...) a été obtenue à l'aide d'un système Millipore (Milli-Q3RO/Milli-Q2).

Tout le matériel en contact avec l'eau ou les sédiments a été nettoyé de la façon suivante:

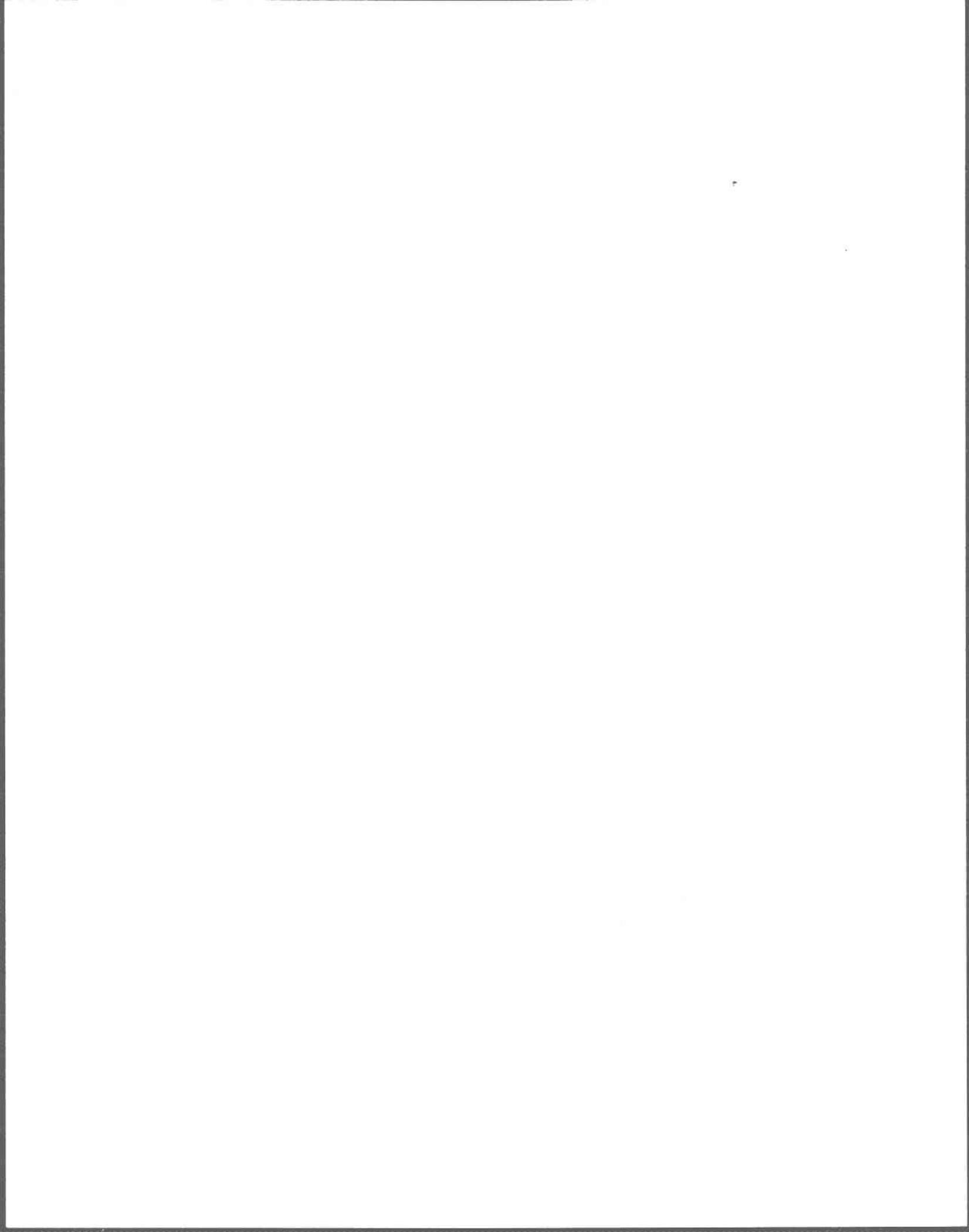
- trempage dans HNO_3 15% pendant 24 heures;
- trempage dans H_2O déminéralisée et/ou;
- rinçages successifs avec H_2O déminéralisée jusqu'à atteindre un pH supérieur à 6;
- séchage sous hotte à flux laminaire avec filtre (H.E.P.A.).

La plupart des contenants et des bouteilles de rangement de solutions utilisés étaient en polyéthylène ou en polypropylène, aucune pièce de verre ou de caoutchouc n'a été en contact avec l'eau ou les sédiments.

Des gants à usage unique en polyéthylène étaient utilisés pour les manipulations. On a vérifié que les manipulations, l'utilisation du matériel et des réactifs ou le contact prolongé (48 jours) des solutions dans leur contenant, n'entraînaient pas de contaminations importantes en zinc du moins pour la gamme des concentrations de zinc utilisées.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS



3. RÉSULTATS

3.1 Concentrations de base ajoutée

La concentration cumulative de OH^- qu'on a dû ajouter pour ramener à 5,55 le pH des milieux réactionnels est présentée à la figure 3.1 pour chacun des mélanges réactionnels; les valeurs numériques sont données au tableau A.2 (en annexe). Pour les mélanges réactionnels où l'ajout de zinc était faible (E2-E4), la variation de pH était non détectable; ces concentrations de zinc total sont près de celle du milieu naturel. En ce qui concerne les mélanges réactionnels où l'ajout de zinc était plus élevé (E5-E16), le pH ne se stabilisait qu'après une période pouvant aller jusqu'à environ 25 jours. Tous les mélanges réactionnels se sont comportés de la même façon, c'est-à-dire qu'ils nécessitaient une concentration de OH^- proportionnelle à l'ajout du zinc initial. On note toutefois une exception pour le mélange E15 (OH^- ajouté = $44,1 \times 10^{-5}$ mole/L) où la concentration de OH^- ajoutée est inférieure à celle du mélange E14 (OH^- ajouté = $51,3 \times 10^{-5}$ mole/L). Ceci pourrait s'expliquer par le faible écart dans les concentrations de zinc total ajouté (tableau 2.4) combiné aux erreurs qui se glissent d'un mélange réactionnel à l'autre (concentration de sédiment, composition du sédiment, ajout de la base, etc...).

3.2 Répartition du zinc après 36 jours de réaction

Les concentrations de zinc et de fer dans l'eau surnageante ($[\text{M}(\text{F}0)]$) et dans différentes fractions des sédiments des mélanges réactionnels ($[\text{M}(\text{F}1)]$ à $[\text{M}(\text{F}4)]$), après un temps de réaction de 36 jours sont données dans le tableau 3.1. Les données concernant les fractions F1 à F4 qui apparaissent dans ce tableau sont exprimées en termes de poids sec de sédiment; le poids sec n'a cependant pas été mesuré directement. On a plutôt mesuré, dans chaque fraction, la concentration de fer et on s'est servi de la concentration totale de fer ($\sum \text{Fe}(\text{F}_i)$) pour exprimer en poids sec le sédiment utilisé pour les expériences, sachant qu'il contenait au départ 22,9% de fer (tableau 2.1). Les données ont aussi été corrigées pour tenir compte

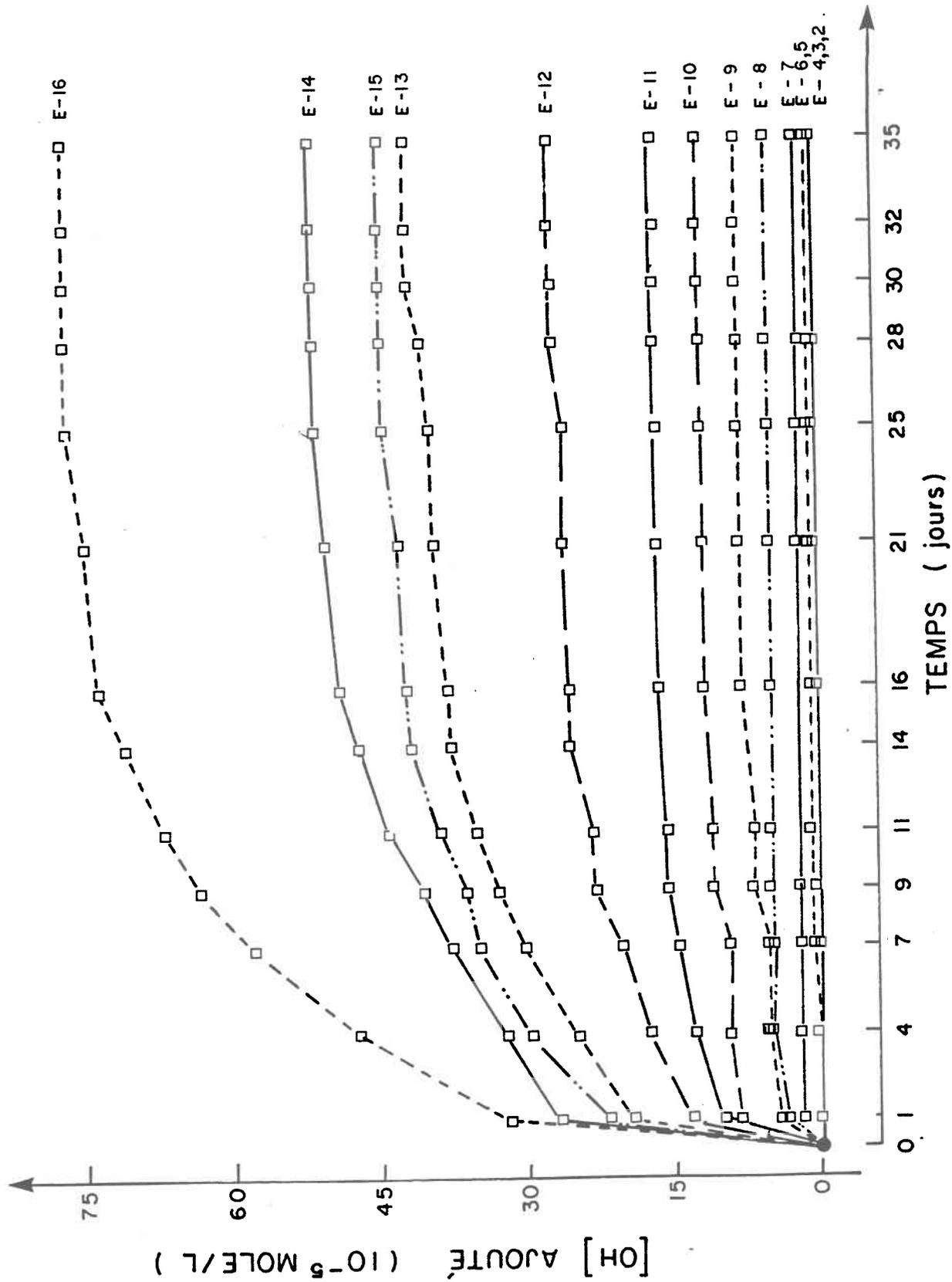


FIGURE 3.1 Concentration cumulative de OH^- ajouté pour ramener le pH à 5,55.

TABLEAU 3.1 Concentrations de zinc et de fer dans l'eau surnageante et dans différentes fractions des sédiments des mélanges réactionnels après un temps de réaction de 36 jours (F0: mole/L; F1 à F4: mole/g).

	F0		F1		F2		F3A		F3B		F4	
	Zn	Fe										
E1	3,49 x 10 ⁻⁷	4,12 x 10 ⁻⁷	4,65 x 10 ⁻⁷	3,90 x 10 ⁻⁶	2,42 x 10 ⁻⁷	2,93 x 10 ⁻⁵	1,42 x 10 ⁻⁷	1,40 x 10 ⁻⁵	9,19 x 10 ⁻⁷	3,59 x 10 ⁻³	5,05 x 10 ⁻⁷	4,63 x 10 ⁻⁴
E2	4,30 x 10 ⁻⁷	4,12 x 10 ⁻⁷	8,15 x 10 ⁻⁷	2,40 x 10 ⁻⁶	3,84 x 10 ⁻⁷	2,95 x 10 ⁻⁵	1,56 x 10 ⁻⁷	1,05 x 10 ⁻⁵	1,10 x 10 ⁻⁶	3,54 x 10 ⁻³	5,71 x 10 ⁻⁷	5,24 x 10 ⁻⁴
E3	7,50 x 10 ⁻⁷	4,12 x 10 ⁻⁷	1,37 x 10 ⁻⁶	6,33 x 10 ⁻⁶	5,80 x 10 ⁻⁷	2,91 x 10 ⁻⁵	2,25 x 10 ⁻⁷	1,70 x 10 ⁻⁵	1,19 x 10 ⁻⁶	3,81 x 10 ⁻³	6,18 x 10 ⁻⁷	2,67 x 10 ⁻⁴
E4	1,05 x 10 ⁻⁶	4,66 x 10 ⁻⁷	2,08 x 10 ⁻⁶	1,22 x 10 ⁻⁵	7,43 x 10 ⁻⁷	3,75 x 10 ⁻⁵	3,87 x 10 ⁻⁷	1,84 x 10 ⁻⁵	1,16 x 10 ⁻⁶	3,80 x 10 ⁻³	5,05 x 10 ⁻⁷	2,49 x 10 ⁻⁴
E5	2,06 x 10 ⁻⁶	4,48 x 10 ⁻⁷	2,22 x 10 ⁻⁶	2,46 x 10 ⁻⁶	7,48 x 10 ⁻⁷	2,67 x 10 ⁻⁵	3,59 x 10 ⁻⁷	9,81 x 10 ⁻⁶	1,54 x 10 ⁻⁶	3,58 x 10 ⁻³	5,32 x 10 ⁻⁷	4,86 x 10 ⁻⁴
E6	3,34 x 10 ⁻⁶	4,30 x 10 ⁻⁷	4,01 x 10 ⁻⁶	2,85 x 10 ⁻⁶	1,54 x 10 ⁻⁶	3,11 x 10 ⁻⁵	7,31 x 10 ⁻⁷	1,23 x 10 ⁻⁵	1,95 x 10 ⁻⁶	3,63 x 10 ⁻³	6,62 x 10 ⁻⁷	4,33 x 10 ⁻⁴
E7	7,40 x 10 ⁻⁶	4,30 x 10 ⁻⁷	1,11 x 10 ⁻⁵	5,03 x 10 ⁻⁶	2,75 x 10 ⁻⁶	3,41 x 10 ⁻⁵	1,11 x 10 ⁻⁶	1,98 x 10 ⁻⁵	2,07 x 10 ⁻⁶	3,86 x 10 ⁻³	5,23 x 10 ⁻⁷	1,99 x 10 ⁻⁴
E8	1,38 x 10 ⁻⁵	4,12 x 10 ⁻⁷	1,58 x 10 ⁻⁵	2,08 x 10 ⁻⁶	2,34 x 10 ⁻⁶	3,10 x 10 ⁻⁵	1,31 x 10 ⁻⁶	1,18 x 10 ⁻⁵	3,54 x 10 ⁻⁶	3,59 x 10 ⁻³	6,07 x 10 ⁻⁷	5,79 x 10 ⁻⁴
E9	1,99 x 10 ⁻⁵	2,86 x 10 ⁻⁷	1,96 x 10 ⁻⁵	5,98 x 10 ⁻⁶	6,92 x 10 ⁻⁶	3,74 x 10 ⁻⁵	1,90 x 10 ⁻⁶	1,83 x 10 ⁻⁵	2,86 x 10 ⁻⁶	3,81 x 10 ⁻³	4,91 x 10 ⁻⁷	2,27 x 10 ⁻⁴
E10	1,07 x 10 ⁻⁴	2,86 x 10 ⁻⁷	5,50 x 10 ⁻⁵	5,20 x 10 ⁻⁶	1,22 x 10 ⁻⁵	3,92 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁶	1,62 x 10 ⁻⁵	5,06 x 10 ⁻⁶	3,78 x 10 ⁻³	6,27 x 10 ⁻⁷	2,72 x 10 ⁻⁴
E11	2,14 x 10 ⁻⁴	1,79 x 10 ⁻⁷	7,19 x 10 ⁻⁵	6,25 x 10 ⁻⁶	1,90 x 10 ⁻⁵	3,26 x 10 ⁻⁵	6,51 x 10 ⁻⁶	1,48 x 10 ⁻⁵	8,13 x 10 ⁻⁶	3,74 x 10 ⁻³	7,66 x 10 ⁻⁷	3,18 x 10 ⁻⁴
E12	5,51 x 10 ⁻⁴	5,55 x 10 ⁻⁸	9,97 x 10 ⁻⁵	5,36 x 10 ⁻⁶	2,82 x 10 ⁻⁵	3,80 x 10 ⁻⁵	9,91 x 10 ⁻⁶	1,71 x 10 ⁻⁵	9,56 x 10 ⁻⁶	3,75 x 10 ⁻³	8,38 x 10 ⁻⁷	3,11 x 10 ⁻⁴
E13	1,77 x 10 ⁻³	2,33 x 10 ⁻⁸	1,24 x 10 ⁻⁴	3,35 x 10 ⁻⁶	5,10 x 10 ⁻⁵	1,99 x 10 ⁻⁵	1,59 x 10 ⁻⁵	1,76 x 10 ⁻⁵	1,02 x 10 ⁻⁵	3,51 x 10 ⁻³	7,63 x 10 ⁻⁷	2,85 x 10 ⁻⁴
E14	3,52 x 10 ⁻³	2,15 x 10 ⁻⁸	1,43 x 10 ⁻⁴	5,35 x 10 ⁻⁶	7,43 x 10 ⁻⁵	3,77 x 10 ⁻⁵	2,14 x 10 ⁻⁵	2,94 x 10 ⁻⁵	1,10 x 10 ⁻⁵	3,90 x 10 ⁻³	6,24 x 10 ⁻⁷	1,55 x 10 ⁻⁴
E15	5,05 x 10 ⁻³	4,30 x 10 ⁻⁸	1,44 x 10 ⁻⁴	4,74 x 10 ⁻⁶	8,87 x 10 ⁻⁵	3,45 x 10 ⁻⁵	2,32 x 10 ⁻⁵	2,59 x 10 ⁻⁵	1,38 x 10 ⁻⁵	3,85 x 10 ⁻³	7,92 x 10 ⁻⁷	2,05 x 10 ⁻⁵
E16	1,39 x 10 ⁻²	5,19 x 10 ⁻⁸	1,66 x 10 ⁻⁴	4,46 x 10 ⁻⁶	1,35 x 10 ⁻⁴	3,11 x 10 ⁻⁵	3,38 x 10 ⁻⁵	2,67 x 10 ⁻⁵	1,78 x 10 ⁻⁵	3,88 x 10 ⁻³	1,18 x 10 ⁻⁶	1,85 x 10 ⁻⁵

des concentrations de métal provenant des fractions précédentes et, également, des dilutions par l'eau retenue dans les sédiments. En effet, les sédiments conservent, suite à une centrifugation de 15 minutes à 12 062 g, un poids total ~ 10 fois supérieur au poids sec du sédiment, dû à l'eau retenue. Cette solution contient des concentrations de métaux qui peuvent amener une surestimation des concentrations réelles dans l'extrait subséquent.

La gamme de concentrations de Zn ajouté lors des expériences est grande, couvrant quatre ordres de grandeur; pour cette raison, la répartition du zinc entre les fractions F1, F2, F3A, F3B et F4 est présentée dans trois graphiques (figures 3.2 à 3.4) pour les expériences E1 à E16. La figure 3.2 montre que $[Zn(F4)]$ demeure à peu près à sa concentration initiale dans le sédiment; le zinc ajouté ne semble donc pas se fixer dans la fraction F4, mais plutôt se répartir entre les fractions F1, F2, F3A et F3B.

D'après les figures 3.2 à 3.4, les courbes de $[Zn(F1)]$, $[Zn(F2)]$, $[Zn(F3A)]$, $[Zn(F3B)]$ en fonction de Zn_T ajouté ressemblent à des isothermes d'adsorption; elles présentent une augmentation linéaire aux faibles concentrations de Zn_T ajouté, ainsi qu'une tendance à la saturation à des concentrations de Zn_T ajouté plus grandes.

La répartition du Zn dans le sédiment naturel est dominée par $[Zn(F3B)]$, suivie de $[Zn(F4)]$, $[Zn(F1)]$, $[Zn(F2)]$ et $[Zn(F3A)]$ (ordonnées à la figure 3.4). Il suffit cependant de peu de Zn_T ajouté ($\sim 3 \times 10^{-6}$ M) pour que $[Zn(F1)]$ devienne plus importante que les autres fractions. Aux concentrations de zinc ajouté supérieures à 3×10^{-5} M, la fraction $[Zn(F2)]$ associe plus de zinc que les fractions (F3A), (F3B) et (F4). Par ailleurs, $[Zn(F3B)]$ demeure plus grande que $[Zn(F3A)]$ pour des concentrations de Zn_T ajouté plus petites que $1,25 \times 10^{-3}$ M; pour les valeurs plus élevées, $[Zn(F3A)]$ surpasse légèrement $[Zn(F3B)]$.

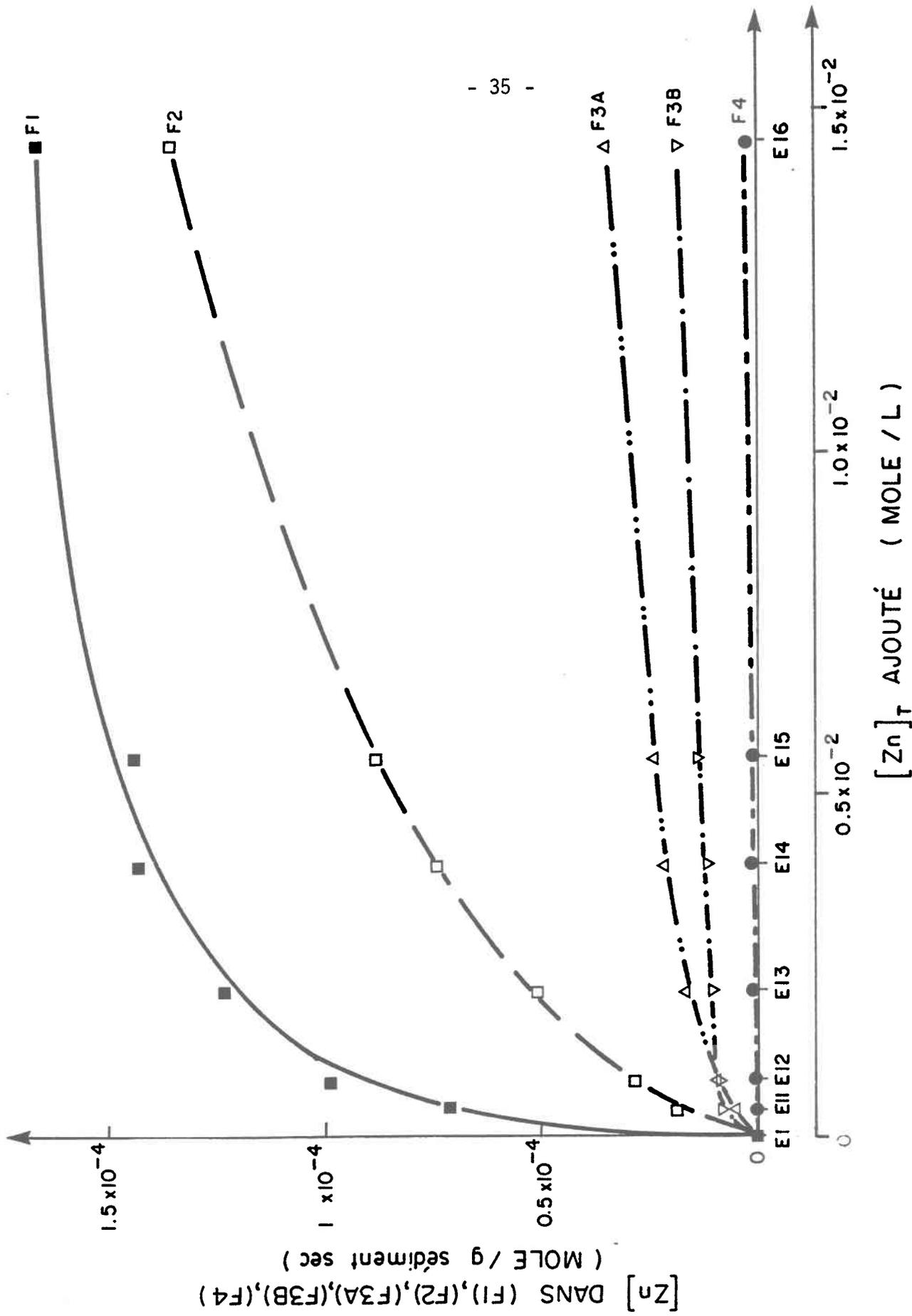
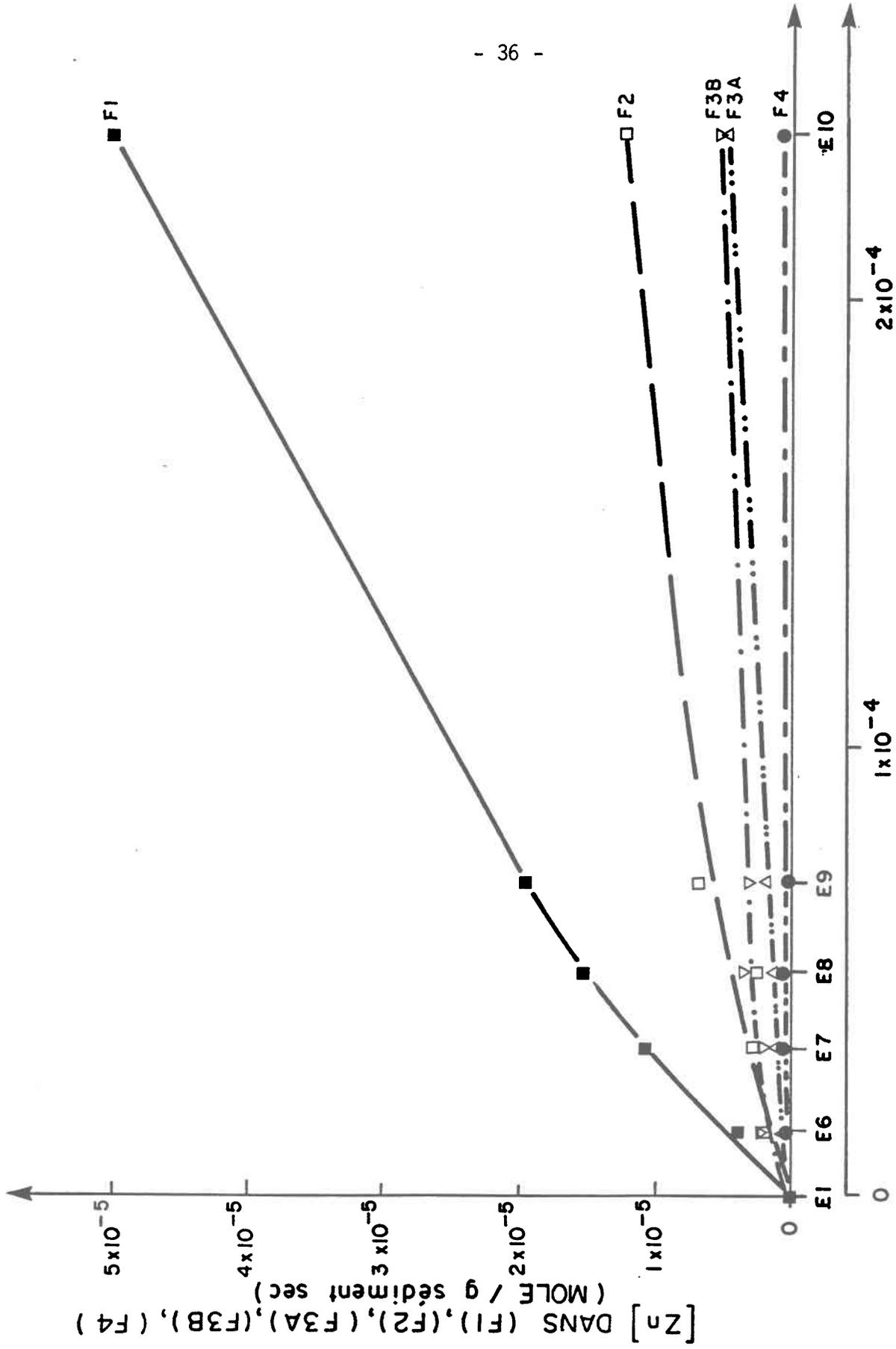


FIGURE 3.2 Concentrations de zinc associé aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajouté aux mélanges (E11 à E16).



$[Zn]_{\text{T}}$ AJOUTÉ (MOLE / L)

FIGURE 3.3 Concentrations de zinc associées aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajoutées aux mélanges (E6 à E10).

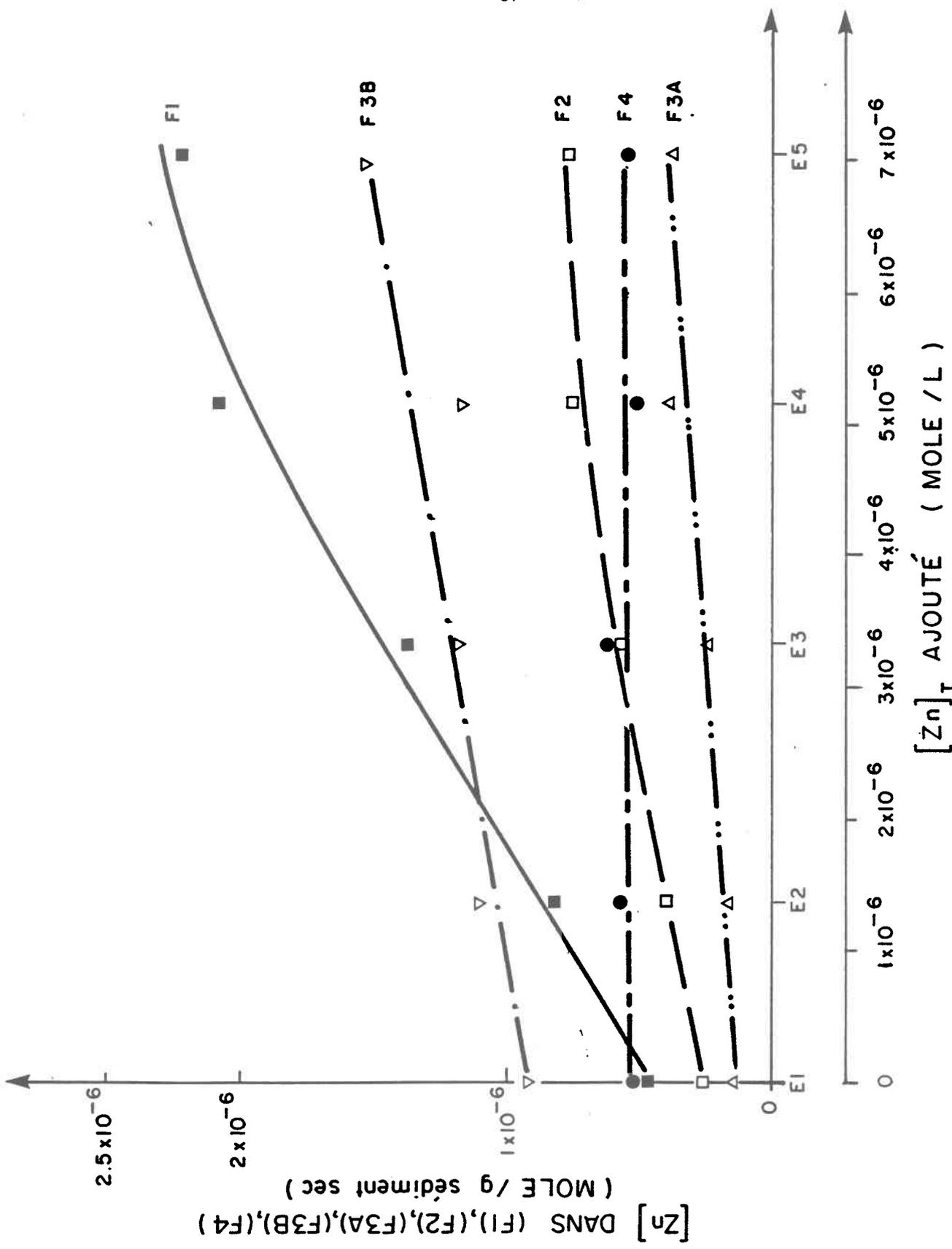


FIGURE 3.4 Concentrations de zinc associé aux fractions (F1, F2, F3A, F3B, F4) du sédiment en fonction des concentrations de zinc total ajouté aux mélanges (E1 à E5).

3.3 Activité spécifique du zinc

L'activité spécifique du zinc ($^{65}\text{Zn}/\text{Zn total}$) a été mesurée dans deux mélanges réactionnels E5 et E15 (Zn_T ajouté = $7,06 \times 10^{-6}$ M et $5,51 \times 10^{-3}$ M respectivement) à $t = 36$ et 72 jours, dans l'eau surnageante, F0, et dans les fractions F1 à F4; les valeurs numériques sont données au tableau A.3 (en annexe). Les valeurs moyennes de l'activité spécifique ($^{65}\text{Zn}/\text{Zn}_T$) (en exceptant Zn(F4)) sont $2\,344 \pm 486$ ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$) à 36 jours et $2\,279 \pm 540$ ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$) à 72 jours pour les données de la figure 3.5 et $3,6 \pm 0,2$ ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$) à 36 jours et $3,5 \pm 0,2$ ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$) à 72 jours pour les données de la figure 3.6. Concernant les données de la figure 3.6, étant donné la grande concentration de Zn_T ajouté ($5,51 \times 10^{-3}$) comparé au zinc initialement présent dans le sédiment ($2,3 \times 10^{-6}$ M), le système se trouve "noyé" par le zinc ajouté et devrait donc être vu comme étant en équilibre isotopique. Les variations observées sont donc probablement dues à l'erreur analytique plutôt qu'à une absence d'équilibre isotopique. Les variations pour les données de la figure 3.5 qui correspondent à une concentration Zn_T ajouté de $7,06 \times 10^{-6}$ M sont plus élevées que pour celles de la figure 3.6 (coefficient de variation de 18,5% et 21,2% par comparaison à 4,5% et 5,3% respectivement), suggérant qu'un équilibre isotopique n'est pas complètement atteint, même après 72 jours, entre F0, F1, F2, F3A, F3B et F4.

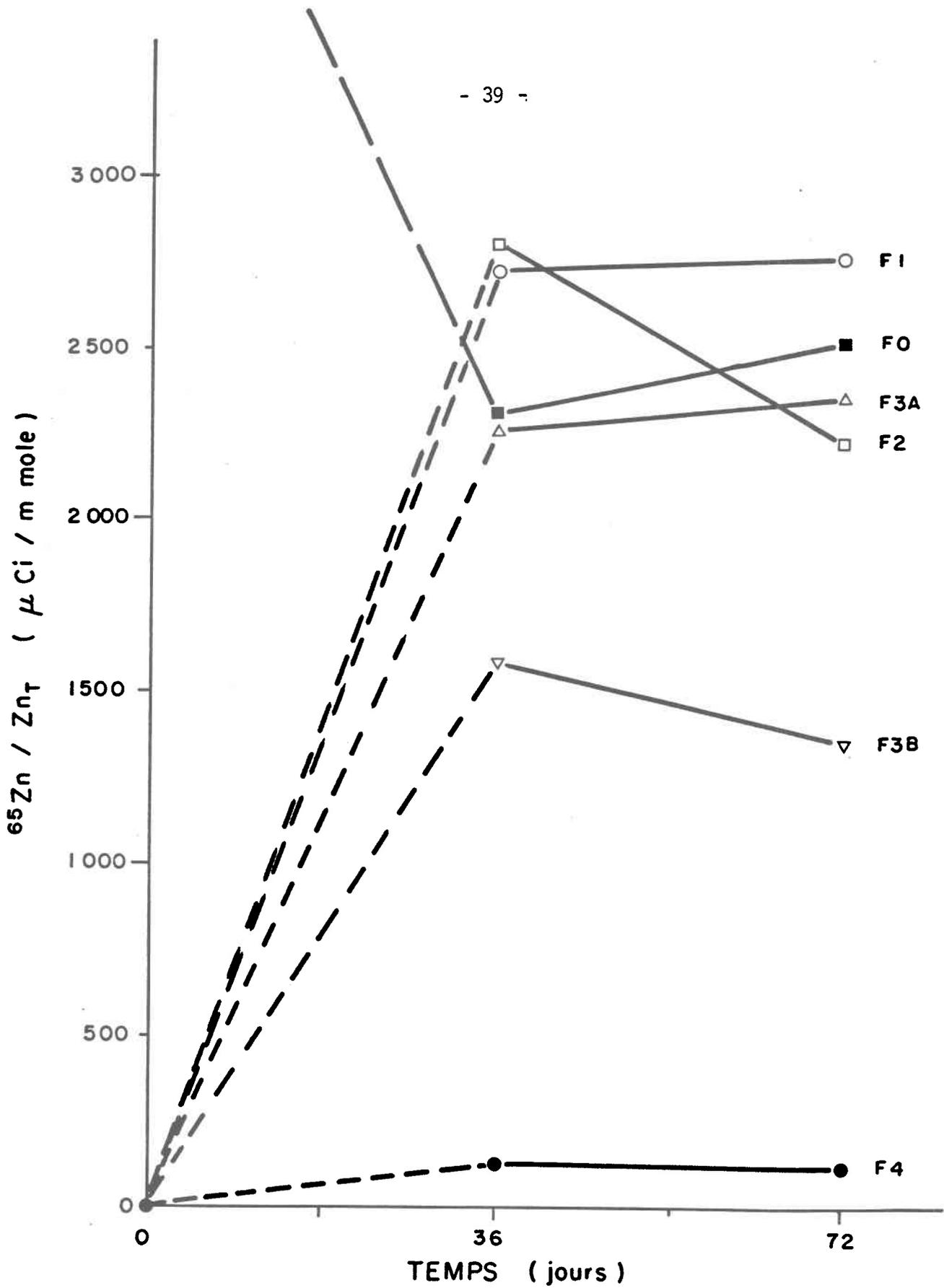


FIGURE 3.5 Activité spécifique du zinc dans les fractions (F0, F1, F2, F3A, F3B, F4) du mélange réactionnel E5 (Zn_T ajouté = $7,06 \times 10^{-6}$ M), en fonction du temps.

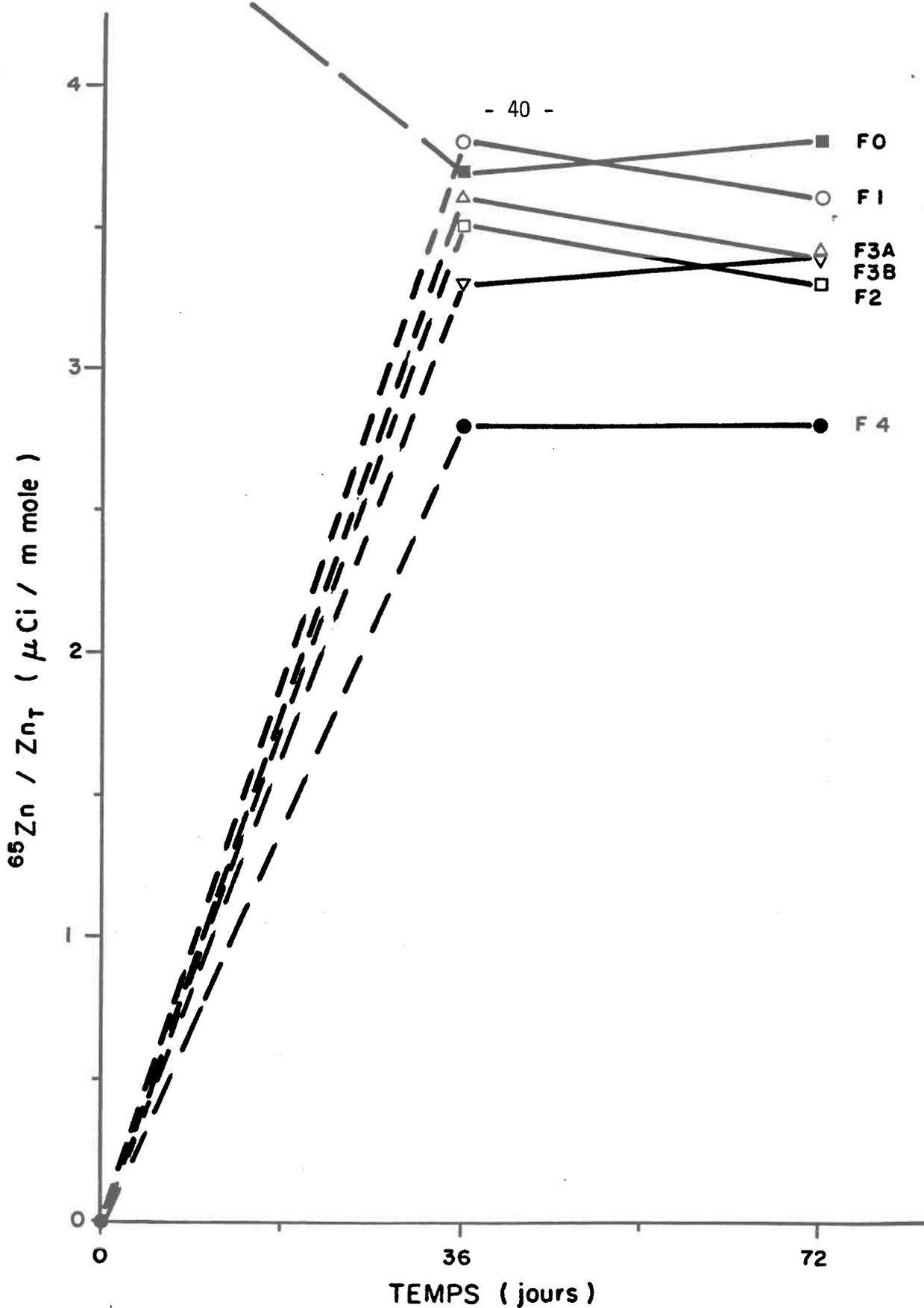
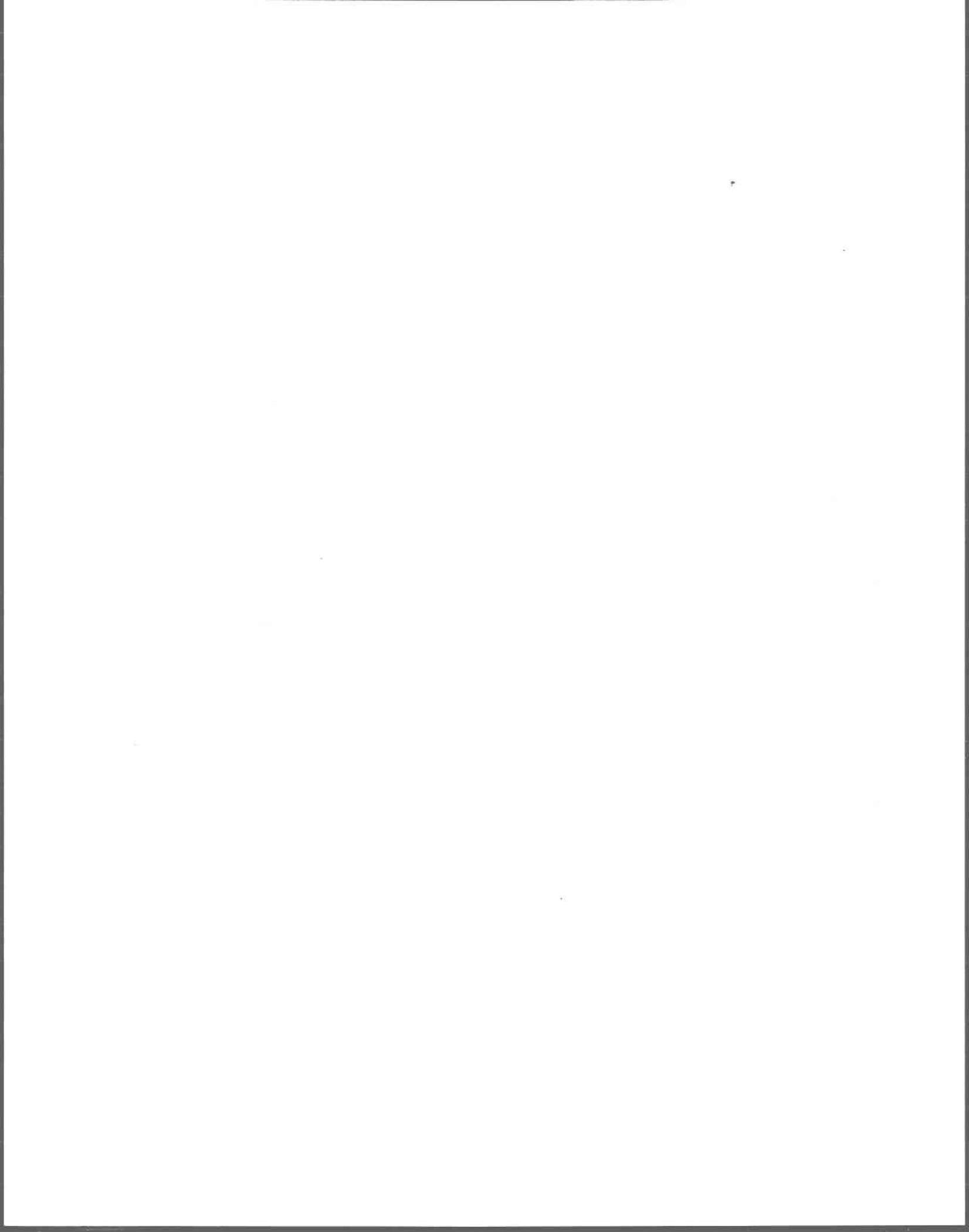


FIGURE 3.6 Activité spécifique du zinc dans les fractions (F0, F1, F2, F3A, F3B, F4) du mélange réactionnel E15 (Zn_T ajouté = $5,51 \times 10^{-3}$ M), en fonction du temps.

CHAPITRE 4

DISCUSSION

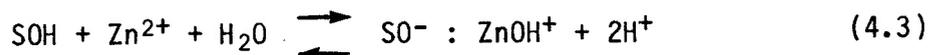
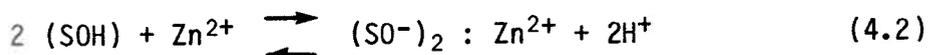
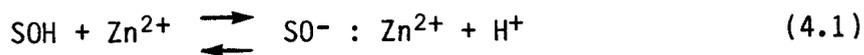


4. DISCUSSION

4.1 Rapport $X_s = \{\text{nombre de H}^+ \text{ libéré/nombre de Zn associé au sédiment}\}$

La pente (X_s) d'un graphique $\{\text{H}^+ \text{ libéré/g sédiment sec}\}$ en fonction de $\{[\text{Zn}] \text{ associé/g sédiment sec}\}$ pour la gamme des expériences E5 à E16 correspond à une valeur de 1,18 moles de H^+ libéré par mole de Zn associé aux phases du sédiment (voir figure 4.1). Les valeurs de H^+ utilisées pour construire le graphique sont les valeurs cumulatives de H^+ libéré par le sédiment pendant les 36 jours que couvre la durée de l'expérience, alors que celles de Zn correspondent au Zn qui a été ajouté au système et qui s'est fixé au sédiment pendant la même période de temps, ces valeurs sont données au tableau A.4 (en annexe).

La valeur X_s , obtenue à partir de la pente de la relation présentée à la figure 4.1, est en fait analogue, pour un sédiment entier, au X qui a été dérivé pour l'adsorption d'un métal sur des surfaces d'oxyhydroxydes (équation 1.3). Le tableau 4.1 montre des valeurs de X (et X_s) obtenues pour l'association du zinc par divers substrats. Pour l'adsorption en laboratoire sur des oxyhydroxydes purs, les chercheurs obtiennent souvent des valeurs de X entre 1 et 2, lesquelles sont expliquées par des contributions des réactions (Dempsey et Singer, 1980):



faisant intervenir 1H^+ (équation 4.1) ou 2H^+ (équations 4.2 et 4.3) par Zn^{2+} adsorbé à la surface du solide. Benjamin et Leckie (1981) expliquent leur résultat très élevé ($X = 3,2$) par la réaction suivante:

$X_S = 1.18$ moles de H^+ libéré / mole de zinc ajouté associé

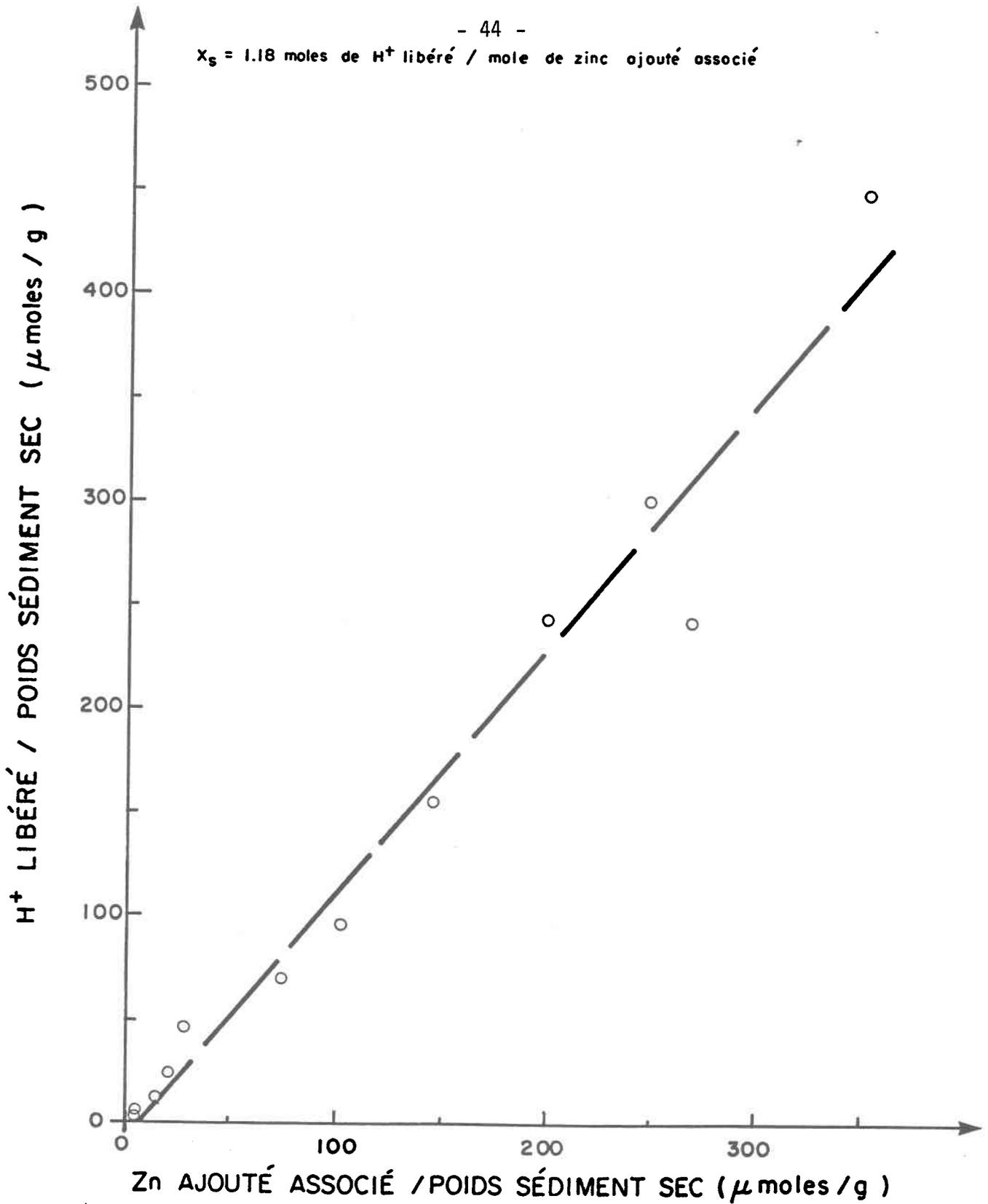
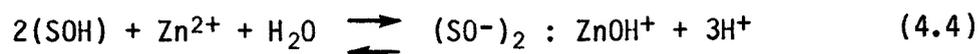


FIGURE 4.1 Concentrations de H^+ libéré lors de l'adsorption du Zn^{2+} par le sédiment du lac Tantaré.

TABEAU 4.1 Valeurs de $X(X_s)$ obtenues pour l'association du zinc par divers substrats.

Substrat	Rapport $X = H^+/Zn^{++}$	Méthode	Milieu	Référence
Gel d'oxyde de fer	1,65	Titration	—	Kinniburgh et Jackson (1981)
Goethite α -FeOOH	$2,2 \pm 0,3$	Titration	$NaNO_3$ 0,075 M	Forbes <u>et al.</u> (1976)
FeOOH amorphe	3,2	Titration	$NaNO_3$ 0,01 M	Benjamin et Leckie (1981)
Goethite α -FeOOH	0,98 1,78	Équation de masse Titration	Eau de mer synthétique	Balistrieri et Murray (1983)
Sédiment lacustre riche en oxyhydroxydes de fer	1,18	Titration	Eau du lac Tantaré	Ce travail
Sédiment marin	0,64	Équation de masse	Eau de mer	Balistrieri et Murray (1983)
δ -MnO ₂	1,1	Titration	—	Gadde et Laitinen (1974)
δ -MnO ₂	$2,10 \pm 0,05$	Titration	—	Kozawa (1959)



La valeur obtenue pour X_S dans ce travail (méthode de titration) se situe entre 1 et 2 moles de H^+ libéré par mole de Zn associé; ce qui semble logique si on accepte que la majorité des réactions faisant intervenir l'adsorption de Zn impliquent la libération de 1 ou 2H^+ . Balistrieri et Murray (1983) ont étudié l'adsorption du zinc, en fonction du pH, sur des sédiments prélevés à l'interface sédiment/eau. À partir de leurs résultats, ils ont calculé *K et obtenu X_S par la pente d'un graphique de $\log ^*K$ en fonction du pH (méthode d'équation de masse). La relation entre $\log ^*K$ et le pH est tirée de l'équation (1.5) et se présente sous sa forme binômiale de la façon suivante:

$$\log ^*K = X_S \text{ pH} + \log ^*K \quad (4.5)$$

La valeur qu'ils ont obtenue ($X_S = 0,64$; voir tableau 4.1) est beaucoup plus faible que la nôtre. La différence entre notre résultat et le leur peut s'expliquer en partie par les méthodes utilisées (équation de masse versus titration); la méthode choisie par Balistrieri et Murray (1983) donne des valeurs de X_S qui en principe prennent en compte, en plus de l'adsorption du Zn, celle de tous les autres ions de la solution. La contribution de certains ions majeurs de l'eau de mer peut être importante dans leur cas. La valeur de X_S obtenue par cette méthode peut également être influencée par le fait que *K (équation 1.5) varie avec la charge de surface, laquelle est influencée par le pH. De plus, mentionnons, comme autre différence, que Balistrieri et Murray (1983) ont utilisé un temps de réaction de 24 heures, ce qui est beaucoup plus court que celui utilisé dans notre étude.

Par ailleurs, Tessier et al. (communication personnelle) ont calculé K (voir équations 1.5 et 1.8) pour une série de lacs de différents pH après avoir mesuré $[M]$ (échantillonné à l'aide de dialyseurs) ainsi que $[\text{SOM}]$ et $\{\text{Fe}_T\}$ (extraits par des réactifs chimiques); la valeur qu'ils obtiennent,

d'après la pente de $\log K$ en fonction du pH est $X_s \sim 1,2$ pour l'adsorption du Zn sur des oxyhydroxydes de fer de sédiments naturels. La valeur obtenue ($X_s = 1,2$: méthode d'équation masse) pour cette série de lacs, de contamination en zinc variable, est similaire à celle obtenue ($X_s = 1,18$: méthode de titration) pour notre sédiment naturel riche en oxyhydroxydes de fer.

4.2 Atteinte de l'équilibre

Les concentrations de base ajoutée pour rétablir le pH de mélanges réactionnels à 5,55 suggèrent qu'un équilibre est atteint pour l'adsorption du zinc à la température de la pièce, après 20-25 jours (figure 3.1). Quelques études font état, dans la littérature, des temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption d'un métal sur des sédiments naturels.

Balistreri et Murray (1984) ont étudié en laboratoire, à la température de la pièce, l'adsorption du zinc sur un sédiment marin prélevé à l'interface sédiment/eau, au site MANOP H. Ils ont ajouté au mélange (1 mg sédiment sec/L eau de mer; pH = 7,82) entre 10^{-14} M et 10^{-9} M du radioisotope ^{65}Zn et ont mesuré après différents temps, l'activité du ^{65}Zn associé aux sédiments et celle du ^{65}Zn en solution. Leurs résultats montrent que l'activité de ^{65}Zn associé au solide ne varie plus après 10-20 jours, ce qui correspond aux temps requis pour que cesse la libération de H^+ dans nos expériences.

Des résultats semblables ont été obtenus par Nyfeller et al. (1984). Ils ont utilisé, pour leurs expériences, différents matériels marins (sédiments de surface de la baie Narragansett (NB); sédiments de surface du bassin San Clemente (SCB); sédiments de surface du site MANOP H (MSH); sédiments récupérés par une trappe à sédiments déployée dans l'Atlantique nord (SP) et boulettes de matière fécale récupérées par une trappe à sédiments dans l'Atlantique nord (FP)). À ces sédiments ils ont ajouté du ^{65}Zn ($< 10^{-12}$ M) et de l'eau de mer à pH = 8,1 et S = 30‰ de façon à produire par agitation, des particules en suspension à une concentration d'environ 100 mg/L (la concentration de (FP) était de 27,5 mg/L). Les mélanges réac

tionnels étaient maintenus à $2,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$; l'activité du ^{65}Zn était mesurée à différents temps dans l'eau et dans le sédiment. Leurs résultats sont exprimés sous forme de coefficient de distribution du zinc K_d (K_d = activité du ^{65}Zn associé au sédiment par kg de sédiment sec/activité du ^{65}Zn dans l'eau de mer par kg d'eau de mer); ils montrent que les différents matériels marins demandent au moins quelques jours avant que ne se stabilise la valeur de K_d pour le zinc (NB \approx 20 jours; SCB \approx 10 jours; MSH $>$ 28 jours; SP \approx 4 jours et FP \approx 4 jours).

Par ailleurs, Santschi et al. (1984) ont aussi utilisé des sédiments de surface du site MANOP H dans le but d'évaluer la cinétique d'adsorption du zinc par le sédiment et par les nodules qu'on y retrouve. Ils ont utilisé des sédiments de surface et des nodules de fer et de manganèse pulvérisés en suspension (50-100 mg/L) à 4°C et y ont ajouté du ^{65}Zn ($< 10^{-12}$ M). Leurs résultats montrent que les coefficients de distribution du zinc (K_d) croît toujours après 26 jours (sédiment de surface) et 6 jours (nodules) d'attente.

On a calculé, sur la même base que Nyfeller et al. (1984) et Santschi et al. (1984) les valeurs de K_d pour les mélanges réactionnels E5 et E15 qui ont reçu ^{65}Zn . Nos résultats montrent que les valeurs de K_d sont constantes après les 36 jours de réaction (figure 4.2; les valeurs numériques sont données en annexe au tableau A.5) et en accord avec les résultats de Balistrieri et Murray (1984) et ceux de Nyfeller et al. (1984).

La stabilité du pH ou de l'activité du ^{65}Zn (ou de K_d), telle qu'observée dans les différentes études décrites ci-dessus n'est cependant pas une preuve que l'équilibre complet est atteint entre la solution et les différentes phases du sédiment. La stabilité de l'activité du ^{65}Zn en fonction du temps dans la phase aqueuse (et dans le sédiment) démontre seulement que la distribution de ^{65}Zn entre le sédiment et l'eau est égale à la distribution entre la partie échangeable du Zn des sédiments et le Zn présent en solution sous la même forme ionique que ^{65}Zn . Le calcul de l'activité spécifique du zinc (voir la section 3.3) suggère en effet qu'un

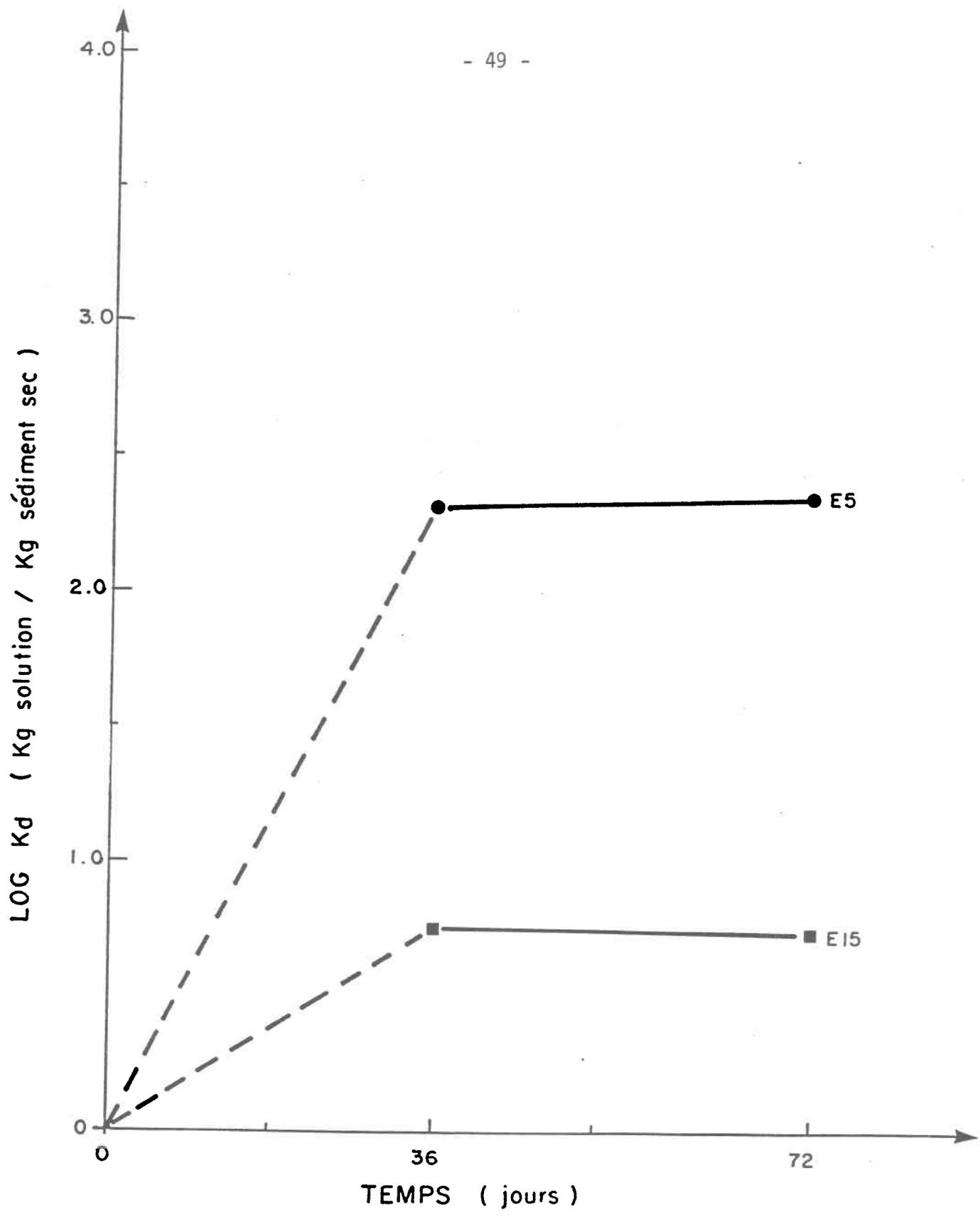


FIGURE 4.2 Coefficient de distribution (K_d) du ^{65}Zn en fonction du temps, pour les mélanges réactionnels E5 (Zn_T ajouté = $7,06 \times 10^{-6}$ M) et E15 (Zn_T ajouté = $5,51 \times 10^{-3}$ M).

équilibre complet n'est pas atteint. Il est fort probable que ce soit également le cas pour les études (Balistreri et Murray, 1984; Nyffeler et al., 1984; Santschi et al., 1984) mentionnées ci-dessus; on ne peut cependant l'affirmer avec certitude puisque ces auteurs n'ont pas fourni les valeurs de l'activité spécifique du zinc.

On peut faire ressortir deux points intéressants de la comparaison des résultats précédents et des études d'adsorption des métaux traces en général. D'abord nos résultats de l'activité spécifique du ^{65}Zn dans les différentes fractions du sédiment (figures 3.5 et 3.6), suggèrent que tous les sites d'adsorption ne sont pas atteints même si on observe une stabilité du pH (figure 3.1) ou une stabilité de l'activité de l'isotope dans le sédiment et dans la solution en contact avec le sédiment (coefficient de distribution du zinc (K_d) (figure 4.2)).

De plus, on observe que les temps utilisés pour étudier l'adsorption du zinc en milieux contrôlés sont relativement courts (minutes, heures; Anderson et Rubin (1981)) comparés à ceux nécessaires pour qu'un sédiment naturel montre une stabilité du ^{65}Zn ou du pH suite à l'addition du zinc. Les travaux en laboratoire dans des milieux bien définis ne tiennent pas compte des réactions dont la cinétique est plus lente (ex.: conversion des complexes de surface de mono- à bidentés; équilibration des complexes parmi les sites de surface d'énergies inégales; diffusion lente dans les pores des solides qui suit l'adsorption de surface rapide; précipitation de surface qui suit l'adsorption de surface rapide (Anderson et al., 1985)) et qui nécessitent des temps de contact allant des semaines aux mois. Ces réactions sont probablement importantes dans les milieux naturels.

4.3 Variation de log K avec log Γ

Une comparaison entre l'adsorption du zinc sur des oxyhydroxydes de fer en milieux bien définis et son adsorption sur des sédiments lacustres implique une étude de l'influence de la concentration de zinc dans le système (ou de Γ ; équation 1.6) sur la fraction de zinc adsorbé (ou sur la

valeur de la constante d'équilibre d'adsorption). Si tous les sites d'adsorption sont identiques et en excès, la proportion de zinc adsorbé à un certain pH devrait être indépendante de Γ . Cependant des études dans des milieux bien définis, montrent que la proportion de zinc adsorbé sur des oxyhydroxydes de fer diminue à partir d'une certaine valeur de Γ (Benjamin et Leckie, 1981; figure 1.2).

Des valeurs de Γ et de K ont été calculées avec les équations (1.6) et (1.8) respectivement en utilisant les valeurs données dans le tableau 3.1. Pour ces calculs, on a d'abord supposé que Γ était égal à $[Zn(F3B)]/[Fe(F3B)]$ et que K était égal à $\Gamma/[Zn(F0)]$. Les valeurs de Γ et de K obtenues sur cette base sont données au tableau A.6 (en annexe) et présentées à la figure 4.3. Nos résultats reflètent une chute continue de K avec l'augmentation de Γ .

L'emploi de $[Zn(F3B)]$ et de $[Fe(F3B)]$ pour le calcul de Γ implique que l'extraction avec l'hydrochlorure d'hydroxylamine chaud (étape (d) dans le protocole d'extractions décrit à la section 2.5) est sélective pour les oxyhydroxydes de fer et pour le zinc qui y est associé. Tessier et al. (1982) ont déjà montré que les concentrations de zinc extrait des sédiments oxydés de ruisseau, avec ce réactif, étaient très corrélées avec les concentrations de fer et de manganèse dans la même solution d'extraction, alors qu'elles ne l'étaient pas avec d'autres paramètres comme le carbone organique ou inorganique. Leurs résultats suggèrent que le zinc était lié au fer qui était extrait simultanément.

Dans le cas de nos expériences, on remarque qu'une partie importante du zinc ajouté s'est retrouvée dans les fractions F1, F2 et F3A. À partir de certaines concentrations de zinc ajouté, les concentrations de zinc associé à ces fractions deviennent plus importantes que $[Zn(F3B)]$ (voir section 3.2). Étant donné que le sédiment utilisé était exceptionnellement riche en oxyhydroxydes de fer (22,9%), on s'attendait à ce que cette phase solide domine les autres phases présentes dans le sédiment en autant que l'adsorption est concernée. Les raisons suivantes peuvent impliquer une

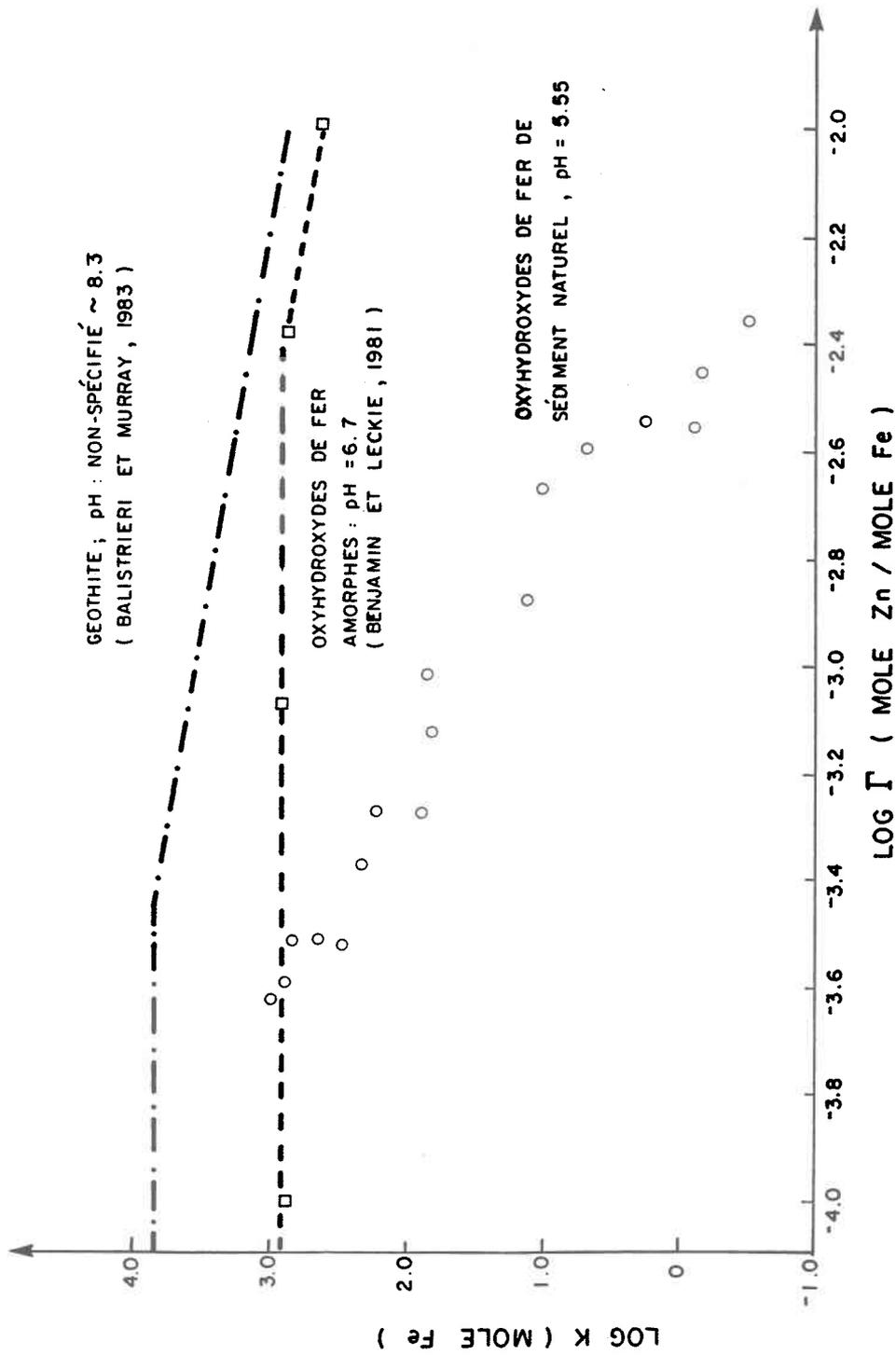


FIGURE 4.3 Constantes d'équilibre d'adsorption du zinc en fonction de la densité d'adsorption du zinc: comparaison des résultats obtenus pour le sédiment du lac Tantaré ($K = [Zn(F3B)]/[Fe(F3B)] \cdot [Zn]$) avec ceux obtenus dans des milieux bien définis.

distribution du zinc ajouté différente de celle du zinc initialement présent dans le sédiment: i) d'autres substrats que les oxyhydroxydes de fer adsorbent de façon importante Zn lorsque la concentration de zinc ajouté augmente; ii) lorsque [Zn] ajouté augmente, l'adsorption (incluant celle sur les oxyhydroxydes de fer) se fait sur des sites de faible énergie, ce qui se traduit par une extraction majoritaire de Zn dans F1 et F2; iii) les sites d'adsorption correspondant à F3B ne sont pas atteints aussi rapidement par Zn que ceux correspondant à F1 et F2. Les expériences réalisées dans ce travail ne permettent pas de clarifier ces points; en particulier, on ne peut affirmer que l'adsorption du zinc sur les oxyhydroxydes de fer ne correspond qu'à F3B. Pour tenir compte de ce fait, on a donc également calculé Γ en prenant les rapport suivants:

$$\Gamma = [\text{Zn}(\text{F3B})] + [\text{Zn}(\text{F3A})] / [\text{Fe}(\text{F3B})] + [\text{Fe}(\text{F3A})]$$

$$\Gamma = [\text{Zn}(\text{F3B})] + [\text{Zn}(\text{F3A})] + [\text{Zn}(\text{F2})] / [\text{Fe}(\text{F3B})] + [\text{Fe}(\text{F3A})] + [\text{Fe}(\text{F2})]$$

$$\Gamma = [\text{Zn}(\text{F3B})] + [\text{Zn}(\text{F3A})] + [\text{Zn}(\text{F2})] + [\text{Zn}(\text{F1})] / [\text{Fe}(\text{F3B})] + [\text{Fe}(\text{F3A})] + [\text{Fe}(\text{F2})] + [\text{Fe}(\text{F1})]$$

Les valeurs de Γ et de K ($K = \Gamma/[\text{Zn}(\text{F0})]$) obtenues sur cette base sont données au tableau A.6 de l'annexe et sont présentées à la figure 4.4.

Les deux seuls travaux où on a étudié de façon élaborée l'effet de la densité d'adsorption du Zn sur la constante d'adsorption sont l'étude de Benjamin et Leckie (1981), effectuée avec les oxyhydroxydes de fer amorphe comme substrat et celle de Balistriéri et Murray (1983), effectuée avec de la goethite comme substrat d'adsorption; les résultats de ces deux études sont présentés à la figure 4.3. Mentionnons que les résultats de Balistriéri et Murray (1983) sont initialement donnés en terme de *K; afin de comparer leurs résultats avec les nôtres et avec ceux de Benjamin et Leckie (1981), on les a transformé en terme de K ($K = *K/[\text{H}^+]^x$) où le pH utilisé était celui de l'eau de mer (pH = 8,3) et la valeur de x utilisée était celle qu'ils ont obtenu à partir de la méthode d'équation de masse (0,98; tableau 4.1).

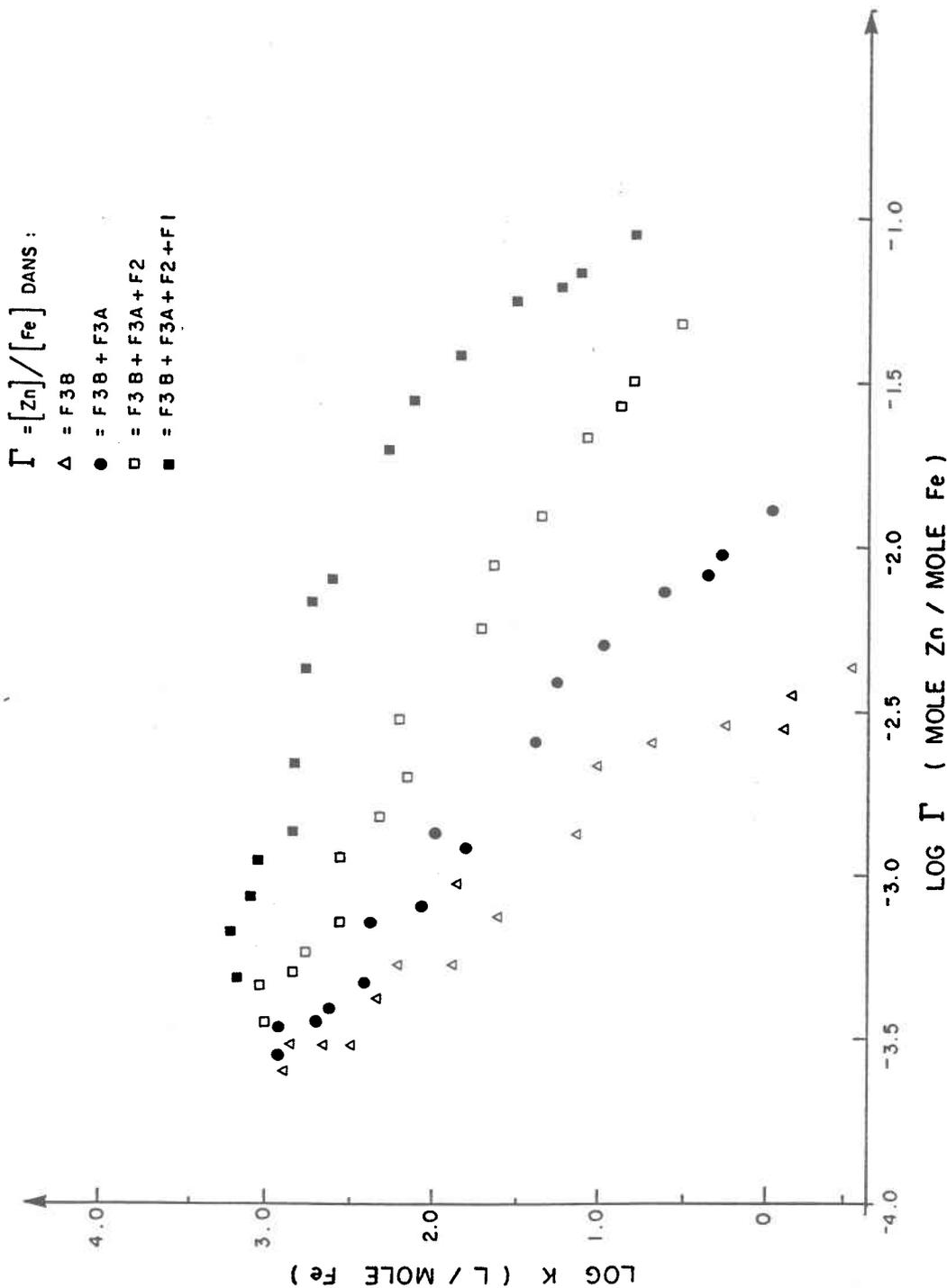


FIGURE 4.4 Constantes d'équilibre d'adsorption du zinc par le sédiment du lac Tantaré en fonction de la densité d'adsorption du zinc: comparaison des valeurs obtenues en se servant de différentes bases de calcul de Γ .

Les résultats de Benjamin et Leckie (1981) et ceux de Balistriero et Murray (1983) montrent un plateau suivi d'une diminution de $\log K$ tel qu'attendu avec l'augmentation de $\log \Gamma$; les valeurs de $*\Gamma$ sont de $10^{-2.4}$ et $10^{-3.45}$ respectivement. Nos résultats (figures 4.3 et 4.4) ne montrent pas de plateau, sauf peut-être lorsque les valeurs de K sont calculées en tenant compte de la somme des fractions F1, F2, F3A et F3B (voir figure 4.4); ils montrent cependant une diminution de K attendue lorsque les sites d'adsorption de haute énergie ne sont pas en excès par rapport aux sites occupés. Mentionnons que cette diminution de K semble être observée même pour les plus faibles concentrations de zinc ajouté, c'est-à-dire pour les $\log \Gamma$ les plus faibles, qui correspondent ou sont très près des valeurs naturelles dans le sédiment de Tantaré.

Les différences (plateau, pente, valeurs de K) observées entre nos résultats et ceux de Benjamin et Leckie (1981) ou ceux de Balistriero et Murray (1983) peuvent s'expliquer au moins partiellement par les différences dans les conditions expérimentales (tableau 4.2). Par exemple, les valeurs de pH plus élevées utilisées dans les deux autres études devraient mener à des valeurs de K plus élevées pour un Γ donné; l'influence du pH sur $*\Gamma$ n'a par ailleurs jamais été démontrée. Les caractéristiques de surface des solides comme la porosité et la surface spécifique influencent aussi fortement l'adsorption; il existe des différences importantes entre la goethite et les oxyhydroxydes de fer amorphes (Crosby et al., 1983) et c'est probablement aussi le cas entre les oxydes de fer de nos sédiments (goethite, lépidocrocite; matériel amorphe) et les solides des deux études mentionnées ci-dessus. L'adsorption peut également être influencée par la présence de ligands dissous (Davis et Leckie, 1978) et d'ions qui peuvent compétitionner (Millward et Moore, 1982). Le temps d'équilibration, très différent entre les trois études, peut avoir aussi une influence non négligeable. Par ailleurs, mentionnons que l'absence de plateau dans notre étude pourrait être due au fait que le sédiment du lac Tantaré contient déjà une concentration initiale de zinc relativement élevée, correspondant à un Γ de $10^{-3.6}$, ce qui peut être très près du $*\Gamma$; par exemple Balistriero et Murray (1983) trouvent $*\Gamma = 10^{-3.4}$ pour l'adsorption du zinc sur la goethite.

TABLEAU 4.2 Conditions expérimentales utilisées pour les études de la variation de K en fonction de Γ.

Référence	Matériel solide	Solution	Temps de contact	pH	Température °C
Balistrieri et Murray (1983)	Goethite α -FeOOH	Eau de mer	2,5 heures	~ 8,3*	25
Benjamin et Leckie (1981)	Oxyhydroxydes de fer $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	$NaNO_3$ 0,1 M	4,0 heures	6,4	25
Notre travail	Sédiment lacustre riche en oxyhydroxydes de fer	Eau du lac Tantaré	36 jours	5,55	22-25

* Eau de mer; pH non spécifié.

Le coefficient de distribution K_d ($K_d = [\text{Zn}]$ associé au sédiment/ $[\text{Zn}]$ en solution) a aussi été calculé pour chaque mélange réactionnel après les 36 jours d'attente (tableau 3.1) permettant ainsi de suivre la distribution du métal entre l'eau et le sédiment suite à des augmentations de la concentration de zinc total. La figure 4.5 présente la relation $\log K_d$ versus $\log [\text{Zn}]$ associé pour le sédiment du lac Tantaré au pH = 5,55; les valeurs numériques sont données au tableau A.7 (en annexe). La comparaison des valeurs de $\log K_d$ obtenues sur la base du ^{65}Zn (figure 4.2; tableau A.5) et de celles obtenues sur la base du Zn total (figure 4.5; tableau A.7) montre que la répartition du ^{65}Zn entre le sédiment et l'eau donne un rapport K_d plus faible que celui du Zn total, particulièrement pour E5, ce qui supporte que l'état d'équilibre du ^{65}Zn (ou Zn ajouté) n'est pas complètement atteint.

Balistreri et Murray (1983) ont échantillonné au site MANOP H, un sédiment marin prélevé à l'interface sédiment-eau. Ils ont étudié l'adsorption de zinc sur ce sédiment en augmentant graduellement la concentration de zinc total ajouté aux mélanges (12 mg sédiment sec/L solution). Leurs résultats sont présentés en terme de $\log *K$ en fonction de $\log \Gamma$, où Γ est égal à la concentration de zinc divisé par la concentration de sites (obtenue par la méthode de tritium). Pour obtenir une base commune de comparaison, on a exprimé leurs résultats (figure 4.5) en terme de K_d ($K_d = *K(\text{SOH}_x)/[\text{H}^+]^x$) et en terme de $[\text{Zn}]$ associé ($[\text{Zn}]$ associé = $\Gamma(\text{SOH}_x)$) en utilisant 7,55 comme valeur du pH, un nombre de sites échangeables (SOH_x) de 2,74 moles/ K_g de sédiment sec et une valeur de x de 0,64 (tableau 4.1). Cette relation $\log K_d$ versus $\log [\text{Zn}]$ associé (figure 4.5) est semblable à la relation $\log K$ versus $\log \Gamma$ déjà observée (figures 4.3 et 4.4).

Les résultats de Balistreri et Murray (1983) montrent un plateau aux faibles concentrations de $[\text{Zn}]$ associé suivi d'une diminution de $\log K_d$ avec l'augmentation de $\log [\text{Zn}]$ associé; cette relation est identique au schéma proposé par Benjamin et Leckie (1981) pour l'adsorption des métaux sur des surfaces d'oxyhydroxydes de fer (figure 1.2).

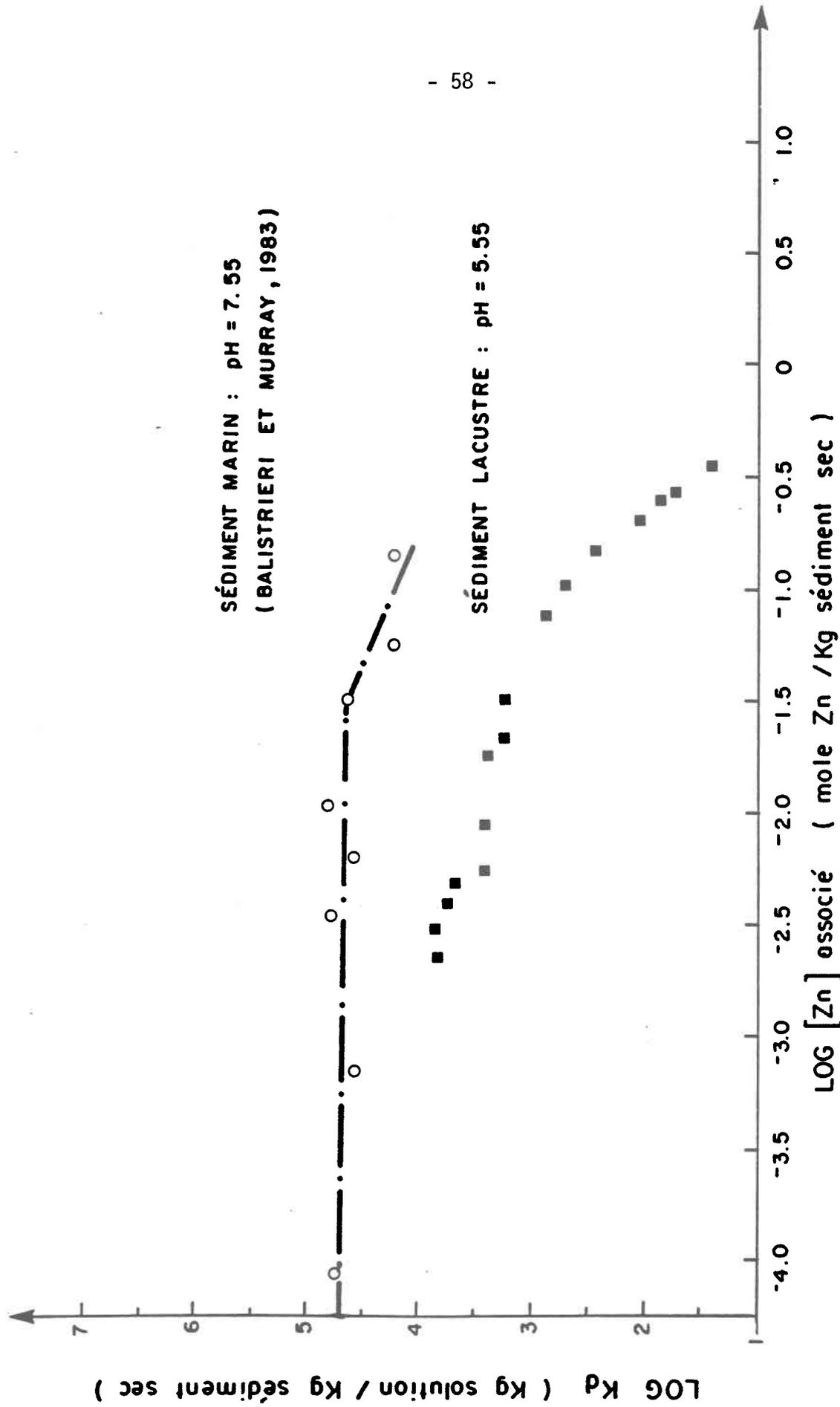
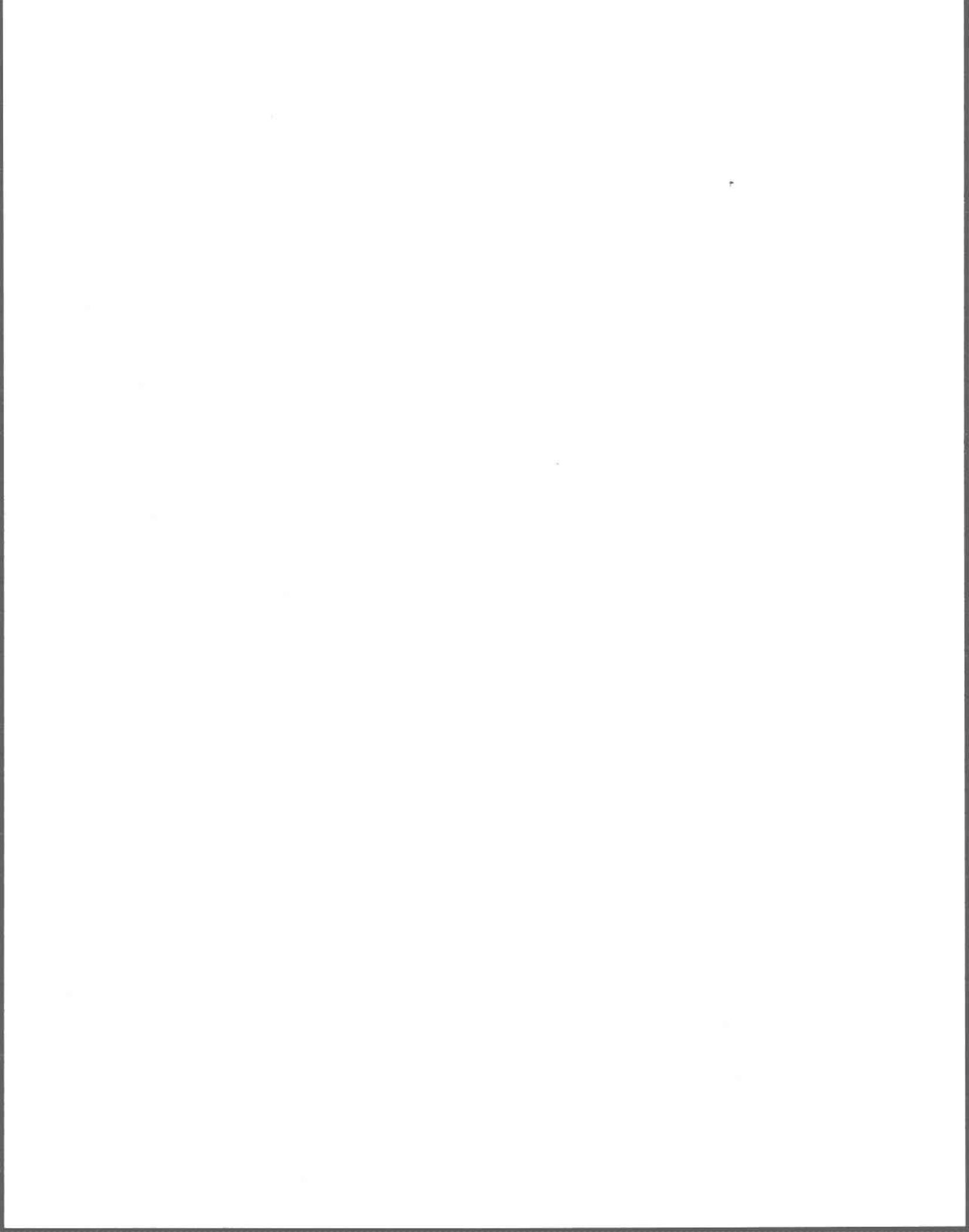


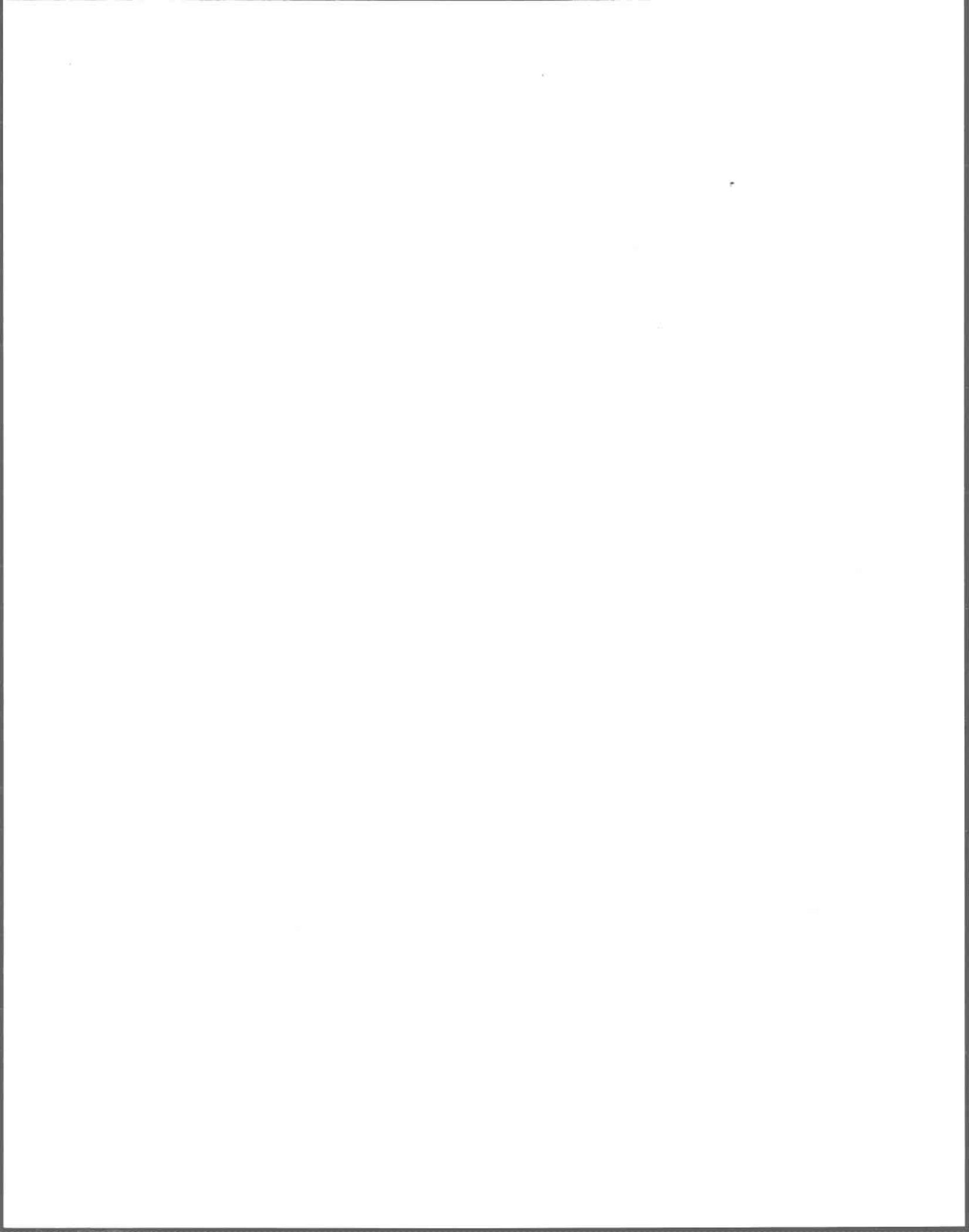
FIGURE 4.5 Coefficients de distribution K_d du Zn en fonction des concentrations de zinc associé au sédiment; comparaison des résultats obtenus pour le lac Tantaré (sédiment lacustre: pH = 5,55) avec ceux obtenus pour un sédiment marin (pH = 7,55).

Dans le cas de notre sédiment, la présence d'un plateau aux faibles concentrations de [Zn] associé n'est pas évidente; cependant la variation de $\log K_d$ en fonction de $\log [Zn]$ associé est claire; on assiste à une diminution de $\log K_d$ en fonction de $\log [Zn]$ associé, laquelle est comparable à celle obtenue par Balistrieri et Murray (1983) dans leur étude.



CHAPITRE 5

CONCLUSION



5. CONCLUSION

Les expériences effectuées dans cette étude concernant la réaction du zinc avec un sédiment lacustre riche en oxyhydroxydes de fer nous ont permis de faire ressortir certains points.

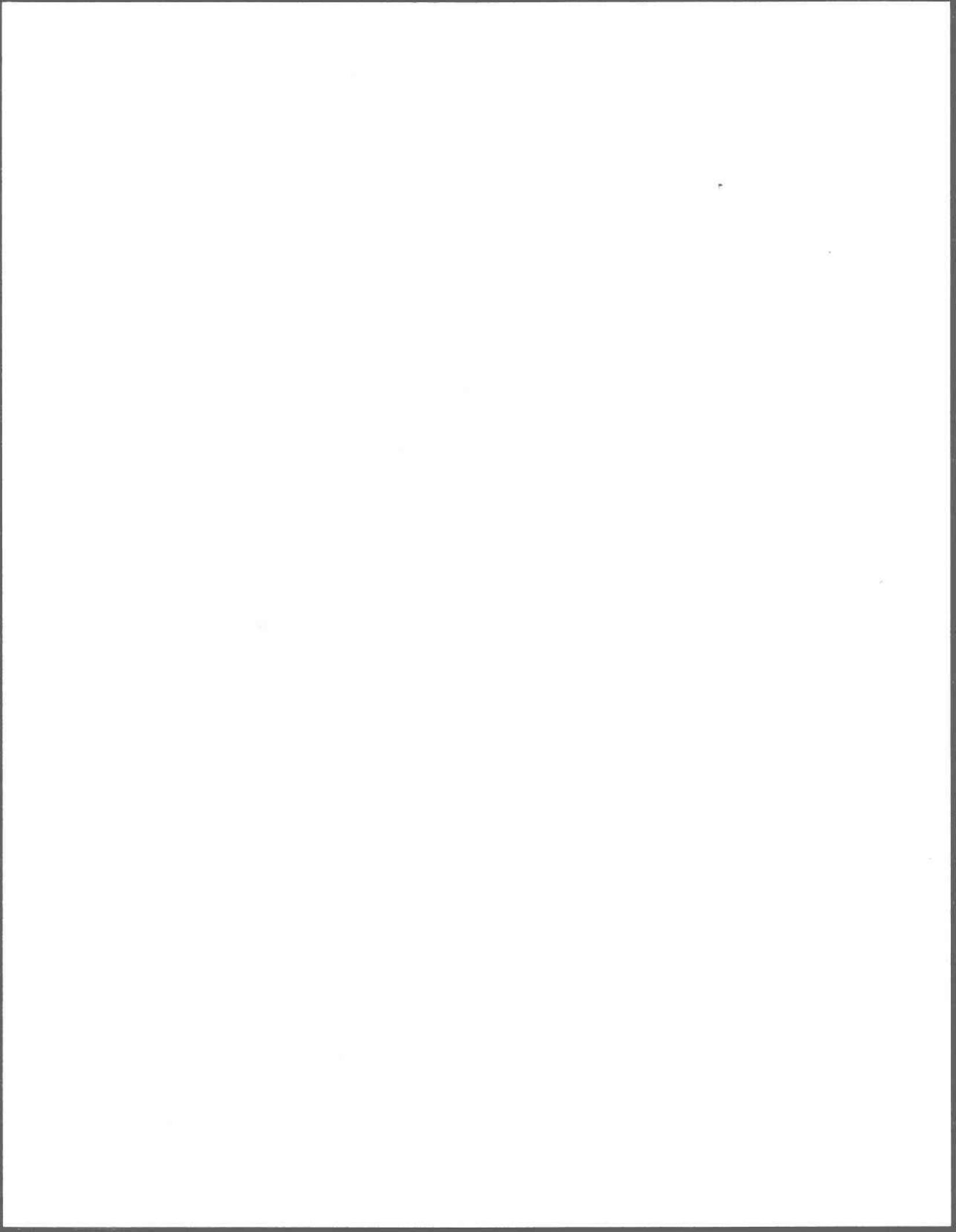
Certaines caractéristiques de la réaction du zinc avec le sédiment étudié se comparent à des caractéristiques de l'adsorption du zinc par des substrats bien définis comme les oxyhydroxydes de fer. En effet, le transfert du zinc de la solution au sédiment implique $1,2 H^+/Zn^{++}$, ce qui est dans l'ordre des valeurs de la littérature et comparable à des réactions d'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer (Dempsey et Singer, 1980). De plus, la constante d'équilibre d'adsorption globale (K) varie en fonction de la densité d'adsorption, de façon semblable au comportement observé pour les oxyhydroxydes de fer en milieux bien définis. Cependant, ces informations sont insuffisantes à elles seules pour démontrer que seuls les oxyhydroxydes de fer sont responsables de l'adsorption du zinc étudiée dans ce travail.

Le fait que K varie avec Γ (ou avec la concentration de M dans le système), même à des faibles valeurs de Γ , suggère que les sites d'adsorption ne sont pas tous identiques et en excès et peut avoir des conséquences importantes. En effet, plusieurs auteurs ont suggéré récemment des modèles d'adsorption compétitive pour calculer la distribution des métaux traces entre l'eau et les diverses phases des sédiments (Oakley et al., 1981; Luoma et Davis, 1983; Davies-Colley et al., 1984; Wiley et Nelson, 1984); ces modèles font intervenir les constantes d'adsorption. Il peut s'avérer nécessaire pour ces modèles de considérer l'effet de Γ dans l'expression des constantes d'adsorption, ce qui n'est pas le cas actuellement. D'autres chercheurs préconisent l'emploi de coefficients de distribution d'un métal entre l'eau et le sédiment (Nyffeler et al., 1984; Santschi et al., 1984). Ces coefficients de distribution doivent être utilisés avec prudence, étant donné qu'ils peuvent être fonction de la concentration de M dans le système. L'influence de Γ sur K peut aussi compliquer l'examen de la dépendance de K sur d'autres paramètres comme le pH (ex.: Tessier et al., 1985).

Les courbes de H^+ ajouté en fonction du temps de réaction suggèrent que le zinc ajouté réagit avec le sédiment de façon mesurable sur une période d'environ 20 jours. Cette période de temps est beaucoup plus longue que les temps relativement courts (minutes, heures) utilisés dans les études d'adsorption pour évaluer les constantes d'équilibre dans des milieux bien contrôlés. Il faut donc être prudent dans l'utilisation, pour des calculs en milieux naturels, de constantes d'adsorption obtenues en milieux bien définis. Même après un temps de réaction de 72 jours et à faible concentration ($7,06 \times 10^{-6}$ M), l'équilibre isotopique complet n'est pas atteint, particulièrement pour la fraction F3B, suggérant que seule une couche de surface des oxyhydroxydes de fer participe à des réactions d'adsorption.

La différence entre la distribution du zinc ajouté et celle du zinc initialement présent dans le sédiment peut s'expliquer par les possibilités suivantes; i) d'autres substrats que les oxyhydroxydes de fer adsorbent de façon importante Zn lorsque la concentration de zinc ajouté augmente; ii) lorsque $[Zn]$ ajouté augmente, l'adsorption (incluant celle sur les oxyhydroxydes de fer) se fait sur des sites de faible énergie, ce qui se traduit par une extraction majoritaire de Zn dans F1 et F2; iii) les sites d'adsorption correspondant à F3B ne sont pas atteints aussi rapidement par Zn que ceux correspondant à F1 et F2.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDERSON, M.A., M.I. TEJEFOR-TEJEDOR et R.R. STANFORTH (1985). Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite. Environ. Sci. Technol., 19: 632-637.
- ANDERSON, M.A. et A.J. RUBIN [éds.] (1981). Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science, 357 p.
- BALISTRIERI, L.S. et J.W. MURRAY (1982). The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1253-1265.
- BALISTRIERI, L.S. et J.W. MURRAY (1983). Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 1091-1098.
- BALISTRIERI, L.S. et J.W. MURRAY (1984). Marine scavenging: trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 921-929.
- BALL, J.W., D.K. NORDSTROM et E.A. JENNE (1980). Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2-A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. U.S. Geol. Surv., Water Resources Investigation 78-116, 109 p.
- BENJAMIN, M.M. et J.O. LECKIE (1981). Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. J. Colloid Interface Sci., 79: 209-221.
- BENJAMIN, M.M., K.F. HAYES et J.O. LECKIE (1982). Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation. J. Water Pollut. Contr. Fed., 54: 1472-1481.

- BROWN, D.W. (1979). Adsorption of lead from solution on the quartz and feldspar containing silt fraction of a natural streambed sediment. In: Jenne, E.A. [ed.], Chemical modeling in aqueous systems. ACS Symp. Ser. No 93, American Chemical Society, p. 237-260.
- CAMPBELL, P.G.C., M. BISSON, J. BOISVERT, R. BOUGIE, A. TESSIER et J.P. VILLENEUVE (1982). Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification. INRS-Eau, rapport interne No 145, 113 p.
- CARIGNAN, R. et A. TESSIER (1985). Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. Science, 228: 1524-1526.
- CHAO, T.T. (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36: 764-768.
- CROSBY, S.A., D.R. GLASSON, A.H. CUTTLER, I. BUTLER, D.R. TURNER, M. WHITFIELD et G.E. MILLWARD (1983). Surface areas and porosities of Fe(III) and Fe(II) derived oxyhydroxides. Environ. Sci. Technol., 17: 709-713.
- DAVIS, J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 679-691.
- DAVIS, J.A., R.O. JAMES et J.O. LECKIE (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computing of electrical double layer properties in simple electrolytes. J. Colloid Interface Sci., 63: 480-499.
- DAVIS, J.A. et J.O. LECKIE (1978). Effect of adsorbed-complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol., 12: 1309-1315.

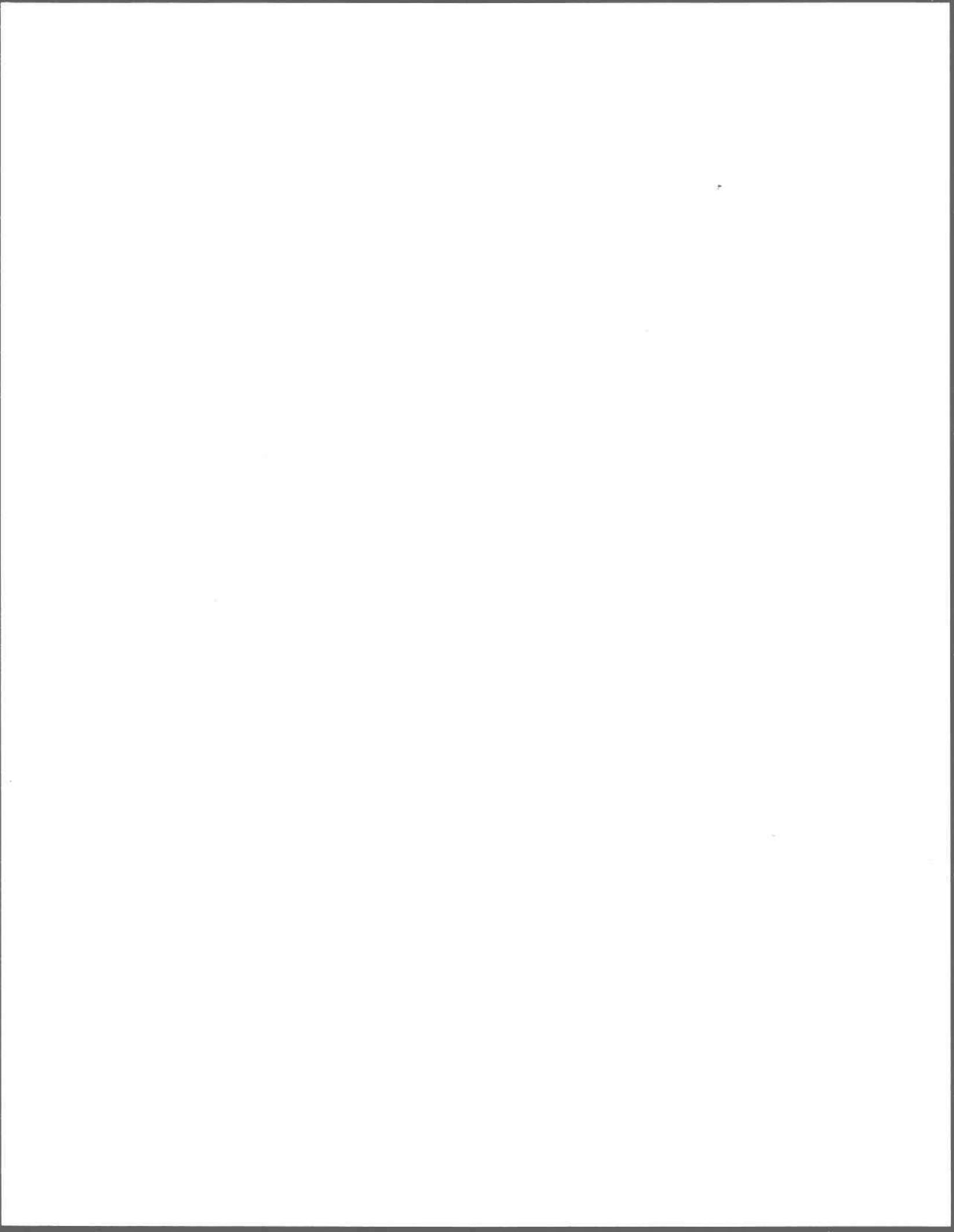
- DAVIS-COLLEY, R.J., P.O. NELSON et K.J. WILLIAMSON (1984). Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 491-499.
- DEMPSEY, B.A. et P.C. SINGER (1980). The effects of calcium on the adsorption of zinc by $MnO_x(s)$ and $Fe(OH)_3(am)$. *In*: Baker, R.O. [ed.], *Contaminants and sediments Vol. 2, analysis, chemistry and biology*. Ann Arbor Science Publishers, p. 333-352.
- FORBES, E.A., A.M. POSNER et J.P. QUIRK (1976). The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 27: 154-166.
- FÖRSTNER, U. et G.T.W. WITTMAN (1981). *Metal pollution in the aquatic environment* 2nd ed. Springer-Verlag, New York, 486 p.
- GADDE, R.R. et H.A. LAITINEN (1974). Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal. Chem.*, 46: 2022-2026.
- GARRELS, R.M., F.T. MACKENZIE et C. HUNT (1975). *Chemical cycles and the global environment assessing human influences*. Willian Kaufmann, California, 206 p.
- GUY, R.D., C.L. CHAKRABARTI et D.C. McBAIN (1978). An evaluation of extraction techniques for the fractionation of copper and lead in model sediment systems. *Water Res.*, 12: 21-24.
- HART, B.T. (1982). Uptake of trace metals by sediments and suspended particles: a review. *Hydrobiologia*, 91: 299-313.
- HESSLEIN, R.H., W.S. BROECKER et D.W. SCHINDLER (1980). Fates of metal radiotracers added to a whole lake; sediment-water interactions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37: 378-386.

- HICKEY, M.G. et J.A. KITTRICK (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.*, 13: 372-376.
- JAMES, R.O. et T.W. HEALY (1972). Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 40: 42-52.
- JENNE, E.A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. [ed.], Trace inorganics in water. Adv. Chem. Ser. 73, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 337-387.
- JENNE, E.A. (1977). Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes. In: Chappel, W.R. et K.K. Peterson [eds.], Molybdenum in the environment Vol. 2. Marcel Dekker, New York, p. 425-553.
- KINNIBURGH, D.G. et M.L. JACKSON (1981). Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: Anderson, M.A. et A.J. Rubin [eds.], Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science Publishers, p. 91-160.
- KOZAWA, A. (1959). On a ion exchange property. *J. Electrochem. Soc.*, 106: 552-556.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956). Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9: 1-32B.
- LANTZY, R.J. et F.T. MACKENZIE (1979). Atmospheric trace metals; global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 511-525.

- LION, L.W., R.S. ALTMANN et J.O. LECKIE (1982). Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 660-666.
- LOGANATHAN, P. et R.G. BURAU (1973). Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1277-1293.
- LUOMA, S.N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. *Sci. Total Environ.*, 28: 1-22.
- LUOMA, S.N. et G.W. BRYAN (1981). A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Sci. Total Environ.*, 17: 165-196.
- LUOMA, S.N. et J.A. DAVIS (1983). Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 12: 159-181.
- MILLWARD, G.E. et R.M. MOORE (1982). The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. *Water Res.*, 16: 981-985.
- MURRAY, J.W. (1975). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 505-519.
- NRIAGU, J.O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 409-411.
- NYFFELER, U.P., Y.H. LI et P.H. SANTOSCHI (1984). A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1513-1522.
- OAKLEY, S.M., P.O. NELSON et K.J. WILLIAMSON (1981). Model of trace-metal partitioning in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 474-480.

- RAPIN, F., G.P. NEMBRINI, U. FÖRSTNER et J.I. GARCIA (1983). Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environ. Technol. Lett.*, 4: 387-396.
- RENDELL, P.S., G.E. BATLEY et A.J. CAMERON (1980). Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 314-318.
- SANTSCHI, P.H., U.P. NYFFELER, P. O'HARA, M. BUCHHOLTZ et W.S. BROECKER (1984). Radiotracer uptake on the sea floor: results from the MANOP chamber deployments in the eastern Pacific. *Deep-Sea Res.*, 31: 451-468.
- SCHINDLER, P.W. (1967). Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxide carbonates. In: Stumm, W. [ed.], *Equilibrium concepts in natural water systems*. *Adv. Chem. Ser.* 67, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 196-221.
- SCHINDLER, P.W., B. FÜRST, R. DICK et P.U. WOLF (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . *J. Colloid Interface Sci.*, 55: 469-475.
- STUMM, W., C.P. HUANG et S.R. JENKINS (1970). Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, 42: 223-245.
- SUNDBY, B. et N. SILVERBERG (1985). Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 372-381.
- SWALLOW, K.C., D.N. HUME et F.M.M. MOREL (1980). Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 1326-1331.

- TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL et M. BISSON (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51: 844-851.
- TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL et M. BISSON (1980). Trace metal speciation in the Yamaska and St-François rivers (Québec). *Can. J. Earth Sci.*, 17: 90-105.
- TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL et M. BISSON (1982). Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, 16: 77-104.
- TESSIER, A., F. RAPIN et R. CARIGNAN (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 183-194.
- TEWARI, P.H., A.B. CAMPBELL et W. LEE (1972). Adsorption of Co^{2+} by oxides from aqueous solution. *Can. J. Chem.*, 50: 1642-1648.
- TIPPING, E., J.R. GRIFFITH et J. HILTON (1983). The effect of adsorbed humic substances on the uptake of copper(II) by goethite. *Croat. Chem. Acta*, 56: 613-621.
- WILEY, J.O. et P.O. NELSON (1984). Cadmium adsorption by aerobic lake sediments. *J. Env. Eng.*, 110: 226-243.



ANNEXES

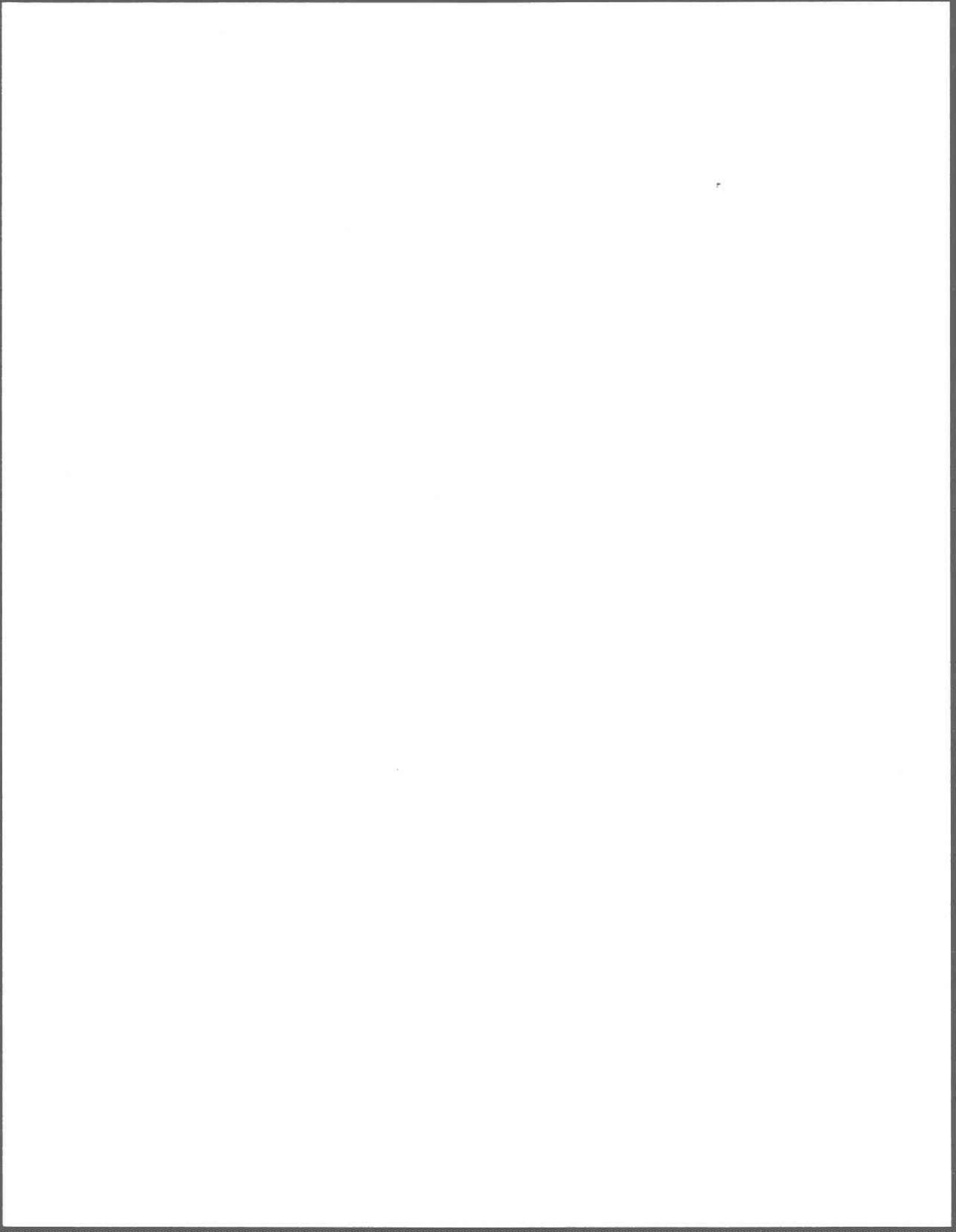


TABLEAU A.1 Concentration de fer extrait en variant la concentration de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

$\log \frac{\mu\text{g Fe extrait}}{\text{g sédiment sec}}$	$\log \frac{\text{mole de } \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}}{\text{g sédiment sec}}$
5,18	- 1,21
5,20	- 1,40
5,17	- 1,74
5,23	- 1,97
5,20	- 2,15
5,16	- 2,29
4,92	- 2,45
5,06	- 2,49
5,10	- 2,73
4,99	- 2,83
4,89	- 2,88
4,96	- 2,94
4,93	- 2,97
4,70	- 3,02
4,83	- 3,02
4,68	- 3,03
4,69	- 3,09
4,67	- 3,10
4,79	- 3,10
4,69	- 3,16

TABLEAU A.2 Concentration cumulative (10^{-5} mole/L) de base ajoutée pour rétablir le pH à 5,5.

Expérience	Temps (jours)													
	1	4	7	9	11	14	16	21	25	28	30	32	35	
E1	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	—	—	0	
E2	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	—	—	0	
E3	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	—	—	0	
E4	0	0	0	0	0	—	0	0	0	0	—	—	0	
E5	0	0	0,5	0,5	0,5	—	0,5	0,5	0,5	0,5	—	—	0,5	
E6	0	0	0	0	0,7	—	0,7	0,7	0,7	0,7	—	—	0,7	
E7	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	—	2,0	2,0	2,0	2,0	—	—	2,0	
E8	3,3	4,7	4,7	4,7	4,7	—	4,7	4,7	4,7	4,7	—	—	4,7	
E9	4,0	5,3	5,3	6,7	6,7	—	7,6	7,6	7,6	7,6	—	—	7,6	
E10	8,0	9,3	9,3	10,7	10,7	—	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	
E11	10,0	12,7	14,0	15,3	15,3	—	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	
E12	13,3	17,3	20,0	22,7	23,1	25,1	25,1	25,7	25,7	26,7	26,7	26,7	26,7	
E13	19,3	24,7	30,0	32,7	34,7	37,3	37,3	38,7	39,3	40,0	41,3	41,3	41,3	
E14	26,7	32,0	37,3	41,3	44,0	46,7	48,7	50,0	51,3	51,3	51,3	51,3	51,3	
E15	21,3	29,3	34,7	36,0	38,7	41,3	41,9	42,5	44,1	44,1	44,1	44,1	44,1	
E16	32,7	47,3	58,0	63,3	66,7	70,7	73,3	74,7	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	

TABLEAU A.3 Activité spécifique du zinc ($^{65}\text{Zn}/\text{Zn}_T$) dans les différentes fractions après 36 et 72 jours de réaction.

Fraction	36 jours ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$)		72 jours ($\mu\text{Ci}/\text{mmole}$)	
	E5	E15	E5	E15
F0	2 318	3,7	2 509	3,8
F1	2 731	3,8	2 761	3,6
F2	2 810	3,5	2 424	3,3
F3A	2 274	3,6	2 348	3,4
F3B	1 587	3,3	1 354	3,4
F4	131	2,8	119	2,8

TABLEAU A.4 Mole de H⁺ libéré par mole de zinc associé*.

Expérience	μmole de H ⁺ /g#	μmole de Zn associé*/g#
E1	—	—
E2	—	—
E3	—	—
E4	—	—
E5	3,13	3,13
E6	3,91	6,62
E7	11,72	15,28
E8	23,44	21,33
E9	44,53	29,50
E10	67,97	75,52
E11	95,31	104,04
E12	156,25	145,94
E13	242,19	199,59
E14	300,78	248,05
E15	242,97	268,22
E16	449,22	351,51

Par gramme de sédiment sec.

* Zinc ajouté qui s'est associé au sédiment pendant les 36 jours de réaction.

TABLEAU A.5 Valeurs de $\log K_d$ ¹ des mélanges E5 et E15 après 36 et 72 jours de réaction.

	$\log K_d$	
	E5	E15
36 jours	3,32	1,69
72 jours	3,34	1,69

¹ K_d est exprimé en kg solution/kg sédiment sec et calculé sur la base du ^{65}Zn .

K_d = activité du ^{65}Zn associé au sédiment par kg de sédiment sec/activité du ^{65}Zn dans l'eau surnageante par Kg d'eau du lac.

TABLEAU A.6 Valeurs de log K et log Γ calculées avec les équations (1.8) et (1.7) en utilisant diverses combinaisons des solutions d'extraction pour obtenir $\{Fe_T\}$ et (SOM)¹.

Expérience	Fraction(s) utilisée(s) pour les calculs ²											
	F3B		F3B + F3A		F3B + F3A + F2		F3B + F3A + F2 + F1					
	log K	log Γ	log K	log Γ	log K	log Γ	log K	log Γ				
E1	2,87	- 3,59	2,93	- 3,53	3,01	- 3,45	3,14	- 3,31				
E2	2,84	- 3,51	2,90	- 3,45	3,03	- 3,34	3,18	- 3,16				
E3	2,62	- 3,51	2,69	- 3,43	2,84	- 3,29	3,06	- 3,06				
E4	2,46	- 3,52	2,59	- 3,39	2,75	- 3,23	3,03	- 2,95				
E5	2,32	- 3,37	2,41	- 3,28	2,55	- 3,14	2,82	- 2,87				
E6	2,21	- 3,27	2,34	- 3,13	2,54	- 2,94	2,83	- 2,65				
E7	1,86	- 3,27	2,04	- 3,09	2,31	- 2,82	2,77	- 2,36				
E8	1,85	- 3,01	1,99	- 2,87	2,16	- 2,70	2,70	- 2,16				
E9	1,58	- 3,12	1,80	- 2,91	2,18	- 2,52	2,61	- 2,09				
E10	1,10	- 2,87	1,39	- 2,58	1,73	- 2,24	2,27	- 1,70				
E11	1,01	- 2,66	1,26	- 2,41	1,62	- 2,05	2,12	- 1,55				
E12	0,67	- 2,59	0,97	- 2,29	1,36	- 1,90	1,85	- 1,41				
E13	0,22	- 2,54	0,62	- 2,13	1,09	- 1,66	1,50	- 1,25				
E14	- 0,10	- 2,55	0,37	- 2,08	0,88	- 1,57	1,25	- 1,20				
E15	- 0,15	- 2,45	0,28	- 2,02	0,80	- 1,49	1,13	- 1,16				
E16	- 0,50	- 2,36	- 0,02	- 1,88	0,53	- 1,32	0,81	- 1,05				

¹ K est exprimé en L/mole et Γ est un nombre pur.

² F3B ... F3B + F3A + F2 + F1 sont les fractions (voir méthode d'extractions séquentielle à la section 2.5) d'où proviennent les concentrations de Fe et Zn nécessaires pour les calculs.

TABLEAU A.7 Valeurs de $\log K_d$ ($K_d = (SOM)/(M)$) et de $\log (SOM)^1$ obtenues à partir du tableau 3.1

Expérience	$\log K_d$	$\log SOM$
E1	3,82	- 2,64
E2	3,85	- 2,51
E3	3,73	- 2,40
E4	3,67	- 2,31
E5	3,42	- 2,26
E6	3,43	- 2,05
E7	3,38	- 1,75
E8	3,24	- 1,62
E9	3,21	- 1,49
E10	2,87	- 1,11
E11	2,70	- 0,97
E12	2,43	- 0,83
E13	2,06	- 0,69
E14	1,86	- 0,60
E15	1,73	- 0,56
E16	1,41	- 0,45

¹ La valeur de (SOM) correspond à la concentration totale de zinc associé au sédiment: elle est obtenue par la sommation des concentrations de zinc dans les fractions F1, F2, F3A, F3B et F4 du sédiment.

