

Université du Québec
INRS-ETE

**MOBILITÉ ET GÉOCHRONOLOGIE DU Pt ET DU Pd DANS LES
SÉDIMENTS DE DEUX LACS DU QUÉBEC**

Par
Luc Bérubé

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

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Claude Fortin
INRS-ETE

Examineur externe

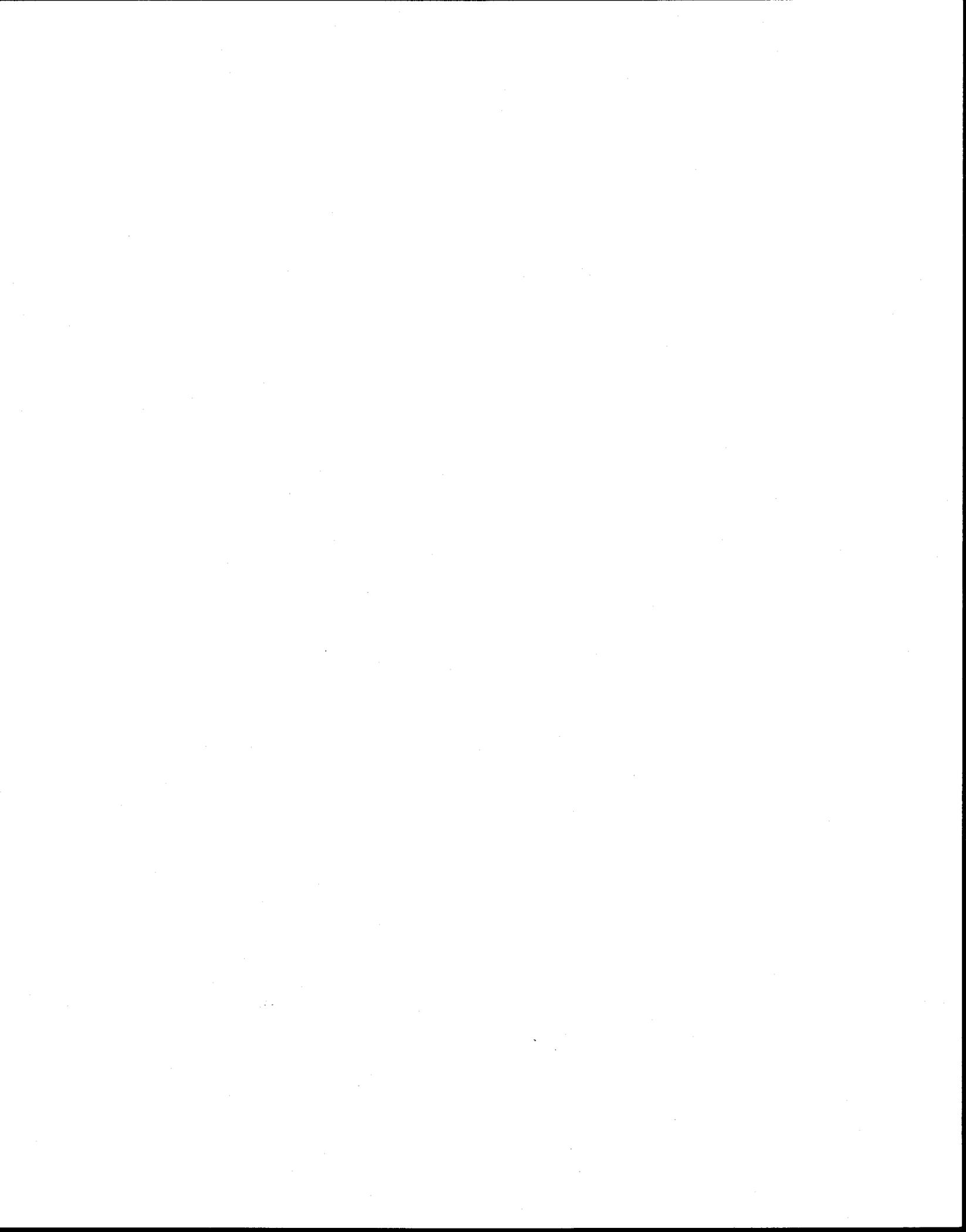
Conrad Grégoire
Analytical Chemistry
Research Laboratories
Geological Survey of Canada

Directeur de recherche

André Tessier
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Charles Gobeil
INRS-ETE



REMERCIEMENTS

Il y a quelques temps, Jacques Turcotte, professeur au département de chimie de l'Université Laval, connaissant mon intérêt pour la chimie analytique et l'environnement, me remettait cette offre de stage avec un certain André Tessier à l'INRS-ETE. L'été suivant, je me retrouvais dans une chambre environnementale, tuque sur la tête, foulard au cou, chantant d'inavouables chansons d'amour à des larves pour les inciter à construire de beaux tubes dans leur sédiment; de quoi sortir n'importe quel chimiste de l'ennui. Enthousiasmé par ce nouveau milieu très stimulant, j'ai, quelques mois plus tard, décidé de me lancer dans une maîtrise avec André Tessier. À l'INRS-ETE, j'ai pu donner un sens à mes connaissances de chimiste en les appliquant à la cause de l'environnement en plus d'approfondir ma compréhension de la nature en y ajoutant les points de vue de la biologie, de l'hydrogéologie et des mathématiques. C'est aussi à l'INRS-ETE que j'ai appris à travailler de façon plus structurée et efficace. Mes premiers remerciements vont donc à ma bonne étoile, au professeur Turcotte et à tous les gens qui ont participé à ces circonstances heureuses.

Merci à mon directeur, André Tessier, pour m'avoir trouvé un sujet de recherche aussi passionnant et plein de surprises, pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour son aide éclairée et généreuse. Merci à mon co-directeur, Charles Gobeil, pour l'intérêt qu'il a démontré envers mon travail et pour ses conseils.

Merci à Lise Rancourt qui, en plus d'être une agente de recherche remarquable, est une personne tout simplement exceptionnelle. Je te dois beaucoup Lise. Ne change surtout pas.

Merci à toute l'équipe de techniciens de laboratoire et spécialement à Pauline Fournier pour toutes ces heures que nous avons passées à apprivoiser l'ICP-MS, le nouveau jouet de luxe de l'INRS-ETE. Je tiens aussi à souligner l'apport précieux des connaissances et suggestions de Réal Gosselin au sujet des analyses ICP-MS. Merci à Catalina Alfaro-De la Torre pour son aide généreuse avec les digestions au four à micro-ondes. Merci à René Rodrigue pour son savoir-faire indispensable sur le terrain. Merci à l'équipe d'étudiants du groupe Tessier soit Alain, Céline, Lucie et Renée pour les idées et les conseils échangés. Merci aussi aux étudiants et professeurs biologistes pour avoir mis de la vie dans ma conception de la nature.

Finalement, pendant ma maîtrise comme dans toute ma vie, j'ai senti l'amour et l'inconditionnel soutien de mon père, de ma mère et de mon frère. Il y a beaucoup de vous dans ce travail.

Cette recherche a été rendue possible grâce au support financier de l'INRS et des bailleurs de fonds du réseau de recherche sur les métaux dans l'environnement, MITE (Mining Association of Canada; Ontario Power Generating Company; Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada).



RÉSUMÉ

Le platine (Pt) et le palladium (Pd) font partie des composantes actives des convertisseurs catalytiques automobiles installés sur toutes les nouvelles voitures depuis 1975 au Canada et aux États-Unis et depuis les années 1990 en Europe. Ce dispositif s'avère très efficace pour réduire les émissions automobiles nocives comme les NO_x, le CO et les HC. Cependant, il est maintenant reconnu que les convertisseurs catalytiques sont responsables d'une contamination en Pt et en Pd des milieux urbains et des zones à proximité de grandes autoroutes. Les connaissances actuelles sur les émissions automobiles de Pt et de Pd indiquent un risque potentiel pour l'humain et l'environnement, mais elles sont incomplètes et ne permettent pas d'en faire une évaluation éclairée.

La découverte récente de la contamination en Pt et en Pd de neiges et de glaces au Groenland, à des dizaines de milliers de kilomètres de toute activité humaine significative, a initié un débat sur le transport des émissions des convertisseurs catalytiques automobiles sur de grandes distances par voie atmosphérique. Dans la présente recherche, nous avons prélevé des carottes de sédiment dans deux lacs du Bouclier canadien (Tantaré et Vose) isolés de toute source directe de contamination en vue d'établir la chronologie du dépôt atmosphérique de Pt et de Pd. Les lacs ont été sélectionnés pour simplifier l'interprétation des profils : petit lac de tête, petit rapport de surface du bassin versant sur surface du lac, pas de bouleversements majeurs au cours des 100 dernières années sur le bassin versant et faible activité benthique au site d'échantillonnage. Le lac Tantaré est situé à 40 km au nord de la ville de Québec dans une réserve écologique et le lac Vose est localisé dans le parc Aiguebelle à 25 km de la ville de Rouyn-Noranda, site de la fonderie Horne (Noranda Inc.).

Nous avons choisi de déterminer le Pt et le Pd par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif couplée à la dilution isotopique (ICP-IDMS) puisque cette technique offre des limites de détection permettant de mesurer leur niveau naturel. Des interférences spectrales ont cependant compliqué les analyses de sédiments : l'oxyde d'hafnium sur le Pt; le cadmium et les oxydes d'yttrium et de zirconium sur le Pd. Vu l'importance de ces interférences, nous avons utilisé deux méthodes de contrôle des interférences pour attester la robustesse de nos données. Une partie de la solution de chaque échantillon de sédiment était analysée directement et les contributions des interférences au signal de l'élément d'intérêt étaient soustraites (méthode directe) tandis que l'autre partie de la solution subissait une extraction sur une résine échangeuse d'anions (méthode avec extraction) avant l'analyse ICP-IDMS. Nous avons choisi la résine Aliquat 336/C₁₈ pour sa capacité reconnue d'enlèvement de Hf, pour son élution ne demandant qu'un petit volume d'éluant (possibilité de pré concentration de l'élément d'intérêt) et pour son potentiel d'extraire le Pd et d'enlever ses interférences dans les mêmes conditions que pour le Pt. Préalablement à l'analyse des échantillons de sédiment, tout le processus analytique des deux méthodes a été validé par des essais sur des solutions synthétiques et des matériaux de référence certifiés (BCR-723, une poussière de route et GPt-7, un sol). Nous avons constaté que la résine Aliquat 336/C₁₈ permet

d'extraire le Pt et le Pd efficacement tout en enlevant la majorité de Hf, Y et Zr. Cependant, la résine ne permet pas d'enlever le Cd qui interfère avec le dosage du Pd.

La détermination de Pt dans les échantillons de sédiment par les deux méthodes de contrôle des interférences a donné des résultats semblables sans différence systématique. La concentration en Pt dans les sédiments variait entre $1,0 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $14,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ au lac Tantaré et entre $2,2 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $10,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ au lac Vose. Les profils de Pt des deux lacs montraient des tendances similaires avec une augmentation des concentrations près de la surface des sédiments. Le Pd n'a pas pu être déterminé par la méthode directe en raison de l'ampleur de l'interférence causée par Y. Par la méthode avec extraction, nous avons trouvé des concentrations en Pd augmentant vers la surface des sédiments de $5,8$ à $18,5 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les trois premiers centimètres au lac Tantaré. Tous les autres échantillons de sédiment ont montré des teneurs en Pd sous la limite de détection ($2,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$), probablement en raison de l'interférence causée par le Cd après extraction.

Nous avons montré que la bioturbation n'a pas d'influence significative sur la distribution de nos métaux dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose à nos sites d'échantillonnage. Pour vérifier l'influence des réactions de Pt et de Pd sur leurs profils sédimentaires, nous avons prélevé de l'eau interstitielle aux mêmes sites que les sédiments au moyen de dialyseurs et le Pt et le Pd dissous ont été déterminés par ICP-MS. La forme des profils de Pd dissous et les calculs effectués au moyen du code PROFILE ont révélé que Pd est très réactif et mobile dans les sédiments des deux lacs. La chimie de Pd y semble fortement liée à celle du fer. Nos calculs indiquent que les valeurs élevées de Pd à la surface des sédiments du lac Tantaré sont majoritairement dues aux réactions et non à une augmentation des apports anthropiques. Pour ce qui est de Pt, tous les échantillons d'eau interstitielle ont montré des concentrations en dessous de la limite de détection de $1,0 \text{ pM}$, ce qui a empêché une évaluation concrète de l'influence des réactions impliquant ce métal. Bien que plusieurs indices provenant de la littérature suggèrent que la diagenèse de Pt soit peu probable dans nos sédiments, l'absence de valeurs de concentrations en Pt dissous nous empêche de conclure définitivement sur le sujet.

En admettant la faible mobilité du Pt dans les sédiments, nous avons reconstruit la chronologie de ses flux de dépôt atmosphérique dans nos deux lacs. $\text{fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (1994) Pour nos deux lacs, les flux atmosphériques de Pt commencent à être détectable à partir du début du 20^e siècle et ont augmenté continuellement jusqu'aux jours présents. Les flux atmosphériques de Pt maximaux ont été mesurés pour l'année 1994 au lac Tantaré avec une valeur de $113 \text{ fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ et pour l'année 2000 au lac Vose avec une valeur de $66 \text{ fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Ces flux atmosphériques sont un peu supérieurs mais du même ordre de grandeur que ceux mesurés au Groenland. La contamination en Pt de l'atmosphère serait un phénomène affectant tout l'hémisphère Nord. L'évolution des flux mesurés est bien corrélée à l'évolution de la production d'éléments du groupe du platine à Sudbury en Ontario et aux États-Unis. Les émissions de l'industrie minière expliquent vraisemblablement l'augmentation des flux anthropiques avant 1975. Les flux plus élevés retrouvés au lac Tantaré après l'apparition des convertisseurs catalytiques suggèrent que le dispositif anti-pollution cause une contamination de l'atmosphère en Pt dépassant les zones urbaines.

TABLE DES MATIÈRES

<i>REMERCIEMENTS</i>	<i>iii</i>
<i>RÉSUMÉ</i>	<i>v</i>
<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	<i>vii</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>xi</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i>	<i>xiii</i>
1 INTRODUCTION	1
1.1 Exploitation du platine et du palladium	1
1.2 Les convertisseurs catalytiques automobiles	3
1.2.1 Naissance et expansion du marché	3
1.2.2 Principes de fonctionnement.....	5
1.2.3 Émission de Pt et de Pd par les CCT	6
1.3 Contamination des milieux urbains en Pt et en Pd	7
1.3.1 Source, dispersion et accumulation.....	7
1.3.2 Aperçu du risque environnemental	9
1.4 Indices d'une contamination atmosphérique étendue	12
1.5 Détermination d'ultra-traces de Pt et de Pd	13
1.6.1 L'ICP-MS quadripolaire	14
1.6.1.1 Principes de base	14
1.6.1.2 Interférences spectrales	14
1.6.2 Contrôle des interférences spectrales.....	17
1.6.2.1 Correction mathématique	17
1.6.2.2 Extraction par chromatographie ionique	17
1.6.2.3 Autres approches	19
1.6.3 Dilution isotopique	20
1.6.3.1 Principes de base	20
1.6.3.2 Équations principales.....	22
1.7 Objectifs	22

2. SÉLECTION DES LACS.....	25
2.1 Lac Tantaré.....	26
2.2 Lac Vose	28
3. MÉTHODES	31
3.1 Contrôle de la contamination	31
3.2 Échantillonnage	31
3.2.1 Sédiments	31
3.2.2 Eaux interstitielles.....	31
3.3 Détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par ICP-IDMS	32
3.3.1 Minéralisation des sédiments au four à micro-ondes	32
3.3.2 Application de la dilution isotopique	34
3.3.2.1 Analogues enrichis isotopiquement et isotopes de référence.....	34
3.3.2.2 Optimisation des ajouts d'analogue enrichi isotopiquement.....	36
3.3.3 Contrôle des interférences spectrales	38
3.3.3.1 Identification des espèces interférentes	38
3.3.3.2 Correction mathématique des interférences.....	39
3.3.3.3 Extraction par chromatographie à échange ionique.....	40
3.3.3.3.1. Sélection de la résine	40
3.3.3.3.2 Préparation de la résine Aliquat 336/C ₁₈	43
3.3.3.3.3 Procédure d'extraction	43
3.3.4 Mesure de R _{ID} par ICP-MS	44
3.3.5 Validation des méthodes ICP-IDMS	47
3.3.5.1 Solutions aqueuses synthétiques	47
3.3.5.2 Matériaux de référence certifiés.....	48
3.3.5.3 Limites de détection et précision	49
3.4 Autres analyses des sédiments.....	49
3.4.1 Datation	49
3.4.2 Détermination de Fe, de Mn et de Al	50
3.5 Analyses de l'eau interstitielle.....	50

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	53
4.1 Validation des méthodes d'analyse des sédiments	53
4.1.1 Témoins	53
4.1.2 Fixation, récupération et mesure de Pt et de Pd pour des solutions synthétiques.....	54
4.1.3 Justesse avec les matériaux de référence certifiés	58
4.1.3.1 Platine.....	59
4.1.3.2 Palladium.....	61
4.1.4 Précision des résultats sur des aliquotes de sédiments.....	61
4.1.5 Limites de détection.....	63
4.2 Profils de concentration dans les sédiments	64
4.2.1 Concentrations en Fe, Mn et Al.....	64
4.2.2 Concentrations en platine.....	66
4.2.3 Concentrations en palladium	69
4.3 Diagenèse	70
4.3.1 Contribution de la bioturbation.....	71
4.3.2 Contribution des réactions	71
4.3.2.1 Mobilité du palladium	72
4.3.2.1.1 Profils de concentration en Pd dissous.....	72
4.3.2.1.2 Modèle et paramètres utilisés.....	73
4.3.2.1.3 Résultats de la modélisation.....	77
4.3.2.1.4 Processus diagénétiques versus dépôt atmosphérique.....	78
4.3.2.1.5 Réactions impliquées dans la mobilité de Pd.....	80
4.3.2.2 Cas du platine	81
4.4 Inventaires du Pt anthropique	83
4.5 Chronologie des flux du Pt anthropique	84
4.6 Évaluation de l'impact des CCT et d'autres sources sur la contamination atmosphérique en Pt	87
5. CONCLUSION	91
6. BIBLIOGRAPHIE	93



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations en Pt et en Pd dans divers compartiments environnementaux en milieu urbain et leurs niveaux naturel.....	8
Tableau 1.2 : Principales interférences sur les isotopes de Pt et de Pd en ICP-MS avec leur abondance relative respective ainsi que la résolution spectrale requise pour les résoudre.....	16
Tableau 3.1 : Caractéristiques du réacteur HF50.....	33
Tableau 3.2 : Composition isotopique de Pt et de Pd dans l'environnement et dans les analogues enrichis isotopiquement Palladium-105 et Platinum-194.....	35
Tableau 3.3 : Rapports isotopiques optimaux (R_{opt}) et acceptables ($R_{acceptable}$) pour la détermination de Pt et de Pd par ICP-IDMS. Les isotopes de référence sont ^{195}Pt et ^{108}Pd et les isotopes enrichis sont ^{194}Pt et ^{105}Pd	37
Tableau 3.4 : Cinq méthodes de chromatographie à échanges ioniques applicables pour l'extraction des ÉGP en vue de leur détermination par ICP-IDMS à un niveau ultra-trace dans des matrices environnementales.....	41
Tableau 3.5 : Caractéristiques de l'ICP-MS X7 et conditions d'opération.....	45
Tableau 3.6 : Programmes d'acquisition en mode saut de pics pour les trois méthodes ICP-IDMS.....	46
Tableau 4.1 : Moyennes (\pm écart-type) des concentrations en Pt et en Pd mesurées dans n témoins par ICP-IDMS directe et après extraction calculées considérant une masse sèche d'échantillon de 250 mg.....	54
Tableau 4.2 : Taux de fixation et de récupération (%) pour ^{195}Pt , ^{194}Pd , Hf, Y, Zr et Cd obtenus lors de trois expériences identiques d'extraction sur la résine Aliquat 336/C ₁₈ ...55	55
Tableau 4.3 : Concentrations moyennes (\pm écart-type) en Pt et en Pd obtenues par analyse ICP-IDMS directe et après extraction lors de trois expériences identiques et valeurs attendues.....	57

Tableau 4.4 : Comparaison des taux fixation et de récupération (%) pour les couples d'isotopes $^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$ et $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ lors de trois expériences identiques d'extraction sur la résine Aliquat 336/C ₁₈	58
Tableau 4.5 : Moyennes (\pm écart-type) des concentrations en Pt et en Pd mesurées dans les CRM BCR-723 et GPt-7 par analyses ICP-IDMS directe et après extraction.....	59
Tableau 4.6 : Précision (%) obtenue pour la détermination de Pt dans des échantillons de sédiments de deux lacs par analyse ICP-IDMS directe et après extraction.....	62
Tableau 4.7 : Limite de détection lors de la détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par analyse ICP-IDMS directe et après extraction.....	63
Tableau 4.8 : Valeurs accordées aux différents paramètres nécessaires à la détermination des taux de réaction en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose pour la diffusion de Pd lié à l'acide fulvique (PdFA) ou en tant que Pd(OH) ₂	75
Tableau 4.9 : Taux de production-consommation de Pd dissous calculés pour la diffusion de Pd(OH) ₂ et de l'acide fulvique (PdFA) et délimitation des zones révélées par le code PROFILE dans les sédiments du lac Tantaré et du lac Vose.....	78
Tableau 4.10 : Inventaires de Pt anthropique accumulé dans le sédiment ($I_{\text{sed}}^{\text{Pt}}$) et reçu de l'atmosphère ($I_{\text{atm}}^{\text{Pt}}$) pour les lacs Tantaré et Vose avec les valeurs d'inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ accumulé dans le sédiment ($I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}$) et reçu de l'atmosphère ($I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$).....	83
Tableau 4.11 : Valeurs calculées de flux de diffusion de Pt (J_{D}) sous forme de Pt(OH) ₂ ou Pt-acide fulvique (PtFA) en supposant différents gradients de concentration dissous ($d[\text{Pt}]/dx$).....	87
Tableau 4.12 : Flux de Pt (J^{Pt}) observés aux lacs Tantaré et Vose au Québec, au lac Upper Mystic à Boston et au Mont Summit au Groenland avant et après l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles en 1975.....	88

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1** : Fractionnement de la demande dans différents domaines et demande totale pour le platine (a) et le palladium (b) en 2003 (Johnson Matthey, 2004).....2
- Figure 1.2** : Expansion internationale du marché des convertisseurs catalytiques au cours des trente dernières années (Johnson Matthey, 2004).....3
- Figure 1.3** : Évolution de la demande mondiale en platine (a) et en palladium (b) par domaine d'application (Johnson Matthey, 2004).....4
- Figure 1.4** : Schéma d'un convertisseur catalytique automobile de type CCT.....5
- Figure 1.5** : Schéma de la dispersion des ÉGP émis par les voitures équipées de CCT.....9
- Figure 1.6** : Concentration en Pt et en Pd dans les neiges et les glaces de Summit au Groenland en fonction de l'âge (tirée et modifiée de Barbante *et al.*, 2001).....12
- Figure 1.7** : Composition isotopique du platine dans un échantillon avant (a) et après (b) un ajout d'analogue enrichi en ^{194}Pt ($R_{\text{ID}} = S_{195}/S_{194}$).....21
- Figure 2.1** : Situation géographique des lacs sélectionnés. La localisation des lacs Tantaré et Vose est marquée par des triangles et celle des villes par des points.....26
- Figure 2.2** : Carte de la réserve écologique Tantaré incluant le tracé des limites territoriales du bassin versant du lac Tantaré et la carte bathymétrique du bassin où l'échantillonnage a eu lieu.....27
- Figure 2.3** : Carte bathymétrique du lac Vose. Le site d'échantillonnage est marqué d'un point noir.....29
- Figure 3.1** : Facteur d'amplification de l'erreur statistique f en fonction du rapport isotopique R_{ID} pour la détermination de Pt (a) et de Pd (b) par ICP-IDMS. Les isotopes de référence sont ^{195}Pt et ^{108}Pd et les isotopes enrichis sont ^{194}Pt et ^{105}Pd37
- Figure 3.2** : Montage pour l'extraction de Pt et de Pd sur la résine Aliquat 336/C₁₈.....43
- Figure 4.1** : Concentrations en Fe, Mn et Al dans les sédiments en fonction de la profondeur au lac Tantaré (a, b et c) et au lac Vose (d, e et f).....65

- Figure 4.2 :** Concentrations en platine dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b) déterminées par analyse ICP-IDMS directe (cercles pleins) et après extraction (cercles vides) en fonction de la profondeur et de l'année. Les limites de détection sont marquées par une ligne pleine pour l'analyse directe et par une ligne hachurée pour l'analyse après extraction. Les paires de même couleur associent les valeurs obtenues pour une même profondeur. Les astérisques désignent les valeurs qui n'ont pas été prises en compte dans l'interprétation générale du profil.....67
- Figure 4.3 :** Concentrations en palladium dans les sédiments du lac Tantaré déterminées par analyse ICP-IDMS avec extraction (cercles) en fonction de la profondeur et de l'année. La limite de détection (LDM) est marquée par une ligne hachurée. Des concentrations par défaut de 0,5 fois la LDM ont été attribuées aux échantillons pour lesquelles le Pd était indétectable (losanges; $1,4 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$).....70
- Figure 4.4 :** Profils verticaux de la concentration en Pd dans l'eau interstitielle des lacs Tantaré (a) et Vose (b). La ligne pleine horizontale situe l'interface sédiment/eau et la ligne verticale hachurée marque la limite de détection ($8,3 \text{ pM}$). L'astérisque indique que la valeur n'a pas été considérée dans les calculs et interprétations.....73
- Figure 4.5 :** Profils des taux de production-consommation de Pd dissous (lignes minces noires) en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b) calculés avec le code PROFILE. La ligne noire épaisse entre les points montre le meilleur ajustement obtenu avec PROFILE (valeur de r^2 indiquée) à partir du profil de concentrations expérimentales (points noirs) moyennes ($n = 3$) de Pd dissous. La ligne pointillée représente les taux d'irrigation calculés pour le lac Tantaré et la ligne horizontale hachurée situe l'interface sédiment/eau. Les résultats présentés ont été calculés en supposant que le Pd dissous est sous une forme complexée avec l'acide fulvique.....77
- Figure 4.6 :** Concentrations en Pd mesurées (points noirs pleins) et diagénétiques calculées pour sa diffusion sous forme d'un complexe Pd-acide fulvique (PdFA; triangles vides) et d'un hydroxyde neutre ($\text{Pd}(\text{OH})_2$; carrés vides) pour chaque profondeur dans le sédiment des lacs Tantaré (a) et Vose (b).....80
- Figure 4.7 :** Corrélations (valeurs de R^2 indiquées) entre les concentrations en Fe(II) et en Pd dissous en fonction de la profondeur dans les lacs Tantaré (a) et Vose (b).....81
- Figure 4.8 :** Flux de sédimentation (cercles pleins) et de dépôt atmosphérique (cercles vides) de Pt anthropique (J^{Pt_a}) en fonction de l'année aux lacs Tantaré (a) et Vose (b). La ligne noire horizontale situe l'année de l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles (1975) au Canada et aux États-Unis.....85
- Figure 4.9 :** Flux atmosphériques de Pt ($^{\text{Pt}}J_{\text{atm}}$) pour les lacs Tantaré et Vose comparés à la production canadienne d'ÉGP en fonction de l'année.....89

1 INTRODUCTION

1.1 Exploitation du platine et du palladium

Le platine (Pt) et le palladium (Pd) font partie des éléments du groupe du platine (ÉGP) avec le Ru, le Rh, l'Os et l'Ir. Le Pt et le Pd sont parmi les éléments les moins abondants de la croûte terrestre avec un niveau naturel de $0,4 - 0,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Wedepohl, 1995; Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). L'Afrique du Sud, le plus grand producteur d'ÉGP au monde, extrait et transforme 73 % de la production mondiale de Pt et 34 % de celle de Pd au Complexe Bushveld (Johnson Matthey, 2004). La Russie, deuxième grand producteur, fournit 16 % du Pt et 46 % du Pd. L'Amérique du Nord est troisième avec une production combinée au Canada et aux États-Unis de 5 % du Pt et de 13 % du Pd. Comme en Russie, l'extraction des ÉGP au Canada est en grande majorité un sous-produit de l'exploitation de mines de nickel et de cuivre. La plus importante exploitation d'ÉGP au Canada se trouve à Sudbury en Ontario.

La figure 1.1 illustre le fractionnement de la demande en platine et en palladium par grands domaines pour l'année 2003 (Johnson Matthey, 2004). Le platine métallique est ductile et malléable. Son point de fusion est très élevé ($1770 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est inerte à tous les réactifs courants dont l'eau, l'oxygène et même les acides concentrés. Le platine métallique est dissous seulement par l'eau régale et certains halogènes. Ces propriétés uniques en font un matériau essentiel dans la fabrication de creusets, d'électrodes, de verres, etc. En plus de ses qualités chimiques et physiques, sa rareté en fait un métal très recherché pour la confection de bijoux. Le platine sert aussi dans diverses applications médicales. Sous certaines formes organiques synthétiques comme le cisplatine et le carboplatine, il sert d'inhibiteur de la division cellulaire dans le traitement de divers cancers depuis 1977. De plus, il entre dans la composition des stimulateurs cardiaques (*pacemaker*) et de tubes flexibles utilisés en chirurgie. Quant au palladium, il possède généralement les mêmes propriétés que le platine, mais il est un peu plus réactif. Il sert en électronique dans la fabrication de condensateurs et de diverses autres composantes

des circuits d'ordinateurs. Sa place dans la composition des alliages utilisés en restauration dentaire est également bien connue.

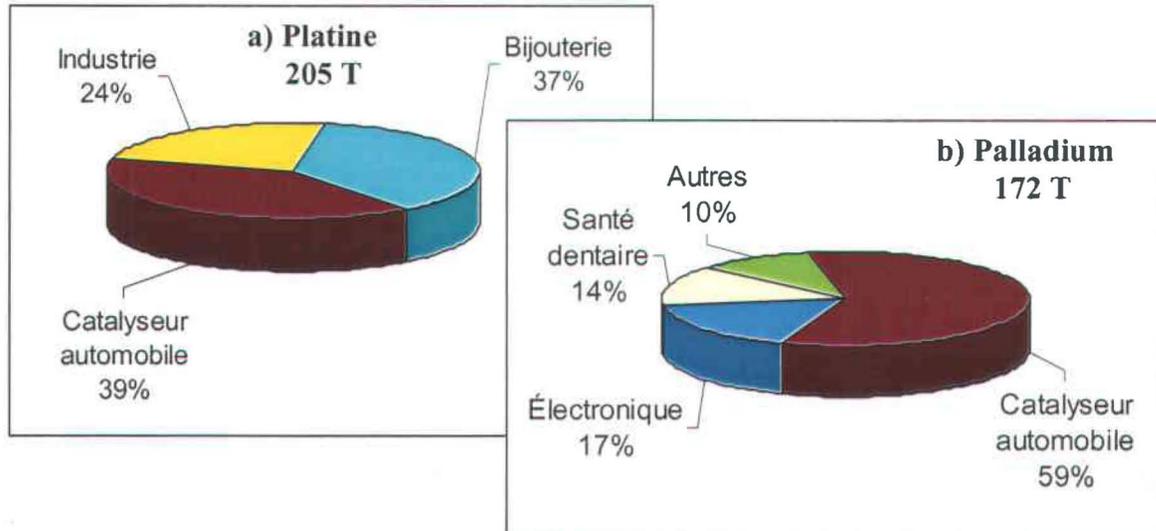


Figure 1.1 : Fractionnement de la demande dans différents domaines et demande totale pour le platine (a) et le palladium (b) en 2003 (Johnson Matthey, 2004).

Le platine et le palladium possèdent enfin des propriétés catalytiques exceptionnelles. Le platine est utilisé comme catalyseur de la production des acides nitrique et sulfurique, de la synthèse des silicones et de plusieurs autres réactions chimiques, notamment dans le domaine pétrochimique. De nos jours, l'utilisation la plus importante du platine et du palladium, autant pour l'économie que pour l'environnement, se trouve sans contredit dans le domaine de l'automobile. Le platine et le palladium, avec le rhodium (Rh), sont les composantes actives des convertisseurs catalytiques automobiles. Ce dispositif est conçu pour réduire l'émission de gaz nocifs dans l'environnement par les voitures. Plusieurs industries utilisent aussi des convertisseurs catalytiques au Pt et au Pd pour réduire leurs émissions atmosphériques.

1.2 Les convertisseurs catalytiques automobiles

1.2.1 Naissance et expansion du marché

En 1970, le président des États-Unis, Richard Nixon, présentait une série d'amendements au Air Quality Act de 1967 devant le Congrès. La nécessité de développer une technologie capable de réduire les émissions de polluants des automobiles y était clairement énoncée. L'industrie automobile répondit que c'était impossible. À cette époque de forte croissance économique, les épisodes de smog dans les grandes villes se multipliaient et gagnaient en ampleur. Les produits de la combustion du carburant automobile, soit le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC), les oxydes d'azote (NO_x) ainsi que les particules en suspension étaient responsables en grande partie de la détérioration de la qualité de l'air urbain.

Cinq ans après l'adoption des amendements de 1970, les premières voitures équipées d'un convertisseur

catalytique entraient sur le marché simultanément au Canada, aux États-Unis et au Japon. Bien que moins performants et durables que ceux d'aujourd'hui, les premiers modèles permettaient déjà de réduire significativement les émissions polluantes des automobiles en raison notamment de l'utilisation de catalyseurs comme le Pt et le Pd. Depuis, plusieurs autres pays industrialisés ont adopté des législations strictes sur les émissions

Canada (1975) États-Unis (1975) Japon (1975)	ANNÉES 1970
Allemagne (1984) Australie (1986) Corée du Sud	ANNÉES 1980
Mexique Chine, Taiwan, Thaïlande Malaisie Inde, Israël Estonie, Lettonie, Norvège Lituanie, Pologne République Tchèque Slovaquie, Slovénie Suisse, Hongrie Union Européenne essence (1993) diesel (1997)	ANNÉES 1990

Figure 1.2 : Expansion internationale du marché des convertisseurs catalytiques au cours des trente dernières années (Johnson Matthey, 2004).

polluantes et les convertisseurs catalytiques y ont graduellement fait leur apparition. La figure 1.2 illustre l'expansion internationale de l'utilisation des convertisseurs catalytiques depuis les années 1970 (Johnson Matthey, 2004). Pour l'ensemble de l'Union européenne (UE), l'introduction des convertisseurs catalytiques s'est faite en deux temps soit en 1993 sur les voitures à essence et en 1997 sur les voitures au diesel.

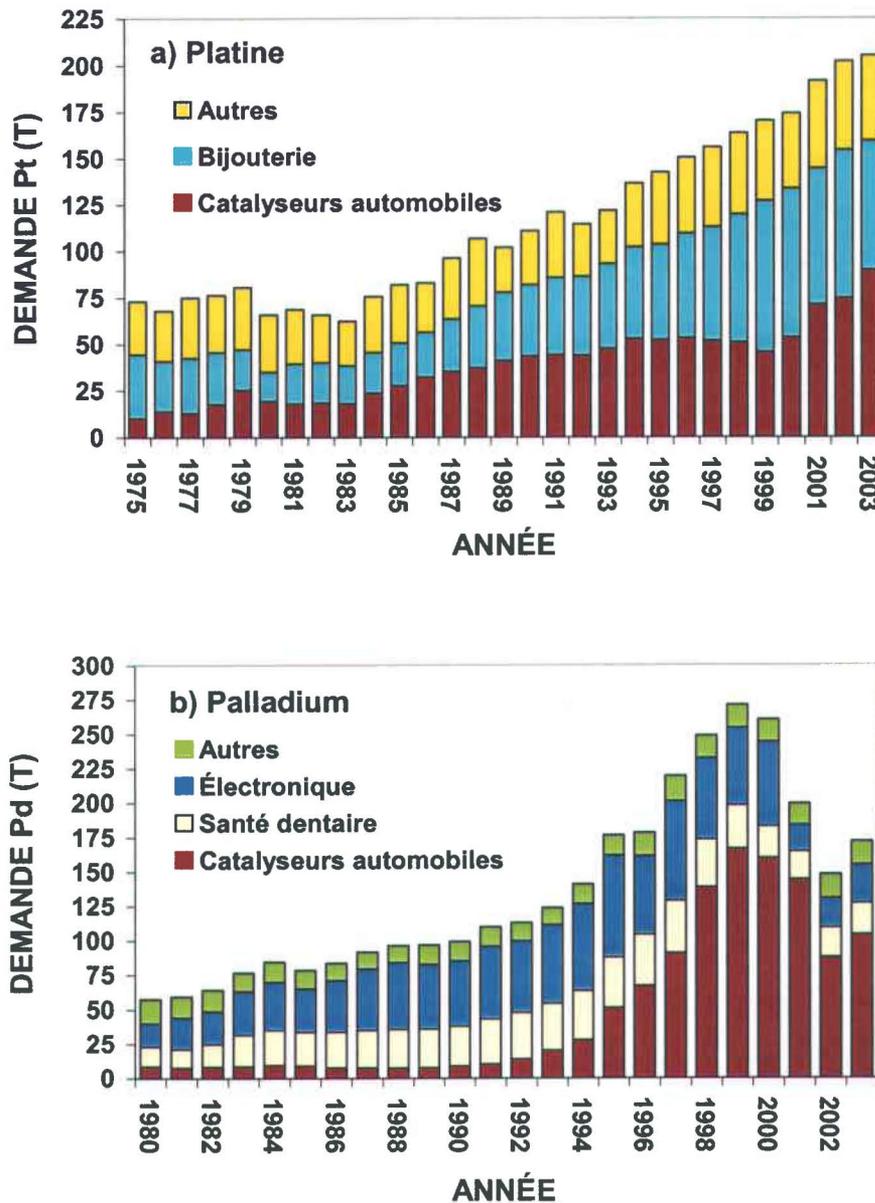


Figure 1.3 : Évolution de la demande mondiale en platine (a) et en palladium (b) par domaine d'application (Johnson Matthey, 2004).

L'expansion du marché des convertisseurs catalytiques est responsable d'une montée fulgurante de la demande pour le Pt et le Pd comme le montre la figure 1.3. En 2003, 39 % du platine et 59 % du palladium extraits ont servi à la fabrication de convertisseurs catalytiques automobiles et 86 % de la demande en ÉGP pour les convertisseurs catalytiques provenait de l'Amérique du Nord, de l'Europe et du Japon (Kendall, 2003).

1.2.2 Principes de fonctionnement

L'action d'un convertisseur catalytique augmente le taux de conversion des émissions automobiles, NO_x , CO et HC, en leurs produits moins nocifs et thermodynamiquement stables, N_2 , CO_2 et H_2O , avant leur rejet dans l'environnement. Le platine, le palladium ainsi que le rhodium participent aux réactions impliquées en tant que catalyseurs. La figure 1.4 montre la structure d'un

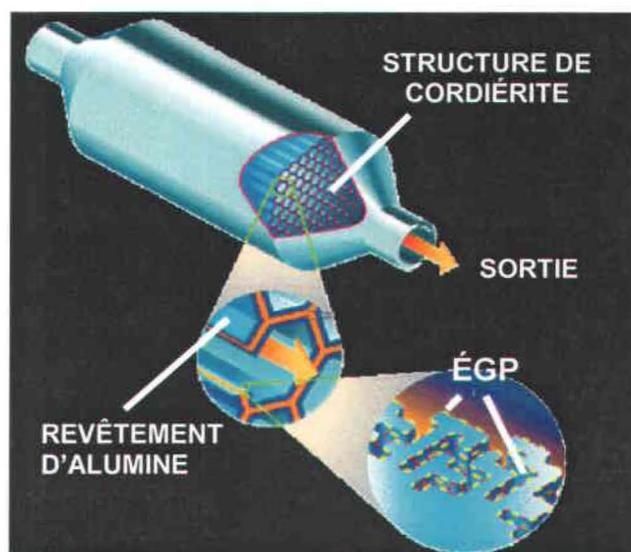


Figure 1.4 : Schéma d'un convertisseur catalytique automobile de type CCT.

convertisseur catalytique trifonctionnel (CCT) utilisé aujourd'hui. À l'intérieur d'un boîtier en acier inoxydable, un monolithe, généralement fait de cordiérite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), sert de substrat pour un revêtement d'alumine (Al_2O_3). C'est dans ce revêtement que sont imprégnés les ÉGP dans leur forme métallique ainsi qu'un mélange d'oxydes de métaux qui améliore la dispersion des ÉGP et augmente la résistance de la structure. La structure « *honeycomb* » du monolithe et la porosité élevée de l'alumine contribuent à augmenter la surface de contact entre les gaz d'échappement et la partie active du convertisseur dans un volume restreint. Sous des conditions d'opération optimales, le CCT moderne élimine 90 % des NO_x , CO et HC ainsi que 30 % à 40 % des particules solides en suspension (Johnson Matthey, 2004).

1.2.3 Émission de Pt et de Pd par les CCT

Il est maintenant reconnu que les voitures munies d'un CCT contaminent en ÉGP les milieux urbains (section 1.3). Durant l'opération d'un convertisseur catalytique, le Pt et le Pd ne sont pas consommés par les réactions chimiques qu'ils catalysent. Cependant, certains processus entraînent le rejet dans l'environnement de particules contenant des ÉGP. La détérioration mécanique est probablement la principale cause de rejet d'ÉGP particulières dans l'environnement par les CCT. Les vibrations causées par les cycles du moteur affaiblissent l'adhésion du revêtement sur le monolithe, menant à des pertes de surfaces actives (Palacios *et al.*, 2000).

La taille des particules émises par le CCT serait distribuée comme suit : 62 à 67 % de particules larges ($> 10 \mu\text{m}$); ~ 21 % de particules moyennes ($3,1 - 10 \mu\text{m}$); ~ 13 % de petites particules ($< 3,1 \mu\text{m}$) (Artelt *et al.*, 2000). Schlögl *et al.* (1987) ont caractérisé la structure de ces particules par rayon X. Elles seraient composées de nanoparticules de Pt attachées à des particules plus larges d'alumine. 99 % du platine émis serait métallique et seulement la surface des nanoparticules serait oxydée. Aussi, des silicates émis par les CCT seraient porteurs de palladium (Dongarra *et al.*, 2003). Une partie significative des émissions de Pt et de Pd des CCT est soluble dans des solutions aqueuses acides. Dans une solution de 0,2 M HNO_3 , cette fraction soluble se situe entre 0,1 % et 10 % pour le Pt et entre 10 % et 30 % pour le Pd (Artelt *et al.*, 2000; Köning *et al.*, 1992; Moldovan *et al.*, 1999; Moldovan *et al.*, 2002).

Depuis 1975, la structure et la composition en ÉGP des convertisseurs catalytiques ont plusieurs fois changé (Ravindra *et al.*, 2004). En 1997, le CCT d'une voiture familiale vendue en Amérique du Nord contenait environ 1,8 g d'ÉGP (Barefoot, 1997). Le taux d'émission d'ÉGP d'un CCT est affecté par la vitesse de l'automobile, le type de moteur, le type et l'âge du catalyseur et l'ajout d'additifs à l'essence (Artelt *et al.*, 2000; Ely *et al.*, 2001; Köning *et al.*, 1992). De plus, les conditions d'opération du CCT ne sont pas toujours idéales, ce qui entraîne une intensification des émissions (Schäfer et Puchelt, 1998). Plusieurs simulations en laboratoire (*bench experiment*) ont été menées pour déterminer le facteur d'émission ($\text{ng}\cdot\text{km}^{-1}$) d'ÉGP par

échantillonnage direct à la sortie de CCT (Artelt *et al.*, 2000; Köning *et al.*, 1992; Moldovan *et al.*, 1999; Moldovan *et al.*, 2002). Selon les conditions d'expérience, ce facteur varie amplement, soit de 2 à 650 ng·km⁻¹ pour le Pt et de 7 à 250 ng·km⁻¹ pour le Pd.

1.3 Contamination des milieux urbains en Pt et en Pd

1.3.1 Source, dispersion et accumulation

La contamination en platine des milieux urbains est abondamment documentée. Les données sont plus rares pour le palladium et encore plus pour les autres ÉGP. Le tableau 1.1 présente les teneurs en Pt et en Pd observées dans des particules en suspension dans l'air, des sols, de la végétation, des sédiments et des organismes aquatiques prélevés dans plusieurs grandes villes. Il est maintenant admis que cette contamination provient majoritairement des voitures¹. Les preuves sont nombreuses et accablantes (références données au tableau 1.1). Dans les aérosols et les sols, les concentrations en ÉGP sont proportionnelles à la densité du trafic à proximité du site d'échantillonnage. Les concentrations en ÉGP dans les sols de surface atteignent des maximums à moins d'un mètre des routes et diminuent pour revenir près des niveaux naturels à environ 10 mètres. Les profils sédimentaires datés du lac Upper Mystic à Boston montrent que la contamination a débuté au milieu des années 1970 et qu'elle progresse continuellement depuis; ces dates correspondent à l'apparition des CCT puis à l'expansion de leur utilisation. Aussi, les rapports d'abondance en masse Pt/Rh dans les échantillons de sédiments récents sont sensiblement les mêmes que dans la composition des CCT. Les niveaux de contaminations sont substantiels : dans l'air, les sols et les sédiments, les concentrations en Pt atteignent des valeurs 100 fois plus élevées que le niveau naturel. Trop peu de données ont été recueillies en Amérique du Nord. Les niveaux de

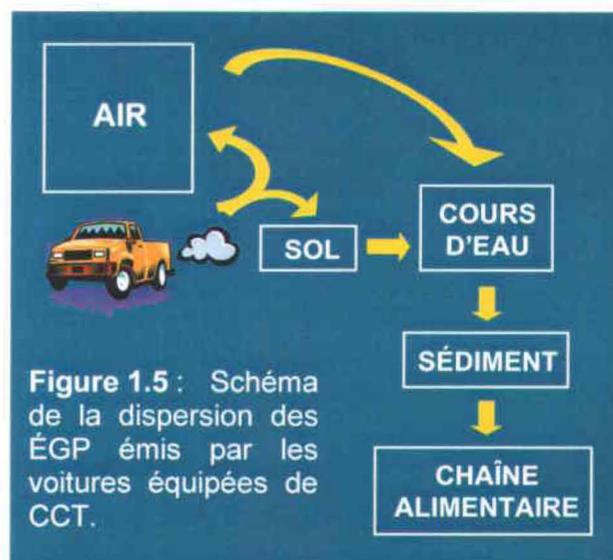
¹ Les effluents d'hôpitaux et de cliniques de dentiste constituent d'autres sources d'ÉGP dans l'environnement urbain et contaminent les eaux d'égouts et les boues municipales. Cependant, les flux engendrés seraient mineurs ou même négligeables par rapport à ceux des CCT (Helmert et Kümmerer, 2000; Kümmerer et Helmert, 1997; Laschka et Nachtwey, 2000)

contamination pourraient y être encore plus élevés puisque le CCT était sur nos routes 15 ans avant l'Europe.

Tableau 1.1 : Concentrations en Pt et en Pd dans divers compartiments environnementaux en milieu urbain et leurs niveaux naturels.

Ville/Pays	Spécifications	[Pt] ng.g ⁻¹ ou indiquée	[Pd] ng.g ⁻¹ ou indiquée	Référence
Particules dans l'air urbain				
Californie, États-Unis		< 0,05 pg.m ⁻³		Johnson et al., 1975
Californie, États-Unis			< 0,06 pg.m ⁻³	Johnson et al., 1976
Allemagne	zones rurales, avant CCT	< 0,6 - 1,8 pg.m ⁻³		WHO, 2000
Francfort, Allemagne	1992	19,5 pg.m ⁻³		Zereini et al., 2001
	1998 (n = 6)	147 pg.m ⁻³		
Vienne, Autriche	< 30 µm, moyenne hebdomadaire	38,1 pg.m ⁻³	14,4 pg.m ⁻³	Kanitsar et al., 2003
Francfort, Allemagne	< 22 µm, moyenne (n = 20)			Zereini et al., 2004
	banlieue	5,1 pg.m ⁻³	2,8 pg.m ⁻³	
	< 1000 voitures/jour	6,0 pg.m ⁻³	6,0 pg.m ⁻³	
	325 550 voitures/jour	23,0 pg.m ⁻³	14,7 pg.m ⁻³	
Poussières et sols de surface				
Niveau naturel	croûte terrestre	0,4	0,4	Wedepohl, 1995
Richmond, Angleterre	sol rtes mineures / intermédiaires	0,3 - 8		Farago et al., 1996
	poussière			
	intersections rtes majeures	0,4 - 29,8		
	rtes mineures / intermédiaires	0,4 - 4,3		
Francfort, Allemagne	sol (n = 69) autoroutes	72	6	Zereini et al., 2000
	sol (n = 10) urbain	46	4	
Göteborg, Suède	poussière routes			Rauch et al., 2000
	1984; < 63 µm (63-125 µm)		43,3 (54,1)	
	1998; < 63 µm (63-250 µm)	157 (171)	472 (395)	
États-Unis	sol routes	64 - 73		Ely et al., 2001
Madrid, Espagne	poussière autoroute < 63 mm	144 - 339		Gomez et al., 2003
Rankweil, Autriche	sol routes; fonction de la distance de la route			Fritsche et Meisel, 2004
	0,20 m	134	21,2	
	2,20 m	9,14	1,57	
	10,20 m	2,89	0,79	
Végétation				
Allemagne	gazon routes			Helmers et Mergel, 1998
	1994	3,6		
	1997	10,6		
	gazon zones non polluées	< 0,03		
Palerme, Italie	aiguilles de pin			Dongarra et al., 2003
	de zones rurales à urbaines	1 à 102	1 à 45	
Sédiments				
Göteborg, Suède	rivières Kvillebäcken et Mölndalsan	8,3 - 11,2		Rauch et Morrison, 1999
Boston, États-Unis	Port de Boston (1996)	3,8	4,2	Tuit et al., 2000
Göteborg, Suède	rivière Mölndal (< 63 µm, 1999)	53,9	38,7	Moldovan et al., 2001
Kent, Angleterre	rivière Stour (1999)	< 0,29 - 4,42	0,08 - 5,71	De Vos et al., 2002
Boston, États-Unis	carottes datées 1880-2002	1 - 68	2 - 38	Rauch et Hemond, 2003; Rauch et al., 2004a
	lac Upper Mystic			
Organismes aquatiques				
Göteborg, Suède	Asellus aquaticus (invertébré)			Rauch et Morrison, 1999
	après dépuraton	160 - 4500		
	rivières Kvillebäcken et Mölndalsan			
Göteborg, Suède	Asellus aquaticus (invertébré)			Moldovan et al., 2001
	après dépuraton	5,1 - 118,8	76,9 - 145,1	
	rivière Mölndal			

La figure 1.5 schématise la dispersion de Pt et de Pd à partir du pot d'échappement d'une voiture équipée d'un CCT selon les connaissances actuelles. Les voitures émettraient des particules solides porteuses de Pt et de Pd majoritairement sous forme élémentaire. Ces particules resteraient en suspension dans l'air puis se déposeraient plus ou moins loin



de leur point d'émission selon leur taille et les conditions atmosphériques. La question de la dispersion sur de plus longues distances est abordée à la section 1.4 et constitue le cœur de la présente recherche. Les émissions de platine et de palladium seraient transportées vers les égouts et les cours d'eau urbains par ruissellement ou par déposition atmosphérique selon des proportions inconnues et variables. Comme la plupart des métaux, le Pt et le Pd s'accumulent dans les sédiments qui peuvent constituer une voie d'entrée dans la chaîne alimentaire.

1.3.2 Aperçu du risque environnemental

Rares et inertes de réputation, le Pt et le Pd ont longtemps été ignorés dans les recherches sur le danger des métaux pour l'humain et l'environnement. Depuis une dizaine d'années cependant, avec la découverte sans équivoque que les voitures équipées de CCT contaminent les milieux urbains, plusieurs inquiétudes ont été soulevées. En Europe, après seulement une dizaine d'années d'utilisation, les concentrations en Pt dans les sols et l'air des zones de circulation automobile intense sont déjà de 10 à 100 fois supérieures aux niveaux naturels. Actuellement, les données sur la biodisponibilité et la toxicité de Pt et de Pd sont encore insuffisantes pour faire une évaluation éclairée du risque qu'ils représentent pour l'humain et l'environnement. La méconnaissance de la problématique

et les difficultés analytiques reliées au dosage des ÉGP sont présentement les plus grands freins au développement d'une analyse de risque adéquate. Néanmoins, quelques initiatives comme le projet CEPLACA (Assesment of Environmental Contamination Risk by Platinum, Rhodium and Palladium from Automobile Catalyst) financé par l'Union européenne ont permis d'acquérir des informations pertinentes et d'établir les pistes à emprunter dans les recherches futures. L'état des connaissances a été revu récemment dans les publications de Zereini et Alt (2000), de WHO (2000), de Ravindra *et al.* (2004) et de Ek *et al.* (2004).

La bioaccumulation d'ÉGP d'origine automobile a été démontrée pour des espèces aquatiques, soit des isopodes, des moules et des parasites d'anguille; le palladium s'avèrerait plus biodisponible que le platine (Moldovan *et al.*, 2001; Sures *et al.*, 2002; Zimmermann *et al.*, 2002; Sures *et al.*, 2003). Certains auteurs (Peterson et Minski, 1985; Wei et Morrison, 1994) soupçonnent même que la biométhylation d'espèces solubles de platine par des bactéries serait une voie d'entrée dans la chaîne alimentaire. Par contre, selon Zereini *et al.* (1997), le platine d'origine automobile serait inerte et peu mobile dans des conditions naturelles. De plus, il ne serait que peu pris en charge par des plantes cultivées pour l'alimentation (Lustig *et al.*, 1997). D'autre part, il a été démontré que le platine présent dans les poussières de tunnels routiers subit des transformations augmentant sa solubilité lorsque mis en contact avec du sol, des substances humiques ou d'autres ligands naturels pendant des périodes de 3 à 60 jours (Lustig *et al.*, 1998a,b). Somme toute, les hypothèses sur le comportement du Pt et du Pd dans l'environnement sont largement divergentes selon les auteurs.

Le seul effet documenté des ÉGP sur l'humain² est celui des chloroplatinates (PtCl_x^{y-}) sur les travailleurs des industries de la fabrication des CCT et du raffinage des ÉGP (WHO, 2000; Merget, 2000). Il a été démontré que l'exposition par voie respiratoire aux aérosols de chloroplatinates peut causer de l'asthme et le syndrome du rhume tandis qu'une exposition par voie de contact cutané peut causer des conjonctivites et de

l'urticaire. Dans plusieurs cas, l'asthme engendré aurait persisté après un arrêt de travail prolongé. Les sujets soumis à une forte exposition deviendraient hypersensibles. Les chloroplatinates pourraient constituer une partie des émissions solubles de Pt des CCT (0,1 à 10 %; chapitre 1.2.3), notamment lorsque des additifs pour l'essence contenant des halogènes sont utilisés (Moldovan *et al.*, 2002). Aussi, il est possible que des chloroplatinates soient présents dans les CCT neufs puisque, lors de leur fabrication, le platine est déposé sur la structure de cordiérite sous cette forme avant d'être réduit en platine métallique.

Selon les connaissances actuelles, il est difficile de relier précisément la dose à l'effet en milieu de travail et encore plus d'extrapoler pour les émissions automobiles en milieu urbain. Néanmoins, Rosner et Merget (2000) proposent une NOEL (*No Observed Effect Level*) de $15 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en Pt total dans l'air urbain. La concentration la plus élevée en Pt mesurée dans l'air urbain ($2,74 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) a été observée à Copenhague au Danemark en 1997, soit seulement 5 ans après l'apparition des CCT (Probst *et al.*, 2001). Les observations plus typiques se situent entre $0,010 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ et $0,100 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'air des grandes villes d'Europe (tableau 1.1). Les niveaux actuels de contamination en ÉGP dans l'air des grandes villes d'Amérique du Nord ne sont pas connus et ce, 30 ans après l'introduction des CCT.

Quelques informations pertinentes sur les autres effets du platine sur l'humain et l'environnement sont contenues dans la revue de Gebel (2000). Les chloroplatinates sont les espèces de platine les plus toxiques pour les rats par voie orale avec une DL_{50} variant entre $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Le platine métallique et les oxydes de platine seraient inoffensifs. Tous les travaux sur le potentiel cancérigène du platine ont été orientés vers l'utilisation du cisplatine dans le traitement de certains cancers. Pour le palladium et les autres ÉGP, l'état des connaissances est presque nul.

² Mises à part les nombreuses publications sur le cisplatine utilisé dans le traitement de cancers (Gebel, 2000). Selon les connaissances actuelles, les risques correspondants s'appliquent seulement aux patients et aux travailleurs de la santé mis en contact directement et ne seront pas discutés dans le présent document.

1.4 Indices d'une contamination atmosphérique étendue

À Summit au Groenland, des carottes de glaces et de neiges ont été prélevées, datées et analysées pour leurs concentrations en Pt et en Pd (Barbante *et al.*, 2001). Le site d'échantillonnage se trouve à 3238 m d'altitude et à des dizaines de milliers de kilomètres de toute activité humaine significative. Ces carottes ont permis d'établir des profils historiques de concentrations depuis les temps anciens (7000 A.C.) jusqu'à nos jours (1995). Les principaux

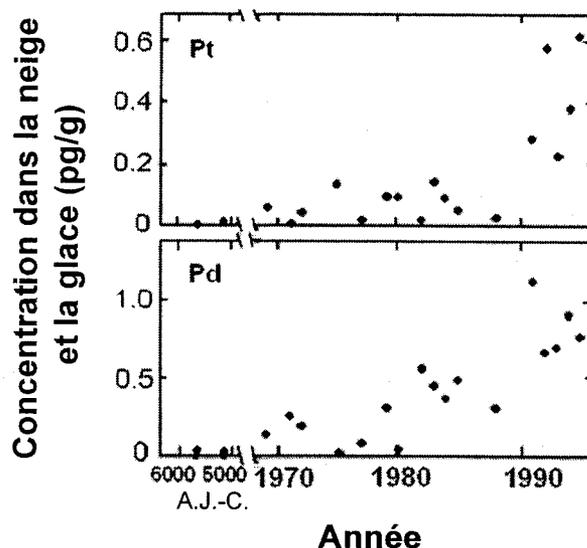


Figure 1.6 : Concentration en Pt et en Pd dans les neiges et les glaces de Summit au Groenland en fonction de l'âge (tirée et modifiée de Barbante *et al.*, 2001)

résultats sont présentés à la figure 1.6. Ces profils ont révélé pour la première fois la possibilité d'une contamination atmosphérique globale en platine et en palladium. La contamination atmosphérique globale aurait débuté autour de l'année d'apparition des CCT en Amérique du Nord (1975) et se serait intensifiée à partir du début des années 1990. Les rapports de masse Pt/Rh dans les neiges récentes se sont avérés semblables à ceux de la composition des CCT. La contamination observée avant 1975 indique que d'autres sources d'ÉGP anthropiques pourraient contaminer l'atmosphère globalement. Barbante *et al.* (2003) ont ensuite détaillé les variations saisonnières des concentrations en Pt et en Pd à Summit sur une période de 5 ans (1991 - 1995). Leurs résultats ont révélé l'influence de l'intensité des activités minières en Russie sur les fluctuations saisonnières des contaminations en ÉGP, surtout pour le palladium. Quelques années avant, Gregurek *et al.* (1999) avaient démontré que les activités minières en Russie contaminaient la neige à 8 km des installations.

Pour vérifier la portée des émissions des CCT à moyenne échelle, Rauch *et al.* (2004b) ont analysé des carottes d'une tourbière ombrotrophique à 300 m d'une route majeure du Massachusetts, É.U. Les concentrations en Pt et en Pd variaient verticalement, mais de façon désordonnée, sans tendance historique. Selon les auteurs, les ÉGP seraient mobiles dans la tourbe; cette matrice ne permettrait pas de faire le suivi *a posteriori* du dépôt atmosphérique de Pt et de Pd.

Les sédiments lacustres constituent un piège important pour les métaux d'origine atmosphérique et enregistrent la chronologie de leur dépôt lorsque qu'ils ne sont pas perturbés de façon significative par la diagenèse. Nous avons utilisé cette approche pour élucider la chronologie du dépôt atmosphérique du platine et du palladium au Québec. Les lacs utilisés ont été sélectionnés selon des critères particuliers pour simplifier l'interprétation des profils (section 2).

1.5 Détermination d'ultra-traces de Pt et de Pd

Les concentrations en Pt et en Pd attendues dans les sédiments lacustres datant de la période préindustrielle sont de l'ordre des niveaux naturels dans la croûte terrestre, soit $0,4 - 0,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Wedepohl, 1995; Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). Les techniques populaires de spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) et même la spectrométrie d'adsorption atomique au four de graphite (GFAAS) n'offrent pas les capacités de détection requises. Au cours des dix dernières années, l'inquiétude montante face à la dispersion et à l'accumulation de platinoïdes de sources anthropiques dans l'environnement a stimulé le progrès des techniques de détermination du platine et du palladium à l'état d'ultra-trace. Cette tâche offre encore aujourd'hui des défis considérables comme il est souligné dans plusieurs revues de littérature (Barefoot, 1997; Barefoot, 1998; Bencs *et al.*, 2003). Les techniques d'analyse par activation neutronique (NAA) sont très sensibles et permettent de quantifier les ÉGP au niveau du $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, mais le matériel instrumental et l'expertise nécessaires sont rarement disponibles dans les laboratoires analytiques communs (Schutyser *et al.*, 1977; Wildhagen et Krivan, 1993; Alfassi *et al.*, 1998; Probst *et al.*, 2001). La détermination du

platine par voltamétrie à redissolution anodique (ASV) est une technique éprouvée et très sensible pour la détermination de Pt (Zhao et Freiser, 1986; Wang *et al.*, 1987). Cependant, la sensibilité est considérablement réduite en présence de matière organique et de nitrate dans l'échantillon (Hoppstock *et al.*, 1989; Hoppstock et Alt., 2000). La détermination du palladium par ASV est encore plus ardue et demande une préparation d'échantillons différente de celle du platine (Wang et Varughese, 1987; Georgieva et Pilar, 1997). La technique de détermination des ÉGP ultra-traces la plus utilisée est de loin la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). La plupart des laboratoires ont maintenant accès à cet instrument efficace qui offre cependant son lot de défis dans le cas particulier des ÉGP.

1.6.1 L'ICP-MS quadripolaire

1.6.1.1 Principes de base

L'ICP-MS est aujourd'hui un instrument incontournable dans tout laboratoire analytique pour la détermination des métaux traces et ultra-traces, autant en recherche que pour des analyses de routine. Un ICP-MS commun muni d'un quadripôle permet la détermination simultanée de la plupart des métaux en solution aqueuse à des niveaux près ou même sous le $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de façon simple et rapide. En général, la préparation d'un échantillon solide se limite à une minéralisation avec des acides forts sans séparation ou autres modifications de la matrice. En ICP-MS, le passage de l'échantillon aqueux dans un plasma d'argon (8000°C) produit un faisceau de cations monovalents (E^+ pour un élément E) qui sont filtrés par le quadripôle selon leur rapport masse sur charge (m/z) et finalement détectés par un multiplicateur d'électrons. L'intensité du signal mesuré (CPS; coups par seconde) est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément d'intérêt dans l'échantillon.

1.6.1.2 Interférences spectrales

En réalité, le plasma ne génère pas que des cations monovalents. Il produit aussi une multitude d'ions moléculaires comme des oxydes (EO^+), des hydroxydes (EOH^+) et des

composés d'argon appelés argides (ArE^+ , ArAr^+ , etc.). Or, un ion moléculaire peut avoir un m/z très près de celui d'un isotope de l'élément d'intérêt. Par exemple, l'oxyde d'hafnium $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ a un m/z de 194,9407 alors que celui de $^{195}\text{Pt}^+$ est de 194,9648. Si le quadripôle ne fait pas la distinction entre ces deux masses, les signaux se chevauchent et il y a interférence. La capacité de différenciation entre deux masses d'un ICP-MS s'exprime par sa résolution spectrale (R_{sp}) définie comme suit :

$$R_{\text{sp}} = m/\Delta m \quad (1.1)$$

où Δm est la différence de masse entre deux pics adjacents et distincts sur un spectre de masse et m est la moyenne des deux masses. Deux pics sont considérés comme distincts lorsque la hauteur de la vallée entre eux est inférieure à 10 % de la hauteur du plus petit pic. Un ICP-MS quadripolaire commun permet une résolution moyenne d'environ 300 pour des masses de milieu de spectre (Bence *et al.*, 2003). C'est insuffisant dans le cas de l'exemple puisque la résolution minimale requise pour différencier $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ de $^{195}\text{Pt}^+$ est de 8200. Ce type d'interférence spectrale est appelé polyatomique. Outre les ions moléculaires, le plasma génère aussi des ions divalents comme $^{208}\text{Pb}^{2+}$ qui peut interférer sur $^{104}\text{Pd}^+$. Finalement, deux éléments peuvent avoir des isotopes de masses atomiques semblables comme ^{198}Hg et ^{198}Pt , ce qui cause de l'interférence spectrale de type isobarique.

Le tableau 1.2 présente un portrait des interférences potentielles les plus significatives pour la détermination de Pt et de Pd par ICP-MS dans des matrices environnementales. Pour chacun des isotopes des deux éléments, les espèces interférentes sont indiquées ainsi que la résolution minimale requise pour les résoudre. Aucun isotope n'est exempt d'interférences potentielles significatives. L'utilisation de méthodes de contrôle des interférences est inévitable pour la plupart des matrices environnementales.

Tableau 1.2 : Principales interférences sur les isotopes de Pt et de Pd en ICP-MS avec leur abondance relative respective ainsi que la résolution spectrale requise pour les résoudre.

Analyte		Interférence *		Résolution
Isotope	Abondance %	Espèce	Abondance %	minimum requise $m/\Delta m$
^{102}Pd	1,0	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$	9,8	71 713
		$^{204}\text{Hg}^{2+}$	6,7	1 257
		$^{204}\text{Pb}^{2+}$	1,4	1 261
		^{102}Ru	31,6	80 780
^{104}Pd	11,1	$^{40}\text{Ar}^{64}\text{Zn}$	48,4	8 500
		$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$	82,4	33 500
		$^{208}\text{Pb}^{2+}$	52,4	1 200
		^{104}Ru	18,7	54 700
^{105}Pd	22,3	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$	99,8	27 600
^{106}Pd	27,3	^{106}Cd	1,3	27 900
		$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$	51,3	26 500
^{108}Pd	26,5	$^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}$	27,8	7 200
		$^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}$	18,7	6 500
		$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$	17,1	540 000
		$^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$	14,8	40 000
		^{108}Cd	0,9	1 080 000
^{110}Pd	11,7	$^{40}\text{Ar}^{70}\text{Ge}$	20,4	6 000
		$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	9,2	20 000
		$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$	17,3	26 800
		^{110}Cd	12,5	52 300
^{190}Pt	0,01	^{190}Os	26,4	128 177
^{192}Pt	0,79	$^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}$	31,8	7 264
		$^{174}\text{Yb}^{18}\text{O}$	12,7	8 147
		$^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}$	5,2	7 766
^{194}Pt	32,9	^{192}Os	41,0	438 268
		$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$	27,2	8 100
^{195}Pt	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$	13,6	8 200
^{196}Pt	25,3	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$	35,0	8 348
^{198}Pt	7,2	^{198}Hg	10,0	176 914
		$^{182}\text{W}^{16}\text{O}$	26,3	8 001

* L'abondance pour une espèce polyatomique est fonction de l'abondance naturelle de chacun des isotopes la constituant (Gomez *et al.*, 2000).

1.6.2 Contrôle des interférences spectrales

1.6.2.1 Correction mathématique

La correction mathématique est la méthode la plus simple et la plus couramment employée pour contrôler les interférences en ICP-MS. Dans cette méthode, la contribution des espèces interférentes est quantifiée pour ensuite être soustraite de l'intensité totale mesurée à un m/z donné. Une valeur corrigée de l'intensité du signal de l'isotope choisi pour déterminer l'élément d'intérêt est ainsi obtenue. La méthode et les équations sont décrites en détails à la section 3.3.3.2. La correction mathématique s'est avérée applicable pour la détermination de Pt dans les convertisseurs catalytiques (Parent *et al.*, 1997), dans les émissions automobiles (Moldovan *et al.*, 1999), dans les aérosols urbains (Gomez *et al.*, 2000) et dans les sédiments d'un lac urbain (Rauch et Hemond, 2003). Dans les sédiments cependant, près de 80 % du signal mesuré était soustrait, ce qui laisse un doute sur la fiabilité d'une telle méthode. De plus, la correction mathématique ne peut pas tenir compte de possibles effets de matrice sur la formation des espèces interférentes dans le plasma. Pour Pd, l'ampleur des interférences est telle que la correction mathématique n'est pas applicable dans la plupart des matrices environnementales. Pour ces raisons, d'autres méthodes impliquant une séparation de matrice doivent être envisagées.

1.6.2.2 Extraction par chromatographie ionique

Dans les méthodes d'extraction, certaines propriétés physico-chimiques des éléments d'intérêt sont utilisées pour les séparer du reste de la matrice et des espèces interférentes. Certaines de ces méthodes présentent aussi l'avantage de concentrer l'élément d'intérêt, ce qui peut augmenter la précision des mesures. Pour l'analyse des roches, différentes techniques de fusion sont bien connues pour permettre l'extraction et la concentration des ÉGP. Notamment, les fusions au peroxyde de sodium, au sulfure de nickel (NiS-FA) et au plomb (Pb-FA), souvent couplées à la co-précipitation au tellure, donnent de bons résultats (Barefoot, 1998). Rauch *et al.* (2004a) ont appliqué la NiS-FA pour des sédiments de lac avec succès. Cependant, les techniques de fusion sont délicates,

demandent beaucoup de temps et les résultats dépendent fortement de l'expérience de l'analyste. Pour des échantillons environnementaux, la chromatographie sur échangeurs ioniques est la technique d'extraction la plus utilisée et la plus abordable. C'est celle que nous avons adoptée; la résine échangeuse d'ions sélectionnée pour la présente recherche est présentée à la section 3.3.3.3.

Une discussion complète sur la chromatographie sur échangeurs ioniques est accessible dans Korkish (1989). En chromatographie à échanges ioniques sur colonne, une phase stationnaire comporte un support insoluble dans l'eau sur lequel sont liés des groupements fonctionnels ionisés positivement (échangeurs anioniques) ou négativement (échangeurs cationiques). L'électroneutralité est assurée par des ions mobiles de charge opposée appelés ions échangeables ou contre-ions. Les contre-ions de la résine peuvent être échangés pour des ions d'un échantillon aqueux. Selon la forme ionique de l'élément d'intérêt et le type de résine (anionique ou cationique), l'élément d'intérêt est fixé sur la résine tandis que les espèces interférentes passent outre ou inversement. Lorsque l'élément d'intérêt est fixé sur la résine, sa récupération est effectuée par élution dans la plupart des méthodes. L'éluant contient des espèces ioniques capables de déloger les ions d'intérêt.

L'extraction de Pt et de Pd repose, dans la plupart des méthodes de chromatographie ionique, sur leur propension à former des chloro-complexes chargés négativement dans des solutions de HCl (Korkish, 1989; Wood *et al.*, 1992). Ces chloro-complexes sont efficacement retenus sur de nombreuses résines à échange anionique pour une grande gamme de concentration en HCl. À des concentrations en HCl sous les 9 M, l'hafnium (Hf), le tungstène (W), le zirconium (Zr) et l'yttrium (Y) ne forment pas de chloro-complexes anioniques. Ils ne sont donc pas retenus sur une résine à échange anionique et sont efficacement retenus sur une résine à échange cationique. Les oxydes de ces éléments interfèrent avec le Pt et le Pd en ICP-MS (tableau 1.2). La plupart des éléments majeurs (Na, Mg, Ca, Fe, Al, et autres) ne forment pas de chloro-complexes à des concentrations en HCl sous 1 M.

1.6.2.3 Autres approches

Les instruments ICP-SFMS possèdent un secteur magnétique (SF) plutôt qu'un quadripôle pour filtrer les ions. Cette technique permet de meilleures résolutions, soit jusqu'à 10 000 pour des masses en milieu de spectre. Une telle résolution est suffisante pour résoudre certaines interférences comme celle de Hf sur Pt (Rauch *et al.*, 2000), mais elle est insuffisante pour résoudre les interférences sur Pd. De plus, ces instruments sont très coûteux et ne sont disponibles que dans certains laboratoires de recherche spécialisés. Aussi, la capacité de détection est diminuée en haute résolution puisque la mesure se fait sur un plus petit intervalle de masses.

D'autre part, certaines méthodes d'introduction de l'échantillon permettent d'alimenter le plasma avec un aérosol sec, réduisant considérablement la formation d'oxydes. L'ensemble de ces méthodes est appelé TSI pour « Thermal Sample Introduction ». L'ablation au laser (LA) et la vaporisation électro-thermale (ETV) comptent parmi ces techniques. Leurs applications pour les ÉGP sont décrites par Bencs *et al.* (2003) et Kantor (2001) en fait une revue critique détaillée. Ces méthodes n'ont pas d'effets sur la formation des argides et sur les interférences isobariques.

Une autre approche consiste à mettre les molécules ioniques formées dans le plasma en contact avec un gaz dans une chambre à collision (CC) ou une chambre dynamique de réaction (DRC). Ces chambres ou cellules sont intégrées à l'ICP-MS avant le filtre de masse. En CC, des molécules de gaz inerte comme N₂ entrent en collision avec les espèces moléculaires interférentes pour les scinder. En DRC, un gaz réactif comme O₂ provoque la formation de nouvelles espèces ioniques moléculaires non interférentes. Ces techniques sont décrites dans la revue de Tanner *et al.* (2002). Outre quelques méthodes éprouvées, notamment pour la détermination du cuivre et du fer, ces techniques complexes autant en théorie qu'en pratique sont en phase de développement.

1.6.3 Dilution isotopique

1.6.3.1 Principes de base

Des discussions complètes sur l'application de la dilution isotopique sont disponibles dans Heumann (1988) et Sargent *et al.* (2002). La dilution isotopique (ID) couplée à l'analyse par ICP-MS (ICP-IDMS) est une technique abondamment utilisée pour déterminer le platine et le palladium au niveau des ultra-traces (Akatsuka *et al.*, 1995; Akatsuka et McLaren, 2000; Müller et Heumann, 2000; Fritsche et Meisel, 2004). Elle est basée sur la mesure du changement du rapport entre les intensités des signaux de deux isotopes de l'élément d'intérêt après l'ajout d'une quantité connue d'un analogue du même élément enrichi en un des isotopes. Le rapport isotopique R_{ID} est défini comme l'intensité du signal de l'isotope de référence (S_{ref}) divisée par l'intensité du signal de l'isotope enrichi (S_{enr}) :

$$R_{ID} = \frac{S_{ref}}{S_{enr}} \quad (1.2)$$

Par exemple, nous avons déterminé le platine par ICP-IDMS en utilisant ^{195}Pt comme isotope de référence et ^{194}Pt comme isotope enrichi. La figure 1.7 montre l'effet d'un ajout d'analogue enrichi en ^{194}Pt dans un échantillon sur le rapport des intensités des deux isotopes sélectionnés. En connaissant la quantité de l'ajout d'analogue enrichi ainsi que la composition isotopique du platine dans la nature et dans l'analogue enrichi, le rapport R_{ID} permet de calculer la concentration en Pt dans l'échantillon. Les principes de la dilution isotopique sont applicables si quatre conditions fondamentales sont respectées :

- 1) L'élément d'intérêt a une composition isotopique invariable dans l'environnement;
- 2) Les isotopes sélectionnés sont stables;
- 3) Les interférences sur les isotopes sélectionnés sont inexistantes ou contrôlées;
- 4) L'analogue enrichi ajouté est en équilibre chimique avec l'échantillon lors de l'analyse.

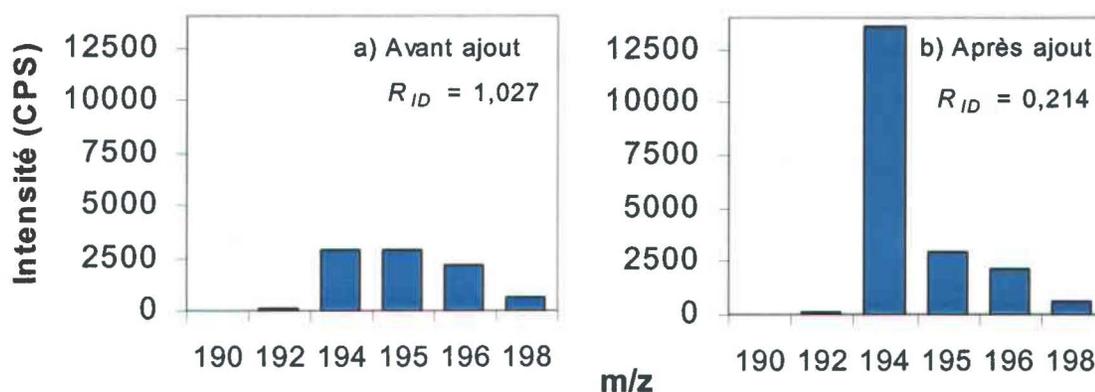


Figure 1.7 : Composition isotopique du platine dans un échantillon avant (a) et après (b) un ajout d'analogue enrichi en ^{194}Pt ($R_{ID} = S_{195}/S_{194}$.)

Lorsque les conditions d'applicabilité sont respectées, l'ICP-IDMS présente plusieurs avantages. La récupération totale de l'élément d'intérêt à travers les différentes étapes analytiques n'est pas nécessaire puisque R_{ID} ne change pas lors des pertes de matière. Aussi, le taux de récupération peut être variable sans affecter la précision des mesures. Dans le même ordre d'idée, la mesure de R_{ID} est moins affectée par les fluctuations de sensibilité de l'ICP-MS puisque chacun des isotopes est un standard interne idéal pour l'autre. Pour ces raisons, la dilution isotopique donne des résultats plus précis que les méthodes classiques et permet d'abaisser les limites de détection.

L'analyste doit cependant composer avec certaines contraintes. Premièrement, l'emploi de la dilution isotopique augmente le temps d'analyse en ajoutant de nouvelles tâches et des calculs supplémentaires. Deuxièmement, elle implique que deux isotopes de l'élément d'intérêt soient libres d'interférences ou, du moins, que ces interférences soient bien contrôlées. Troisièmement, le contrôle de l'accumulation des erreurs et l'évaluation de l'incertitude sur les résultats sont complexes (Van Heuzen *et al.*, 1989; Moser *et al.*, 2003). Finalement, le coût des analogues enrichis est souvent élevé, ce qui influence parfois le choix de l'isotope enrichi au détriment de l'efficacité de la méthode.

1.6.3.2 Équations principales

En ICP-MS, l'intensité du signal mesurée (S) à un m/z donné est directement proportionnelle au nombre d'atomes correspondants qui parviennent au détecteur. La définition de R_{ID} donnée à l'équation 1.2 peut être développée en tenant compte des contributions de l'échantillon et de l'ajout d'analogue enrichi isotopiquement à S_{ref} et S_{enr} :

$$R_{ID} = \frac{N_{éch} \cdot A_{éch} + N_{an} \cdot A_{an}}{N_{éch} \cdot B_{éch} + N_{an} \cdot B_{an}} \quad (1.3)$$

où N est le nombre d'atomes de l'élément d'intérêt; A est l'abondance relative (%) de l'isotope de référence; B est l'abondance relative (%) de l'isotope enrichi; l'indice *éch* fait référence à l'échantillon et l'indice *an* fait référence à l'analogue enrichi isotopiquement. Après réarrangement de l'équation 1.3, l'équation 1.4 est obtenue et permet de calculer la concentration de l'élément d'intérêt dans l'échantillon ($C_{éch}$) :

$$C_{éch} = \frac{C_{an} \cdot m_{an}}{m_{éch}} \cdot \frac{M_{éch}}{M_{an}} \cdot \frac{(A_{an} - B_{an} \cdot R_{ID})}{(B_{éch} \cdot R_{ID} - A_{éch})} \quad (1.4)$$

où $m_{éch}$ est la masse de l'échantillon (g); m_{an} est la masse de solution d'analogue enrichi isotopiquement ajoutée (g); C_{an} est la concentration de l'élément d'intérêt dans la solution d'analogue enrichi isotopiquement ajoutée ($\text{pmol} \cdot \text{g}^{-1}$); $M_{éch}$ est la masse atomique naturelle de l'élément d'intérêt et M_{an} est la masse atomique de l'élément d'intérêt dans l'analogue enrichi isotopiquement.

1.7 Objectifs

L'augmentation substantielle et ininterrompue des flux environnementaux de Pt et de Pd et ses dangers potentiels pour la santé humaine et les écosystèmes (sections 1.3 et 1.4) rendent pertinente la recherche sur le transport de ces métaux. L'idée reçue voulant que les émissions de platine et de palladium des voitures équipées d'un convertisseur catalytique se déposent près de la source et ne contaminent que les environnements

urbains et la proximité des routes a été récemment mise à l'épreuve par la découverte de la contamination en Pt et en Pd des neiges récentes de Summit au Groenland (Barbante *et al.*, 2001). Les sédiments de lacs ont le potentiel d'enregistrer la chronologie du dépôt de Pt et de Pd. Dans ce contexte, les grands objectifs de notre recherche sont de :

- i) Établir la géochronologie de Pt et de Pd dans les sédiments de deux lacs à l'abri de toute source anthropique autre qu'atmosphérique.*
- ii) Valider le caractère historique des profils.*
- iii) Évaluer l'importance de la contamination en Pt et en Pd dont celle des CCT.*

L'atteinte des trois objectifs précédents pose un défi analytique considérable, celui de déterminer avec justesse et précision le platine et le palladium à l'état d'ultra-trace dans une matrice environnementale complexe, les sédiments de lac. Ainsi, un grand objectif analytique s'ajoute :

- iv) Sélectionner des méthodes de contrôle des interférences spectrales en ICP-IDMS pour nos applications, les valider et poursuivre leur développement;*



2. SÉLECTION DES LACS

Plusieurs phénomènes physiques, chimiques et biologiques obscurcissent la chronologie d'accumulation des métaux d'origine anthropique que recèlent les sédiments lacustres. D'une part, l'érosion du bassin versant et le ruissellement contribuent à la sédimentation et diluent les apports dus à l'activité humaine. Ils peuvent être accentués par des événements comme des feux de forêt ou des coupes de bois intensives sur le bassin versant. D'autre part, l'ordre d'enfouissement des métaux peut être perturbé par un ensemble de processus post déposition appelé diagenèse (Boudreau, 1997 et 1999). Par exemple, les animaux benthiques peuvent mélanger les premiers centimètres de sédiment par leurs activités de fouissage. Aussi, des réactions chimiques peuvent mener à la mobilisation des métaux. En effet, certaines propriétés du sédiment changent lors de l'enfouissement, le potentiel d'oxydoréduction étant l'un des plus importants. Cette situation crée, pour certains métaux, des zones de dissolution et de précipitation. Conséquemment, des gradients verticaux de concentration dans la phase aqueuse sont formés et provoquent le transport par diffusion.

Pour permettre de mesurer et de dater spécifiquement la contribution atmosphérique régionale ou globale en platine et en palladium dans les sédiments et simplifier l'interprétation des profils, une sélection éclairée de lacs a été effectuée selon les critères suivant :

- i) Les lacs et leur bassin versant devaient être isolés de toute source directe de contamination.
- ii) Des lacs de tête avec de petits rapports de surface du bassin versant sur surface de lac ont dû être choisis pour minimiser la dilution des métaux atmosphériques causée par l'érosion du bassin versant.
- iii) L'histoire des 100 dernières années des bassins versants devait être bien connue et ne montrer aucun bouleversement majeur comme des feux de forêt ou des activités humaines importantes.

iv) L'activité benthique devait être faible au site d'échantillonnage.

Le lac Tantaré et le lac Vose ont été sélectionnés. Ces deux lacs sont localisés dans la région géologique du Bouclier précambrien de la province de Québec au Canada (figure 2.1).

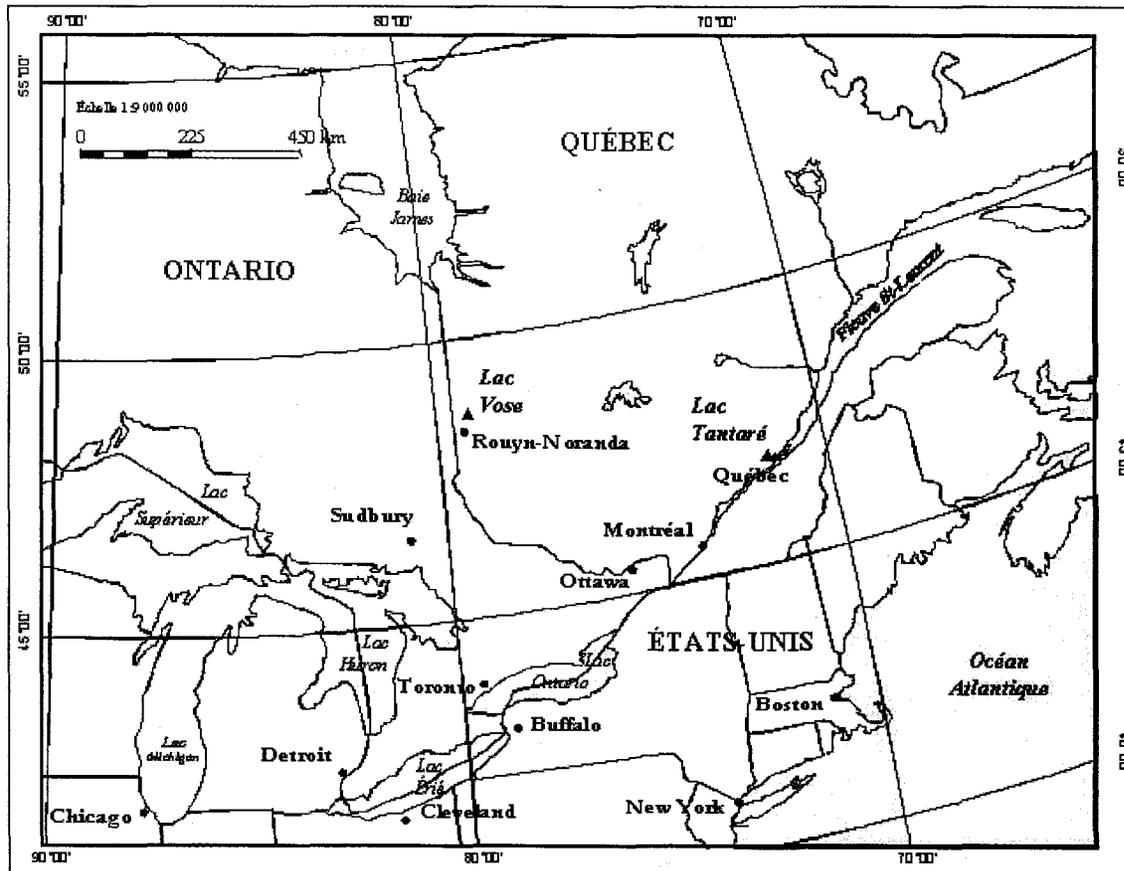


Figure 2.1 : Situation géographique des lacs sélectionnés. La localisation des lacs Tantaré et Vose est marquée par des triangles et celle des villes par des points.

2.1 Lac Tantaré

Le lac Tantaré (47°04' N, 71°32' W) est localisé à 40 km au nord de la ville de Québec (523 476 habitants). Les vents dominants y sont d'ouest. Le bassin versant du lac Tantaré (figure 2.2) est petit (9,2 km²) et presque entièrement compris à l'intérieur des limites d'une réserve écologique créée en 1978 pour la conservation de la nature et la recherche scientifique. Ce statut en fait un site aux caractéristiques bien connues

(Hare *et al.*, 1994; Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). Le bassin versant est recouvert par une forêt mixte qui n'a subi que des coupes de bois mineures (coupes sélectives sur

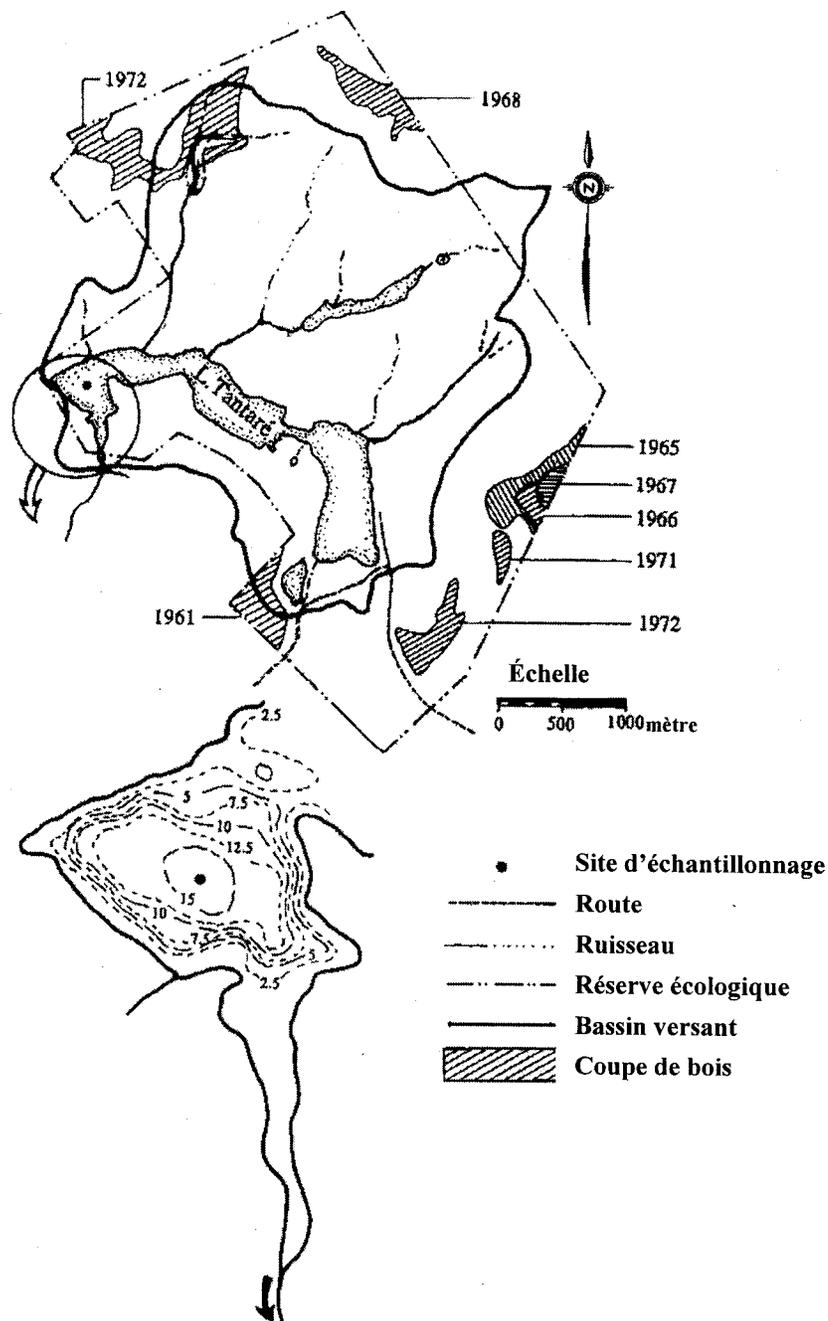


Figure 2.2 : Carte de la réserve écologique Tantaré incluant le tracé des limites territoriales du bassin versant du lac Tantaré et la carte bathymétrique du bassin où l'échantillonnage a eu lieu.

2 % du territoire entre 1961 et 1972). Aucun feu de forêt n'a été répertorié depuis le début des registres en 1940. Le territoire de la réserve n'a jamais été habité. L'accessibilité au site se limite à un seul chemin étroit contrôlé par une clôture verrouillée.

Le lac Tantaré est un petit lac de tête (1.1 km²) dimictique, acide (5.3 - 5.6) et oligotrophe. Son hypolimnion ne devient pas anoxique durant les périodes de stratification. Il est composé de quatre bassins reliés par des chenaux peu profonds. Les sédiments et l'eau interstitielle ont été prélevés dans le bassin le plus à l'ouest (figure 2.2), au site le plus profond (15 m). Ce site supporte une faible communauté benthique qui a démontré n'avoir qu'un effet négligeable sur la distribution verticale de Cd dans le sédiment (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002).

2.2 Lac Vose

Le lac Vose (48°28'02'' N - 78°49'55'' W) est localisé dans le sud-ouest du parc national Aiguebelle à 25 km dans la direction des vents dominants de la ville de Rouyn-Noranda (39 512 habitants) où se situe la fonderie Horne de la compagnie Noranda Inc. Le territoire actuel du parc (268 km²) était une réserve de chasse et de pêche depuis 1945 avant de devenir une zone de protection du milieu naturel en 1985. Des travaux de valorisation (construction de routes, de sentiers, d'espaces de camping et d'un poste d'accueil) ont touché principalement la partie est en 1976, à plusieurs kilomètres du lac Vose. Le lac est accessible en voiture par une seule route peu fréquentée. Pas plus d'une vingtaine de pêcheurs accèdent au lac chaque année (Suzanne Trudel, responsable de la conservation et de l'éducation du parc national Aiguebelle, communication personnelle). L'est du parc Aiguebelle a été touché par d'importants feux de forêt en 1950 (485,6 ha) en 1951 (11 574 ha) et en 1957 (283,3 ha). Aucun feu de forêt et aucune coupe de bois majeure n'ont été répertoriés sur le petit bassin versant du lac Vose (4,5 km²) depuis le début de l'exploitation du parc Aiguebelle dans le milieu des années 40.

Le lac Vose (figure 2.3) est un petit lac de tête (0,12 km²) dimictique et légèrement acide (pH 6,3). Son hypolimnion devient anoxique durant les périodes de stratification, ce qui suggère une faible activité benthique n'ayant pas d'influence significative sur la distribution verticale des métaux dans les sédiments. Les sédiments et l'eau interstitielle ont été prélevés dans la partie la plus profonde du lac (17 m).

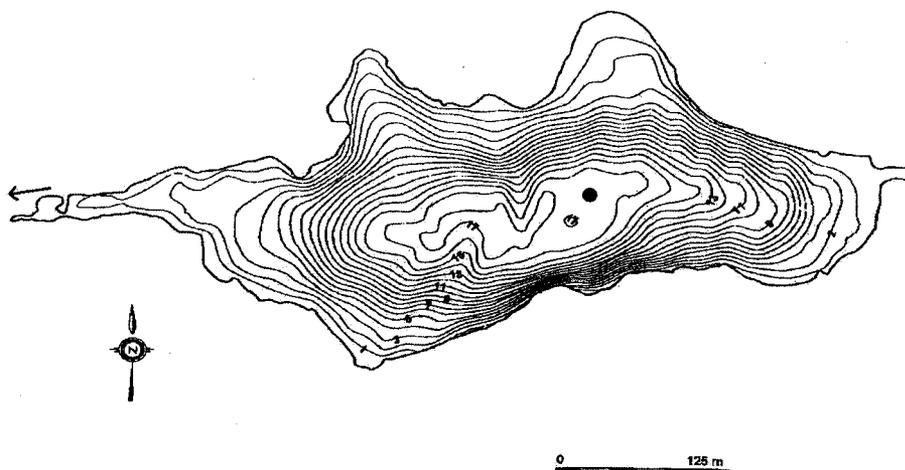


Figure 2.3 : Carte bathymétrique du lac Vose. Le site d'échantillonnage est marqué d'un point noir.



3. MÉTHODES

3.1 Contrôle de la contamination

Des précautions ont été prises pour éviter la contamination des échantillons lors des prélèvements et des analyses. Tous les acides utilisés comme réactifs ou pour la fabrication de solutions étaient de grade ultra-pur (Seastar). Une eau de qualité ultra-pure ($> 17 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) a été utilisée pour toutes les dilutions. Tout le matériel en plastique utilisé était neuf et propre. Sauf indication, le matériel neuf a été lavé de la façon suivante : 1) trempage dans HCl 15 % (grade ACS, Merck) durant 24 heures; 2) trois rinçages à l'eau ultra-pure; 3) trempage dans l'eau ultra-pure durant 24 heures; 4) trois rinçages à l'eau ultra-pure; 5) séchage sous une hotte à flux laminaire.

3.2 Échantillonnage

3.2.1 Sédiments

Une carotte de sédiment a été prélevée au lac Tantaré en juin 2002 et deux autres au lac Vose en août 2002. Les prélèvements ont été effectués par un plongeur au moyen d'un carottier de plexiglas de 9,5 cm de diamètre interne. Les carottes ont été ramenées à la rive pour y être immédiatement extrudées. L'extrusion a permis de les sectionner à intervalles définis : 0,5 cm pour les 12 premiers centimètres et 1 cm jusqu'à 24 cm. Les échantillons ont été placés dans des contenants en polyéthylène de faible densité (LDPE) de 125 ml, gardés au froid dans une glacière pendant le transport, puis congelés jusqu'à leur traitement.

3.2.2 Eaux interstitielles

Les eaux interstitielles ont été prélevées par dialyse *in situ* au moyen d'échantillonneurs en acrylique munis d'une membrane Gelman HT-200 (0,2 μm). La description détaillée du dialyseur employé et sa procédure complète d'utilisation sont disponibles dans les publications d'Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) et de Tessier *et al.* (1994). Ces

dialyseurs ont une résolution verticale de 1 cm et un volume d'échantillonnage de 8 ml par profondeur (deux cellules parallèles de 4 ml). Six dialyseurs ont été installés en juillet 2003 au lac Tantaré et six autres en septembre 2003 au lac Vose. Ils ont été récoltés après deux semaines d'équilibration. Trois dialyseurs par lac ont servi de répliqués pour la détermination du platine, du palladium et des cations Fe et Mn. Les prélèvements ont été effectués en perçant la membrane avec une pipette munie d'un embout en plastique propre. Les échantillons ont été transférés dans des bouteilles propres en polyéthylène de haute densité (HDPE) de 10 ml acidifiées préalablement avec 80 μ L de HNO_3 1,5 M.

Les trois autres dialyseurs ont servi de répliqués pour la détermination des sulfures ($\Sigma\text{S}(-\text{II})$), des polysulfures ($\Sigma\text{S}(0)$), du carbone organique dissous (COD), du carbone inorganique dissous (ΣCO_2), du pH, des sulfates (SO_4^{2-}) et des chlorures (Cl^-). Les procédures de prélèvement pour ces analyses sont décrites par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002).

Des témoins de méthode ont été préparés sur le terrain en transférant de l'eau ultra-pure dans les mêmes contenants et avec les mêmes réactifs que les échantillons d'eau interstitielle. Les échantillons et les témoins ont été conservés dans une glacière jusqu'à leur retour au laboratoire où ils ont été entreposés à 4°C jusqu'aux analyses.

3.3 Détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par ICP-IDMS

3.3.1 Minéralisation des sédiments au four à micro-ondes

Les sédiments ont été minéralisés dans un four à micro-ondes de marque Multiwave (Anton Paar) d'une puissance maximale de 1000 W et équipé d'un rotor permettant de traiter six échantillons simultanément. Les caractéristiques des réacteurs en Teflon utilisés (HF50; Anton Paar) sont présentées au tableau 3.1. Les réactifs utilisés étaient l'acide fluorhydrique 29 N (HF) et l'eau régale. L'eau régale était préparée quotidiennement, quelques heures avant son utilisation, en mélangeant 3 volumes d'acide chlorhydrique 12 N (HCl) avec 1 volume d'acide nitrique 16 N (HNO_3).

Les échantillons de sédiments d'une carotte par lac ont d'abord été séchés à froid dans un lyophilisateur et homogénéisés par broyage dans un mortier en agate. Pour chaque profondeur, un échantillon sec et broyé de 250 mg a été pesés directement dans un réacteur. Immédiatement après, les masses adéquates de solutions d'analogue enrichi isotopiquement de Pt et de Pd étaient ajoutées (section

3.3.2.2). Dans une hotte, 2 ml d'eau régale étaient ajoutés dans chaque réacteur et le tout était agité doucement, fermé d'un bouchon en Téflon et laissé toute la nuit à température de la pièce pour une digestion partielle. Cette étape permettait de minéraliser la partie la plus réactive de la matière organique qui aurait pu produire une surpression dans le réacteur lors du chauffage au four à micro-ondes. Le lendemain, 2 mL d'eau régale et 1 mL de HF étaient ajoutés. Après les avoir agités doucement, les réacteurs étaient fermés et disposés sur le rotor selon les indications fournies par Anton Paar. La première partie du programme de minéralisation était un chauffage d'une durée de 1 h. Durant cette étape, la puissance s'ajustait automatiquement pour garder la température des réacteurs constante à 235 °C et pour assurer une pression ne dépassant pas 75 bar. Le logiciel V4.00.X permettait de suivre la température et la pression dans les réacteurs en temps réel. Dans une expérience typique, la température variait entre 200 °C et 240 °C d'un réacteur à l'autre et les pressions ne dépassaient jamais 40 bar. La deuxième étape était le refroidissement des réacteurs avec un maximum de ventilation pendant 20 minutes.

Après le refroidissement, le rotor était placé de nouveau sous la hotte. Chaque réacteur était ouvert avec précaution et son contenu était transféré dans un bécher en Teflon de

Tableau 3.1 : Caractéristiques du réacteur HF50.

Matériaux	
tube	tétrafluoroéthylène modifié (TFM)
enveloppe	céramique
Pression	
recommandée	75 bar
maximum	130 bar
Volume	
remplissage maximum	20 ml
total	50 ml
Température maximale	
	260 °C
Masse d'échantillon	
	50 - 500 mg

50 mL. Les béchers étaient disposés sur une plaque chauffante pour l'évaporation. Lorsque secs, les échantillons étaient repris avec 1,25 mL de HCl 12 M et dilués avec un peu d'eau ultra-pure. Ils étaient finalement transférés dans des tubes en polypropylène gradués de 50 mL (Sarstedt) où le volume était ajusté à 25 mL avec de l'eau ultra-pure. La concentration finale en HCl des solutions d'échantillon était de 0,6 M.

Après chaque utilisation, des procédures vigoureuses de nettoyage étaient appliquées aux réacteurs et aux béchers utilisés pour l'évaporation. Les réacteurs subissaient un nettoyage par chauffage à 235 °C avec 6 ml de HNO₃ 16 M de grade ACS (Merck) pendant 30 minutes. Ils étaient ensuite rincés à l'eau distillée et trempés dans 15 % HCl (grade ACS; Merck) jusqu'à la prochaine utilisation. Les béchers étaient quant à eux remplis de HNO₃ 16 M (grade ACS; Merck), couverts puis chauffés pendant environ 1 heure. Ils étaient ensuite rincés à l'eau distillée et trempés dans 15 % HCl (grade ACS; Merck) jusqu'à la prochaine utilisation. Avant chaque utilisation, les béchers et les réacteurs étaient abondamment rincés à l'eau ultra-pure et séchés sous une hotte à flux laminaire.

Un témoin de méthode a été préparé à tous les 5 échantillons digérés, soit un par série de minéralisations. Ils étaient composés de tous les réactifs et des ajouts d'analogues enrichis isotopiquement (section 3.3.2). Ces témoins ont subi toutes les étapes de la méthode analytique. Ils ont été préparés dans chacun des réacteurs en rotation, ce qui a permis de vérifier l'efficacité des lavages et la contamination apportée par les réactifs.

3.3.2 Application de la dilution isotopique

3.3.2.1 Analogues enrichis isotopiquement et isotopes de référence

Les analogues enrichis isotopiquement Platinium-194 et Palladium-105 (U.S. Services Inc., Summit, N.J.) nous ont été gracieusement fournis par M. Conrad Grégoire de Ressources naturelles Canada (RNCAN) sous forme de solutions aqueuses acidifiées individuelles (environ 100 ng·mL⁻¹ de Pt ou de Pd dans 10 % d'eau régale). Elles ont été préparées à RNCAN par dissolution des poudres métalliques dans l'eau régale. Leur composition isotopique est donnée au tableau 3.2 en plus des compositions isotopiques

naturelles de Pt et de Pd. Les compositions isotopiques du platine et du palladium sont reconnues comme invariables sur la Terre (De Laeter *et al.*, 2003). Pour la détermination du platine, ^{194}Pt est l'isotope enrichi et ^{195}Pt a été sélectionné comme isotope de référence. Pour la détermination du palladium, ^{105}Pd est l'isotope enrichi et ^{108}Pd a été sélectionné comme isotope de référence.

Tableau 3.2 : Composition isotopique de Pt et de Pd dans l'environnement et dans les analogues enrichis isotopiquement Palladium-105 et Platinium-194.

ÉLÉMENT	ISOTOPE	COMPOSITION ISOTOPIQUE (%)		
		Palladium-105	Platinum-194	Environnement*
Pd	102	0,02	-----	1,02
	104	0,41	-----	11,14
	105	96,58	-----	22,33
	106	2,35	-----	27,33
	108	0,46	-----	26,46
	110	0,20	-----	11,72
Pt	190	-----	0,02	0.014
	192	-----	0,04	0.782
	194	-----	95,06	32.967
	195	-----	3,78	33.832
	196	-----	0,97	25.242
	198	-----	0,15	7.163

* Mise à jour en 2000 par l'IUPAC (De Laeter *et al.*, 2003)

La concentration précise en élément d'intérêt dans les solutions mères fournies par RNCAN a été déterminée par dilution isotopique inverse. Cette technique implique les mêmes principes et équations que la dilution isotopique classique. Cependant, l'échantillon utilisé est une solution étalon diluée de l'élément d'intérêt. La concentration en élément d'intérêt dans l'échantillon ($C_{\text{éch}}$) est alors connue et la composition isotopique naturelle s'applique à la solution étalon. La concentration dans la solution d'analogue enrichi isotopiquement (C_{an}) est le seul inconnu et l'équation 1.4 est réarrangée comme suit :

$$C_{\text{an}} = \frac{C_{\text{éch}} \cdot m_{\text{éch}}}{m_{\text{an}}} \cdot \frac{M_{\text{an}}}{M_{\text{éch}}} \cdot \frac{(B_{\text{éch}} \cdot R_{\text{ID}} - A_{\text{éch}})}{(A_{\text{an}} - B_{\text{an}} \cdot R_{\text{ID}})} \quad (3.1)$$

3.3.2.2 Optimisation des ajouts d'analogue enrichi isotopiquement

Il est primordial de faire l'ajout d'analogue avant la digestion au four à micro-ondes. Les effets de l'attaque des réactifs chimiques comme l'eau régale et de la température élevée entre 200 °C et 240 °C pendant 60 minutes assurent l'homogénéisation de l'échantillon et l'équilibration entre les différentes espèces des éléments d'intérêt; ces conditions sont essentielles à la dilution isotopique.

En dilution isotopique, il faut optimiser la quantité de l'ajout d'analogue pour minimiser l'erreur statistique reliée à la mesure de R_{ID} par ICP-MS (Heumann, 1988; Sargent *et al.*, 2002). Lorsque l'isotope de référence est largement plus abondant que l'isotope enrichi dans les échantillons naturels, une valeur de R_{ID} avoisinant l'unité est recommandée. Cette situation ne s'applique pas aux isotopes sélectionnés dans la présente recherche. Dans ce cas, les règles de la propagation d'erreurs sont appliquées à l'équation 1.4 (Heumann, 1988). Il est ainsi démontré que toute erreur statistique sur la mesure de R_{ID} pour un couple d'isotopes donné est augmentée par un facteur d'amplification f , fonction de R_{ID} (Heumann, 1988) :

$$f(R_{ID}) = \frac{\left[\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{éch}} - \left(\frac{A}{B} \right)_{\text{an}} \right] \cdot R_{ID}}{\left[R_{ID} - \left(\frac{A}{B} \right)_{\text{éch}} \right] \cdot \left[\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{an}} - R_{ID} \right]} \quad (3.2)$$

À la figure 3.1, les courbes de f en fonction de R_{ID} sont présentées pour les analogues enrichis isotopiquement Platinium-194 et Palladium-105 employés avec les isotopes de référence ^{195}Pt et ^{108}Pd .

En dérivant l'équation 3.2, une équation permettant de calculer le rapport isotopique optimal (R_{opt}) est obtenue (Heumann, 1988) :

$$R_{\text{opt}} = \sqrt{\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{éch}} \cdot \left(\frac{A}{B} \right)_{\text{an}}} \quad (3.3)$$

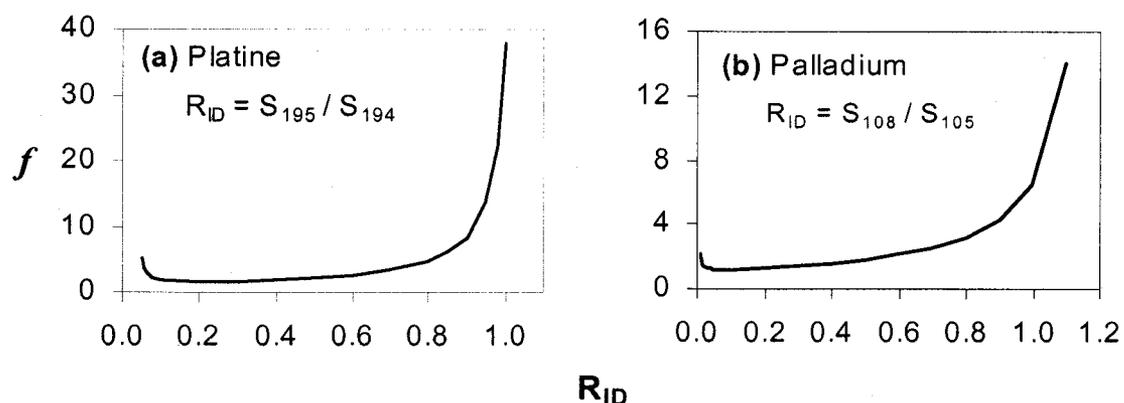


Figure 3.1 : Facteur d'amplification de l'erreur statistique f en fonction du rapport isotopique R_{ID} pour la détermination de Pt (a) et de Pd (b) par ICP-IDMS. Les isotopes de référence sont ^{195}Pt et ^{108}Pd et les isotopes enrichis sont ^{194}Pt et ^{105}Pd .

Les R_{opt} calculés sont présentés au tableau 3.3 ainsi que les domaines de rapports isotopiques correspondants à des valeurs de f inférieures à 2 pour le platine et le palladium. Les valeurs de R_{ID} à l'intérieur de ces domaines sont considérées comme acceptables.

Tableau 3.3 : Rapports isotopiques optimaux (R_{opt}) et acceptables ($R_{acceptable}$) pour la détermination de Pt et de Pd par ICP-IDMS. Les isotopes de référence sont ^{195}Pt et ^{108}Pd et les isotopes enrichis sont ^{194}Pt et ^{105}Pd .

Élément	R_{opt}	$R_{acceptable}$
Pt	0,202	0,100 - 0,400
Pd	0,075	0,010 - 0,500

Pour une valeur de R_{ID} ciblée, la quantité (ng) d'analogue enrichi isotopiquement à ajouter (Q_{an}) peut être calculée en réarrangeant l'équation 1.4 :

$$Q_{an} = C_{éch} \cdot m_{éch} \cdot \frac{M_{an}}{M_{éch}} \cdot \frac{(B_{éch} \cdot R_{opt} - A_{éch})}{(A_{an} - B_{an} \cdot R_{opt})} \quad (3.4)$$

où une estimation de la concentration de l'élément d'intérêt dans l'échantillon est utilisée comme valeur de $C_{éch}$ ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$). Un ordre de grandeur pour la concentration en Pt dans les sédiments des lacs sélectionnés a été déterminé par ICP-MS avec l'analyse de 5 échantillons de sédiments de surface du lac Tantaré (mélange des quelques premiers centimètres). La concentration en Pt trouvée était d'environ $2,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. À partir de ce

résultat, nous avons présumé que les concentrations en Pt et en Pd dans les sédiments des lacs sélectionnés devraient se situer entre $0,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (niveau naturel; Wedepohl, 1995) et un peu plus que $2,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. La Q_{an} optimale a été calculée avec une $C_{\text{éch}}$ estimée à $5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Il est important de noter que, lorsque les concentrations en éléments d'intérêt sont attendues près des limites de détection, il est recommandé d'utiliser plus d'analogue enrichi afin d'augmenter la précision des mesures (Sargent *et al.*, 2002). Pour les échantillons de sédiment, la Q_{an} utilisée était de $2,50 \text{ ng}$ pour Pt et de $3,25 \text{ ng}$ pour Pd. Pour les témoins de méthode, la Q_{an} a été fixée à $0,60 \text{ ng}$ pour Pd et Pt.

Tous les ajouts d'analogue ont été pesés sur une balance au dix millième de gramme près. Les solutions diluées d'analogue ($12 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de Pt et Pd dans 1 M HCl) à partir desquelles ont été faits les ajouts ont été préparées pour que la masse d'ajout d'analogue se situe entre $0,200 \text{ g}$ et $0,500 \text{ g}$, ce qui optimise la précision de la pesée. Les concentrations précises en Pt et en Pd de ces solutions ont été déterminées mensuellement par dilution isotopique inverse; elles sont demeurées stables durant les 4 mois d'utilisation (moins de 5 % de variation).

3.3.3 Contrôle des interférences spectrales

La détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par ICP-IDMS s'est faite selon deux méthodes analytiques : i) avec correction mathématique sans extraction appelée « analyse directe »; ii) avec extraction par chromatographie anionique appelée « analyse avec extraction ». Chaque échantillon de sédiments et de matériel de référence certifié a été minéralisé selon la procédure donnée à la section 3.3.1 puis la solution a été séparée en deux parties : 5 mL ont servi à l'analyse directe et 20 mL ont subi la chromatographie.

3.3.3.1 Identification des espèces interférentes

Les éléments susceptibles de causer des interférences spectrales sur les isotopes d'intérêt ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{105}Pd , ^{108}Pd en ICP-MS ont été identifiés par Gomez *et al.* (2000) (tableau

1.2). La formation des espèces interférentes dans le plasma et la capacité du quadripôle à distinguer ces espèces des éléments d'intérêt ont été investiguées pour l'ICP-MS utilisé pour notre recherche (X7, Thermo Elemental). Des solutions de $5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Zn, Zr, Mo, Y, Cd et Hf dans $0,6 \text{ M HCl}$ ont été préparées à partir de leur étalon certifié respectif de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Plasmacal, SCP Science) et analysées par ICP-MS en absence de Pt et de Pd. L'intensité du signal a été mesurée aux masses 194, 195, 105 et 108. Les espèces interférentes suivantes se formaient dans le plasma et donnaient un signal détectable aux masses d'intérêt : $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ et $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ interfèrent avec les signaux respectifs de ^{194}Pt et ^{195}Pt ; $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ interfère avec ^{105}Pd ; $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ et $^{108}\text{Cd}^+$ interfèrent avec ^{108}Pd .

3.3.3.2 Correction mathématique des interférences

Lorsque l'hafnium (Hf) est présent dans l'échantillon, l'intensité du signal mesurée pour un isotope de platine ($S_{\text{Pt, mes}}$) est composée du signal du platine (S_{Pt}) et du signal de l'oxyde de Hf (S_{HfO}) correspondant :

$$S_{\text{Pt, mes}} = S_{\text{Pt}} + S_{\text{HfO}} \quad (3.5)$$

Selon les conditions d'opération de l'appareil, une certaine fraction (F_{HfO}) de Hf est transformée en HfO dans le plasma :

$$F_{\text{HfO}} = \frac{S_{\text{HfO}}}{S_{\text{Hf}}} \quad (3.6)$$

F_{HfO} est déterminée en calculant le ratio de S_{HfO} ($m/z = 194$ ou 195) sur l'intensité du signal de Hf (S_{Hf} ; $m/z = 178$ ou 179) lorsqu'une solution de Hf sans Pt est analysée. En combinant les équations 3.5 et 3.6, on obtient l'intensité corrigée du signal de Pt ($S_{\text{Pt, corr}}$) :

$$S_{\text{Pt, corr}} = S_{\text{Pt, mes}} - F_{\text{HfO}} \cdot S_{\text{Hf}} \quad (3.7)$$

Pour le palladium, les isotopes 105 et 108 ont chacun une équation de correction d'interférences distincte puisque que leurs espèces interférentes sont différentes :

$$S_{105\text{Pd,corr}} = S_{105\text{Pd,mes}} - F_{\text{YO}} \cdot S_{\text{Y}} \quad (3.8)$$

$$S_{108\text{Pd,corr}} = S_{108\text{Pd,mes}} - F_{\text{ZrO}} \cdot S_{\text{Zr}} - F_{108\text{Cd}} \cdot S_{111\text{Cd}} \quad (3.9)$$

Le pourcentage de correction (% Corr) est défini comme suit :

$$\% \text{Corr} = \left(1 - \frac{S_{\text{corr}}}{S_{\text{mes}}}\right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

Les valeurs de F ont été déterminées quotidiennement avec des solutions de 5 ng·ml⁻¹ de Zr, Y, Cd et Hf dans 0,6 M HCl préparées à partir de leur étalon certifié respectif de 1000 µg·g⁻¹ (Plasmacal, SCP Science).

3.3.3.3 Extraction par chromatographie à échange ionique

3.3.3.3.1. Sélection de la résine

Le tableau 3.4 présente cinq méthodes intéressantes de chromatographie à échange ionique utilisées pour faire l'extraction des ÉGP sous forme de chloro-complexes dans des matrices environnementales. Chacune, mis à part celle impliquant la résine Amberlite IRA-400, offre des limites de détection de méthode (LDM) acceptables pour la détermination d'ultra-traces de Pt dans les sédiments. Dans tous les cas, l'échantillon solide a été solubilisé par une digestion impliquant l'eau régale dans un four à micro-ondes. La concentration en HCl de la solution d'échantillon servant à alimenter la colonne d'extraction (*carrier solution*) variait entre 0,1 et 1 M selon la méthode. Toutes les analyses ont impliqué la dilution isotopique et l'utilisation d'un ICP-MS quadripolaire. Chacune des méthodes a permis d'éliminer les espèces interférentes; les corrections mathématiques requises après extraction se sont avérées minimales ou non significatives dans tous les cas. Une seule de ces méthodes impliquait une résine à

échangeurs cationiques, soit la résine Dowex AG50Wx8. Les LDM de cette méthode étaient adéquates. La résine Dowex AG50Wx8 a aussi permis l'extraction de Pd, de Ir et de Rh et les colonnes ont été montées en ligne avec l'ICP-MS, ce qui présente plusieurs avantages (Meisel *et al.*, 2003). Toutefois, pour la présente recherche, nous avons opté pour une résine à échange anionique parce que ce type de chromatographie a le potentiel de pré-concentrer les ÉGP en plus de les extraire.

Tableau 3.4 : Cinq méthodes de chromatographie à échanges ioniques applicables pour l'extraction des ÉGP en vue de leur détermination par ICP-IDMS à un niveau ultra-trace dans des matrices environnementales.

Résine	LDM pmol/g		Spécifications	Référence
	Pt	Pd		
Dowex AG50Wx8 échangeur cationique	1,03	0,09	montée en ligne avec ICP-MS séparation de Ir et Rh correction math. minime ? %	Meisel <i>et al.</i> , 2003
Dowex AG1-X8 échangeur anionique	0,77	0,75	élution 12 M HNO ₃ récupération < 30 % durée de vie 1 utilisation correction math. aucune ?	Müller et Heumann, 2000
Biorad AG1-X8 échangeur anionique	0,15	-----	élution 12 M HNO ₃ à 90°C récupération > 80 % durée de vie ? correction math. < 5%	Coldoner <i>et al.</i> , 1993
Amberlite IRA-400 échangeur anionique	7,18	-----	élution 12 M HNO ₃ à 90°C récupération 60 - 80 % durée de vie multiples utilisations correction math. < 1%	Akatsuka et McLaren, 2000
Allquat 336/C ₁₈ échangeur anionique	0,56	-----	élution 1 M HCl; 0,1 M HClO ₄ récupération 100 % préconcentration durée de vie 1 an utilisations fréquentes correction math. aucune	Akatsuka <i>et al.</i> , 1995 Akatsuka et McLaren, 2000

Différents chlorures d'ammonium quaternaire ont été utilisés comme échangeurs d'anion dans les méthodes de chromatographie anionique présentées au tableau 3.4. D'après les

auteurs, chacun de ces échangeurs aurait permis la fixation des chloro-complexes de Pt à près de 100 %. Cependant, les conditions de l'élution et son efficacité varient d'une méthode à l'autre. Pour les résines Dowex, Biorad et Amberlite, de l'acide nitrique concentré a été utilisé comme éluant. Les meilleurs taux de récupération ont été obtenus pour les résines Biorad et Amberlite avec de l'acide nitrique 12 M chauffé près du point d'ébullition, soit à 90°C. Dans ces conditions, les manipulations doivent être effectuées dans une hotte et comportent des risques évidents. L'efficacité de l'élution est considérablement réduite à la température de la pièce comme le montre le cas de la résine Dowex AG1-X8. Cette dernière reste contaminée (effet de mémoire) même après plusieurs lavages et les colonnes ont du être jetées après une seule utilisation (Müller et Heumann, 2000).

Une résine alternative a été développée pour faire l'extraction du platine dans des échantillons environnementaux. Cette résine n'est pas disponible commercialement et est référencée sous l'appellation « *Dynamically coated column* » (Akatsuka et al., 1995; Akatsuka et McLaren, 2000). La phase stationnaire est un produit commercial bien connu, l'octadécyle C₁₈. L'ammonium quaternaire Aliquat 336 sert d'échangeur anionique sous la forme d'un chlorure. Cette molécule se fixe facilement sur le support hydrophobe en raison de son importante masse moléculaire. Selon les auteurs, la méthode Aliquat 336/C₁₈ éliminerait complètement les espèces interférentes, fixerait ~ 100 % du Pt et permettrait une basse LDM. L'aspect le plus intéressant de cette méthode est l'efficacité de l'élution. Selon les auteurs, une élution à la température de la pièce avec seulement 10 ml d'une solution d'acides dilués (1 M HCl; 0,1 M HClO₄) permettrait de récupérer près de 100 % du Pt. Une telle récupération avec un volume d'éluant plus petit que le volume de la solution d'échantillon permettrait une pré-concentration du platine. La résine pourrait être réutilisée puisqu'il n'y aurait pas d'effets de mémoire. L'efficacité de la colonne n'aurait pas été altérée après une année d'utilisation. Considérant le comportement similaire du palladium dans les solutions de HCl et l'affinité bien connue de ses chloro-complexes pour les groupements ammonium quaternaire (Korkish, 1989), nous avons fait l'hypothèse que le Pd puisse être efficacement extrait par la résine Aliquat 336/C₁₈ dans les mêmes conditions que le Pt. La résine Aliquat 336/C₁₈ a donc été sélectionnée pour notre recherche.

3.3.3.2 Préparation de la résine Aliquat 336/C₁₈

La résine Aliquat 336/C₁₈ n'est pas disponible commercialement. Elle a été préparée selon les indications données dans les publications de Akatsuka *et al.* (1995) et Akatsuka et McLaren (2000) à partir d'un support octadécyle (C₁₈) (Bakerbond, J.T. Baker) et de l'ammonium quaternaire Aliquat 336 (Aldrich Chemical Company Inc.). Dans une colonne de verre (9 mm par 17,5 cm) munie d'un robinet en téflon et d'un disque de verre fritté, 10 g de résine C₁₈ sèche ont été déposés. Le C₁₈ a été successivement lavé par gravité avec 20 mL de méthanol (Aristar, BDH), 50 mL de HCl 1 M (grade ACS, Merck) et 10 mL de méthanol pour être ensuite séché dans un

verre de montre sous une hotte à flux laminaire. Dans un erlenmeyer en verre, 170 mL d'hexane (Accusolv, Anachemia) contenant 3 % en masse d'Aliquat 336 ont été mélangés au support lavé et séché pour obtenir la résine. Celle-ci a ensuite été transférée dans la colonne de verre, lavée une dernière fois avec 20 ml d'hexane contenant 3 % en masse d'Aliquat 336, puis séchée dans un verre de montre sous une hotte à flux laminaire. Un seul lot de résine a été utilisé pour toutes les expériences.

3.3.3.3 Procédure d'extraction

Les extractions ont été effectuées sous vide à l'aide d'un bloc d'extraction (Visipred, Supelco). Le bloc d'extraction est muni de valves permettant de contrôler individuellement le débit dans chacune des colonnes en plus d'une valve principale permettant de contrôler le vide. Dans chacune des colonnes de polypropylène de 6 mL (Bakerbond, J.T. Baker), 600 mg de la résine préparée ont été tassés entre deux disques

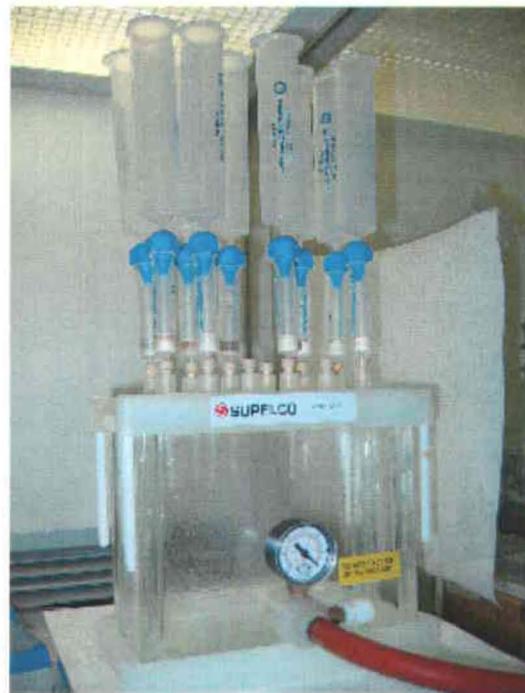


Figure 3.2 : Montage pour l'extraction de Pt et de Pd sur la résine Aliquat 336/C₁₈.

de polyéthylène fritté. Neuf colonnes remplies et munies de réservoirs de 75 mL en polypropylène (Bakerbond, J.T. Baker) ont été montées sur le bloc d'extraction sous une hotte à flux laminaire (figure 3.2). Chaque colonne a été rincée abondamment avec une solution de HCl (1 M) et HClO₄ (0,1 M) et a été laissée à tremper dans la même solution pour réduire au minimum la contamination en Pt des résines.

Chaque expérience d'extraction s'est déroulée en 6 étapes. La première étape consistait à laver les colonnes avec 40 mL de HCl (1 M)/HClO₄ (0,1 M). Deuxièmement, les colonnes étaient conditionnées avec 30 mL de 0,6 M HCl. La troisième étape consistait à fixer le Pt et le Pd sur les résines par le passage de 20 mL d'échantillon. Quatrièmement, les colonnes étaient rincées avec 20 mL de 0,6 M HCl pour éliminer les espèces non fixées sur la résine. La cinquième étape consistait à éluer le Pt et le Pd avec 10 mL de HCl (1 M)/HClO₄ (0,1 M) qui étaient passés dans les colonnes et recueillis dans des tubes de polypropylène de 13 mL (Sarstedt) montés sur un râtelier spécialement conçu pour le bloc d'extraction. La sixième et dernière étape était le lavage des colonnes avec 30 mL de HCl (1 M)/HClO₄ (0,1 M). Pour les étapes de fixation et d'élution, le débit à la sortie des réservoirs était maintenu à environ une goutte par seconde. Les résines étaient trempées dans HCl (1 M)/HClO₄ (0,1 M) entre les expériences. Jamais les colonnes n'ont été asséchées au cours de leurs utilisations. Chaque expérience permettait de faire 9 extractions en environ 1 h 30 min. Les expériences étaient espacées d'au moins deux heures.

3.3.4 Mesure de R_{1D} par ICP-MS

Les caractéristiques principales de l'ICP-MS X7 (Thermo Elemental) utilisé et les conditions d'opération sont données au tableau 3.5. Les paramètres de pression au nébuliseur (*nebuliser*) et de distance entre la torche et le cône d'extraction (*sampling depth*) ont été ajustés chaque jour pour optimiser la sensibilité de l'appareil tout en minimisant la formation d'oxydes dans le plasma. Les plages de F obtenues pour les interférences étudiées et celle pour CeO (mesure de référence dans la littérature) sont données au tableau 3.6. Les valeurs de F ont été déterminées quotidiennement (section 3.3.3.2).

Toutes les déterminations de Pt et de Pd dans les sédiments ont été effectuées par dilution isotopique. Les programmes d'acquisition de données ICP-MS, tous en mode saut de pics (*peak jump*), sont décrits au tableau 3.6 pour les trois méthodes ID utilisées, soit l'analyse d'échantillons de sédiments après extraction sur colonne, l'analyse directe d'échantillons de sédiments (sans extraction) et l'analyse de la solution d'analogue

enrichi isotopiquement. Le Pd n'a pas été déterminé par analyse directe (justification à la section 4.2.3). Pour permettre au nébuliseur de se stabiliser en pression et en débit avant l'acquisition des données (ces paramètres font varier la sensibilité), l'introduction de chaque échantillon se déroulait en deux étapes de pompage : 5 sec à 100 rpm et 45 sec à 15 rpm avant de commencer l'acquisition des données puis 15 rpm pendant l'acquisition des données. Cette approche a fortement augmenté la précision des mesures. Il faut comprendre que la sensibilité de l'ICP-MS peut varier légèrement entre les mesures de deux masses adjacentes comme 194 et 195, ce qui affecte R_{ID} (Sargent *et al.*, 2002). Le temps d'acquisition par masse doit donc être réduit au minimum pour diminuer le plus possible le temps entre les mesures de 194 et 195 ou de 105 et 108. En fait, les temps d'acquisition du tableau 3.6 constituaient un compromis entre la nécessité de mesurer plusieurs masses en succession rapide et le besoin d'alimenter le détecteur d'une quantité suffisante d'ions pour permettre un comptage précis.

Tableau 3.5 : Caractéristiques de l'ICP-MS X7 et conditions d'opération.

Filtre de masse	quadripôle
Détecteur	multiplicateur d'électron <i>Autorange Plus</i>
Cônes	nickel
Puissance RF	1250 W
Nébuliseur	concentrique en verre
Chambre de vaporisation	quartz refroidisseur Peltier
Débit d'introduction de solution	0,8 ml/min
Fraction d'espèce interférente (<i>F</i>)	
CeO/Ce	0,51 - 0,93 %
HfO/Hf	0,17 - 0,45 %
ZrO/Zr	0,07 %
YO/Y	0,08 - 0,09 %
$^{108}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$	6,53 - 6,56 %

L'ICP-MS X7 utilisé ne peut pas analyser de solutions ayant une teneur en solides dissous supérieure à 0,2 % sans risquer le colmatage des cônes. Puisque la digestion de 0,250 mg de sédiment au four à micro-ondes (section 3.3.1) et l'ajustement du volume final à 25 ml ont donné des solutions de digestion de teneur en solide dissous de 1 %, ces solutions ont été diluées 5 fois avant l'analyse directe par ICP-MS. Il était essentiel de diluer les solutions de digestion le moins possible puisque les concentrations en Pt et en Pd attendues étaient près des limites de détection. Les échantillons ayant subi l'extraction ont été analysés sans autre dilution puisque l'extraction sur la résine Aliquat 336/C₁₈ élimine les éléments majeurs.

Tableau 3.6 : Programmes d'acquisition en mode saut de pics pour les trois méthodes ICP-IDMS.

Méthode	Échantillon		Analogue enrichi
	ID après extraction	ID direct	ID inverse
Isotopes mesurés	⁸⁹ Y, ⁹² Zr, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹¹¹ Cd, ¹⁷⁹ Hf, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt,	¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁷⁹ Hf	¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt
Temps d'acquisition par point	50 ms (Pt et Pd) 20 ms (Y, Zr, Cd, Hf)	50 ms (Pt) 20 ms (Hf)	50 ms
Points par masse	3	3	3
Balayages	200	200	200
Réplicats par échantillon	3	3	5
Introduction de l'échantillon	5 s à 100 rpm 45 s à 15 rpm	5 s à 100 rpm 45 s à 15 rpm	5 s à 100 rpm 45 s à 15 rpm
Lavage (0,6 M HCl)	40 s à 100 rpm	40 s à 100 rpm	40 s à 100 rpm
Temps total par échantillon	11 min	7 min	12 min

3.3.5 Validation des méthodes ICP-IDMS

3.3.5.1 Solutions aqueuses synthétiques

L'efficacité des deux méthodes de contrôle des interférences a été testée avec des solutions de Pt et de Pd de composition connue. Dans des tubes de polypropylène gradués (Sarstedt), 9 solutions identiques de 50 mL (0,6 M HCl) contenant les éléments Y ($10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), Zr ($10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), Pd ($50 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$), Cd ($10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), Hf ($10 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) et Pt ($50 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$) ont été préparées à partir de leur étalon respectif de $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Plasmacal, SCP Science). Les bonnes quantités d'analogues enrichis isotopiquement de Pt et de Pd ont été ajoutées à chaque solution (section 3.3.2.2). Des témoins d'eau ultrapure (0,6 M HCl) contenant des ajouts d'analogues ont aussi été préparés. Deux semaines se sont écoulées entre la fabrication des solutions et les extractions pour permettre l'équilibration. Les concentrations en Pt et en Pd ont été choisies pour donner des mesures quantifiables précises tout en étant réalistes par rapport aux valeurs naturelles. Un échantillon naturel ayant une concentration en Pt ou en Pd de $0,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (niveau naturel; Wedepohl, 1995 et Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001) étant dilué 100 fois par l'étape de digestion donnerait une solution de concentration $4 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ pour l'extraction.

Dans chaque solution de 50 mL, 5 mL ont été prélevés pour une analyse directe en ICP-IDMS avec correction mathématique (section 3.3.3.2). Le reste des solutions (2 fois 20 mL) a servi à l'extraction sur la résine Aliquat 336/C₁₈. Les extractions ont été effectuées en 3 expériences identiques menées sur deux jours : expérience (a) au jour 1 et expériences (b) et (c) au jour 2. Dans chaque expérience, 6 échantillons de 20 mL de solution synthétique et 3 témoins (20 mL) ont subi l'extraction selon la méthode décrite à la section 3.3.3.2.3. Le Pt et le Pd ont été déterminés dans les éluats par ICP-IDMS en utilisant le même programme d'acquisition de données que pour les échantillons de sédiment. Des corrections mathématiques ont été effectuées lorsque nécessaires.

En plus des éluats, toutes les solutions des étapes 3 (fixation de Pt et Pd) et 4 (rinçage) ont été recueillies à la sortie des colonnes. Dans ces solutions, l'intensité des signaux de Pt et

de Pd a été mesurée par ICP-MS avec le même programme d'acquisition. Ces données ont permis de faire des bilans d'extraction. En multipliant les CPS (coups·s⁻¹) par le volume de chaque solution, une valeur proportionnelle à la quantité de l'élément a été obtenue : Q_{ini} pour la quantité d'éléments contenus dans 20 mL de solution synthétique avant l'extraction (quantité initiale), Q_{nf} pour la quantité d'éléments non fixés à la résine durant l'étape de fixation (volume de 20 mL), Q_{rin} pour la quantité d'éléments enlevés de la résine dans l'étape de rinçage (volume de 20 mL) et Q_{elu} pour la quantité d'éléments récupérés lors de l'élution (volume de 10 mL). Les taux de fixation et de récupération (%) ont été calculés pour chaque isotope d'intérêt avec les équations suivantes :

$$\text{Fixation} = \frac{Q_{ini} - Q_{nf} - Q_{rin}}{Q_{ini}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$\text{Récupération} = \frac{Q_{elu}}{Q_{ini}} \times 100 \quad (3.12)$$

Des corrections pour la sensibilité de l'appareil n'ont pas été nécessaires puisque, de un, toutes les mesures ont été réalisées la même journée et, de deux, la précision nécessaire pour faire les bilans rend négligeable les fluctuations de sensibilité durant une même journée.

3.3.5.2 Matériaux de référence certifiés

L'analyse de la poussière de route à teneurs en Pt et en Pd certifiées BCR-723 (Community Bureau of Reference, European Commission) est très importante pour valider les méthodes de détermination du platine et du palladium de source automobile. La poussière de route BCR-723 est le seul matériel de référence certifié (CRM) contenant du Pt et du Pd provenant directement des émissions de voitures équipées d'un CCT à des teneurs environnementales. Il est certifié pour des échantillons de 100 mg et plus : $81,3 \pm 3,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en Pt ($n = 16$) et $6,0 \pm 1,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en Pd ($n = 8$). Le deuxième CRM analysé est le GPt-7 (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, République

populaire de Chine), un mélange de sol et de péridotite de pyroxène. Il est certifié pour des échantillons de 10 g et plus : $14,7 \pm 2,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en Pt ($n = 12$) et $15,2 \pm 2,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en Pd ($n = 14$). Avant d'analyser les échantillons de sédiments, les deux méthodes ICP-IDMS ont été validées en analysant plusieurs échantillons des deux CRM. Aussi, le contrôle de la qualité des analyses d'échantillons de sédiments a été assuré par l'analyse d'échantillons des deux CRM en parallèle.

3.3.5.3 Limites de détection et précision

Pour chacune des méthodes d'analyse des sédiments, les limites de détection (LDM) de Pt et de Pd ont été obtenues en multipliant par trois l'écart-type obtenu pour 10 mesures ICP-IDMS sur une solution d'échantillon de sédiment de bas niveau ayant subi toutes les étapes analytiques. Pour évaluer la précision des méthodes complètes (incluant la minéralisation), trois aliquotes de sédiments secs à deux profondeurs de chaque lac ont subi toutes les étapes des deux méthodes de détermination de Pt et de Pd. Pour une méthode, une profondeur et un élément d'intérêt donnés, la précision est définie par le coefficient de variation des résultats obtenus.

3.4 Autres analyses des sédiments

3.4.1 Datation

Les échantillons de sédiment lyophilisés de la seconde carotte du lac Vose ont été gardés scellés dans des bouteilles d'aluminium pendant un mois pour permettre l'équilibre séculaire de ^{222}Rn et ^{214}Pb avec ^{226}Ra . La détermination de l'activité de ^{210}Pb a été effectuée par M. Richard Carignan à l'Université de Montréal par spectrométrie gamma à suppression d'effet Compton (Carignan *et al.*, 1994). La correction pour l'activité du ^{210}Pb supporté a été effectuée à partir de l'activité du ^{214}Pb . Le modèle de datation CRS (*Constant Rate of Supply*; Robbins, 1978) a été utilisé pour obtenir les taux d'accumulation des sédiments (R_m) et leur âge. Le R_m variait entre 16,4 et $8,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ avec $13,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ à la surface des sédiments au lac Vose.

Pour les sédiments du lac Tantaré nous nous sommes servis des données de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) obtenues pour une carotte prélevée en 1997 au même site. Les valeurs de R_m ont été calculées avec le modèle CRS. On a supposé qu'elles demeuraient constantes entre 1997 et 2002 de même qu'en dessous de la profondeur où le ^{210}Pb non supporté ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) devient non détectable. Ainsi, le R_m diminuait graduellement de 6,7 à 3,8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ de la surface des sédiments jusqu'à 10 cm de profondeur, puis demeurait constant jusqu'à 25 cm dans le lac Tantaré. Pour les deux lacs, l'incertitude sur R_m a été évaluée par propagation des erreurs.

3.4.2 Détermination de Fe, de Mn et de Al

Le fer (Fe) et le manganèse (Mn) ont été déterminés par ICP-AES (modèle, Perkin Elmer). Les méthodes pour ces deux métaux ont été vérifiées par l'analyse du CRM PACS-2 (Conseil national de recherches du Canada) et de l'étalon certifié Multi-Élément 900-Q30-100 (PlasmaCAL, ACP Science). Les analyses du CRM PACS-2 ont donné 94 % de la valeur certifiée pour Fe et 89 % pour le Mn. Pour les analyses sur l'étalon Multi-Éléments, des précisions de 3 % ont été obtenues pour le Fe et le Mn ($n = 6$). Pour le lac Tantaré, les données de concentrations en aluminium (Al) dans les sédiments proviennent de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002). Pour le lac Vose, les concentrations en Al obtenues par M. Richard Carignan (communication personnelle) dans le cadre du projet MITE-RN pour le même site d'échantillonnage ont été utilisées.

3.5 Analyses de l'eau interstitielle

Les concentrations en Pt et en Pd dissous dans les eaux interstitielles ont été déterminées par analyse directe des échantillons par ICP-MS (X7; Thermo Elemental). Les paramètres d'acquisition étaient les suivants : mode saut de pic; masses ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{179}Hf , ^{191}Ir et ^{195}Pt ; 50 ms d'acquisition; 3 points par masse; 200 balayages. L'appareil a été étalonné avec des solutions diluées des étalons de 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Plasmacal; SCP Science) de concentrations égales à 2, 4, 8 et 12 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (dans HNO_3 0,02 M comme les

échantillons). Le rhodium 103 et l'iridium 191 ont été utilisés comme standards internes à une concentration de $1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ chacun. Des corrections mathématiques ont été effectuées sur les signaux de ^{105}Pd et de ^{195}Pt pour les interférences causées respectivement par $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$ et $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ (sections 1.6.2.1 et 3.3.3.2). Les cations Fe, Mn, Na, Mg, Al, K et Ca ainsi que $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, $\Sigma\text{S}(0)$, COD, ΣCO_2 , SO_4^{2-} et Cl^- ont aussi été déterminés dans les eaux interstitielles selon les méthodes décrites par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002).



4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Validation des méthodes d'analyse des sédiments

4.1.1 Témoins

Les concentrations en platine mesurées dans les témoins d'analyse ICP-IDMS des sédiments sont présentées au tableau 4.1 pour les méthodes directe et avec extraction. La concentration en Pt moyenne mesurée dans les témoins d'analyse directe s'est avérée très basse avec $0,07 \pm 0,14 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($n = 19$). Les réactifs, l'air ambiant et le matériel utilisés ont donc très peu contaminé en Pt. De plus, ces résultats prouvent que les procédures de lavage des réacteurs et des béciers d'évaporation (section 3.3.1) étaient efficaces. Les valeurs de Pt obtenues dans les témoins de l'analyse avec extraction sont plus d'un ordre de grandeur supérieurs avec une moyenne de $2,7 \pm 1,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($n = 18$). Bien que cette contamination soit faible, elle est significative par rapport aux concentrations minimums attendues dans les sédiments (croûte terrestre : $2,1\text{-}2,6 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$; Wedepohl, 1995; Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). Deux groupes de colonnes ont démontré des niveaux de contamination en Pt significativement différents soit 3 colonnes dites « colonnes jeunes » et 6 colonnes dites « colonnes âgées ». Par conséquent, la concentration en Pt mesurée dans chaque échantillon de sédiment a été corrigée pour un témoin réalisé dans le même groupe de colonnes lors de la même expérience.

La résine contenue dans les deux types de colonnes vient du même lot de fabrication (section 3.3.3.2), mais la durée de leur période d'utilisation avant les expériences d'analyse des témoins et des échantillons différait. Les colonnes âgées ont été utilisées au moins hebdomadairement pendant 7 mois comparé à 1 mois seulement pour les colonnes jeunes. La contamination en Pt de la résine a donc diminué avec les utilisations. Des expériences préliminaires nous avaient révélé que les étapes de trempage des colonnes dans HCl (1 M) /HClO₄ (0,1 M) entre les extractions et de lavage avec un volume de 40 mL de HCl (1 M) /HClO₄ (0,1 M) au début des expériences permettent d'enlever une grande quantité de Pt de la résine. Nous avons également tenté d'abaisser le niveau de Pt dans les témoins de la méthode avec extraction en chauffant la solution de lavage à 37 °C

et en variant sa composition. Ces démarches n'ont pas permis de diminuer de façon significative le niveau de Pt dans les témoins. Il est probable qu'un des produits utilisés dans la préparation du lot de résine soit responsable de la contamination en Pt. Pour la même résine, Akatsuka et McLaren (2000) avaient obtenu une concentration moyenne en Pt de $1,2 \pm 0,2 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les témoins, ce qui est comparable avec nos valeurs obtenues pour les colonnes âgées.

Tableau 4.1 : Moyennes (\pm écart-type) des concentrations en Pt et en Pd mesurées dans n témoins par ICP-IDMS directes et après extraction calculées pour une masse sèche d'échantillon de 250 mg.

Méthode	Témoins de méthode ($\text{pmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	Pt	Pd
Directe ($n = 19$)	$0,07 \pm 0,14$	n. d.
Extraction		
toutes les colonnes ($n = 18$)	$2,7 \pm 1,9$	$0,61 \pm 0,30$
colonnes jeunes* ($n = 6$)	$4,6 \pm 1,8$	$0,41 \pm 0,24$
colonnes âgées* ($n = 12$)	$1,7 \pm 1,0$	$0,79 \pm 0,55$

*Période d'utilisation des colonnes avant la détermination de Pt et de Pd dans les témoins : 1 mois pour les « colonnes jeunes » et 7 mois pour les « colonnes âgées ».

Le Pd n'a pas été déterminé par analyse directe (justification à la section 4.2.3), ce qui explique l'absence de valeurs pour les témoins. Les concentrations en Pd mesurées dans les témoins d'analyse après extraction sont moins élevées que celles en Pt et ne varient pas significativement d'un groupe de colonnes à l'autre. Ces valeurs sont également significatives par rapport à la concentration naturelle moyenne de cet élément dans la croûte terrestre ($3,8 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$; Wedepohl, 1995).

4.1.2 Fixation, récupération et mesure de Pt et de Pd pour des solutions synthétiques

Le tableau 4.2 présente les taux moyens de fixation sur la résine et de récupération dans l'éluat ($n = 6$; 3 expériences) obtenus pour les isotopes ^{195}Pt et ^{108}Pd ainsi que pour les éléments interférents Hf, Zr, Y et Cd lors de trois expériences avec des solutions

synthétiques (section 3.3.5.1). Les taux de fixation et de récupération de tous les éléments étudiés n'ont pas varié de façon significative d'une expérience à l'autre. Des taux moyens de fixation de 65 % et de récupération de 51 % ont été observés pour le ^{195}Pt ; 77 % du ^{195}Pt fixé a donc été élué. Ces taux de récupération, obtenus avec 10 mL d'éluat pour 20 mL d'échantillon, sont suffisants pour ne pas diluer le Pt, mais insuffisants pour faire une pré-concentration. Moins de 10 % du Hf a été fixé sur la résine et moins de 5 % a été récupéré par élution. L'hafnium a donc été efficacement enlevé par la procédure d'extraction. Pour des solutions aqueuses de concentrations en HCl de 0,6 M, le Pt(II) serait majoritairement présent sous une forme anionique, soit PtCl_4^{2-} (Wood *et al.*, 1992); l'espèce dominante de Pt(IV) serait l'hexachloroplatinate (PtCl_6^{2-}) (Korkisch, 1989) et le Hf serait majoritairement présent sous une forme cationique, soit $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{Cl}^+$ (Korkisch, 1989).

Tableau 4.2 : Taux de fixation et de récupération (%) pour ^{195}Pt , ^{194}Pd , Hf, Y, Zr et Cd obtenus lors de trois expériences identiques d'extraction sur la résine Aliquat 336/C₁₈.

Expérience	Fixation / Récupération (%)					
	^{195}Pt	^{108}Pd	Hf	Zr	Y	Cd
a (jour 1)	64 / 54	97 / 48	3 / 2	0 / 0	0 / 0	77 / 68
b (jour 2)	63 / 49	94 / 53	6 / 4	0 / 0	0 / 0	80 / 65
c (jour 2)	68 / 50	96 / 59	10 / 5	0 / 0	0 / 0	84 / 70

Akatsuka et ses collaborateurs (Akatsuka *et al.*, 1995; Akatsuka et McLaren, 2000) avaient obtenu des taux de fixation et de récupération du platine de 100 % avec la même résine pour des solutions aqueuses de 25 mL contenant 5,1 nM de Pt, 1,03 μM de Hf et 0,5 M de HCl. D'autre part, 70 % du Hf aurait été fixé sur la résine, mais il n'aurait pas été libéré par le passage de 10 mL de solution d'élution. Nos performances obtenues avec la résine Aliquat 336/C₁₈ dans la présente recherche sont donc différentes de celles publiées par ces auteurs. Des différences de procédures pourraient expliquer ces écarts de performance. Il s'est avéré impossible d'obtenir les protocoles détaillés de synthèse de la résine et d'extraction appliqués par Akatsuka et ses collaborateurs. Il faut aussi

considérer que les concentrations en Pt utilisées dans la présente recherche étaient 20 fois inférieures à celles utilisées antérieurement (Akatsuka *et al.*, 1995; Akatsuka et McLaren, 2000).

Akatsuka *et al.* (1995) avaient souligné la possibilité de faire l'extraction du palladium avec la résine Aliquat 336/C₁₈, mais aucune donnée n'a été publiée jusqu'à présent. Nos expériences avec les solutions synthétiques démontrent que le palladium est efficacement fixé sur la résine avec un taux de 95 % et que l'élution permet de récupérer 53 % du Pd initial (tableau 4.2). Deux des espèces interférentes de Pd, soit l'yttrium (Y) et le zirconium (Zr), sont complètement enlevées de l'échantillon comme le démontrent leurs taux nuls de fixation et de récupération. La situation est différente pour le cadmium (Cd) qui est fixé à 80 % et récupéré plus efficacement que le Pt et le Pd avec 68 %. Dans les conditions d'extraction de la présente recherche, la résine Aliquat 336/C₁₈ concentre le Cd plutôt que de l'enlever. La résine Aliquat 336/C₁₈ a d'ailleurs été utilisée pour concentrer le Cd dans l'eau de mer (Akatsuka *et al.*, 1998). Pour des solutions aqueuses de concentrations en HCl de 0,6 M, le Pd(II) serait présent sous une forme anionique, soit PdCl₄²⁻ (Wood *et al.*, 1992) et le Y et le Zr seraient présents sous une forme cationique (Korkisch, 1989). Le Cd forme aussi des chlorures dans ces conditions et serait présent à 56 % sous une forme neutre, soit le CdCl₂, à 22 % sous forme de CdCl⁺ et à 21 % sous forme de CdCl₃⁻ (calcul avec MINEQL+; Schecher et McAvoy, 1998).

Les valeurs moyennes (n = 6) de concentrations en Pt et en Pd mesurées dans les solutions synthétiques (section 3.3.5.1) par analyse ICP-IDMS directe et avec extraction sont présentées au tableau 4.3. Les résultats obtenus par analyse directe sont en accord avec les valeurs attendues pour le Pt et le Pd (~ 105 %). Les corrections mathématiques moyennes appliquées à ¹⁹⁵Pt et ¹⁰⁸Pd lors des analyses directes ont été respectivement de 28 % et de 88 %. Il est à noter que les corrections apportées à ¹⁹⁴Pt et ¹⁰⁵Pd étaient toujours moins importantes (< 15 %) puisque ces isotopes étaient enrichis par l'ajout des analogues. La précision des mesures directes est de moins de 5 %. Les concentrations en Pd obtenues par ICP-IDMS avec extraction correspondent aussi à la valeur attendue (95 %) avec une précision de moins de 5 %. Puisque la résine concentre le Cd, des

corrections mathématiques d'environ 88 % ont été nécessaires sur ^{108}Pd même si le Zr était complètement enlevé par l'extraction.

Tableau 4.3 : Concentrations moyennes (\pm écart-type) en Pt et en Pd obtenues par analyse ICP-IDMS directe et après extraction lors de trois expériences identiques et valeurs attendues.

Expérience	[Pt] pM (mesurée/attendue)			[Pd] pM (mesurée/attendue)		
	Attendue	Extraction	Directe	Attendue	Extraction	Directe
a (jour 1)	256	380 \pm 20 (148 %)	270,1 \pm 0,5 (106 %)	470	442 \pm 9 (94 %)	480 \pm 20 (102 %)
b (jour 2)	256	390 \pm 20 (152 %)	268,1 \pm 0,5 (105 %)	470	450 \pm 20 (96 %)	499 \pm 5 (106 %)
c (jour 2)	256	380 \pm 10 (148 %)	272 \pm 3 (106 %)	470	442 \pm 9 (94 %)	480 \pm 20 (102 %)

Les résultats de la détermination de Pt par analyse ICP-IDMS avec extraction des solutions synthétiques se sont avérés moins concluants. L'extraction a pour conséquence une surévaluation significative (150 %) et systématique de la concentration en Pt (tableau 4.3). La possibilité d'une erreur dans la fabrication des solutions a été exclue puisque les résultats obtenus par analyse directe sont justes. Seul un fractionnement isotopique suite à l'ajout d'analogue enrichi isotopiquement non équilibré avec la solution d'étalon de Pt pourrait expliquer ces résultats. Le tableau 4.4 permet de comparer les taux de fixation et de récupération de ^{194}Pt avec ceux de ^{195}Pt durant les 3 expériences. Pour toutes les expériences, le taux de fixation de ^{194}Pt s'est avéré de 11 % inférieur à celui de ^{195}Pt . Ce fractionnement isotopique pendant l'étape de fixation se répercute directement sur les taux de récupération et, selon nos calculs, altère suffisamment le rapport isotopique R_{ID} pour expliquer l'écart entre les valeurs mesurées et la valeur attendue. Aucun fractionnement isotopique n'a été observé pour Pd (tableau 4.4).

Vraisemblablement, une partie significative du ^{194}Pt provenant de l'ajout d'analogue n'aurait pas été fixée sur la résine. Cette hypothèse implique, premièrement, que le platine était présent sous des formes différentes dans la solution d'analogue enrichi et dans la solution étalon de Pt et, deuxièmement, que ces deux espèces n'ont pas été

retenues avec la même efficacité sur la résine. L'étalon certifié de Pt (Plasmacal, SCP Science) contient du platine (IV) sous la forme d'un hexachloroplatinate d'ammonium (NH_4PtCl_6) dans HCl 1,2 M. La spéciation de Pt dans la

solution d'analogue enrichi en ^{194}Pt est inconnue. Cette solution a été obtenue par la dissolution de poudre métallique (U.S. Service Inc., Summit, N.J.) dans l'eau régale. Les solutions mères d'analogue enrichi ont été conservées pendant près d'une dizaine d'années (communications personnelles avec M. Peter Outridge et M. Conrad Grégoire de NRCan) dans 10 % d'eau régale avant d'être diluées dans HCl 0,6 M pour nos expériences. Il est possible que la solution d'analogue contenait du Pt(II). Les cinétiques d'équilibre rédox des métaux sont souvent très lentes en conditions ambiantes. Aussi, les cinétiques d'équilibre des chloroplatinates sont particulièrement lentes; l'atteinte de l'équilibre peut prendre des jours, voir des semaines tandis que moins d'une seconde est nécessaire pour les chlorures de Pd dans les mêmes conditions (Cosden et Byrne, 2003). Peu importe l'explication, ces observations démontrent de façon évidente la nécessité d'atteindre l'équilibre chimique pour doser par dilution isotopique.

Tableau 4.4 : Comparaison des taux fixation et de récupération (%) pour les couples d'isotopes $^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$ et $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ lors de trois expériences identiques d'extraction sur la résine Aliquat 336/C₁₈.

Expérience	Fixation / Récupération (%)			
	^{194}Pt	^{195}Pt	^{105}Pd	^{108}Pd
a (jour 1)	53 / 43	64 / 54	99 / 52	97 / 48
b (jour 2)	52 / 39	63 / 49	95 / 58	94 / 53
c (jour 2)	56 / 41	68 / 50	97 / 63	96 / 59

4.1.3 Justesse avec les matériaux de référence certifiés

Au total, 6 échantillons du matériel de référence certifié (CRM) BCR-723 et 16 échantillons du CRM GPt-7 ont été analysés selon les deux méthodes analytiques. Un sommaire des résultats est donné au tableau 4.5. Le palladium n'a pas été déterminé dans les CRM par analyse directe (justification à la section 4.2.3). Les valeurs données dans les colonnes « mesuré » sont les moyennes avec leur écart-type à l'exception des résultats d'analyses par extraction du CRM GPt-7. Les solutions d'échantillons du CRM GPt-7

ont été rassemblées en 2 groupes pour leur passage sur la résine. Le résultat individuel pour chacun des groupes est présenté au tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Moyennes (\pm écart-type) des concentrations en Pt et en Pd mesurées dans les CRM BCR-723 et GPt-7 par analyses ICP-IDMS directe et après extraction.

CRM	Méthode	Platine			Palladium		
		certifié ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	mesuré ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	mesuré/certifié (%)	certifié ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	mesuré ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	mesuré/certifié (%)
BCR-723	directe	417 \pm 17	428 \pm 20	103	56 \pm 17	n.d.*	n.d.
	extraction	417	427 \pm 23	102	56	36 \pm 7	64
GPt-7	directe	75 \pm 13	76 \pm 16	101	142 \pm 22	n.d.	n.d.
	extraction	75	71 - 73	95 - 97	142	168 - 182	118 - 128

*n.d. : non déterminé

4.1.3.1 Platine

Les valeurs de concentration en platine obtenues pour le CRM BCR-723 sont en accord avec la valeur certifiée autant par analyse directe que par analyse avec extraction (102-103 %; tableau 4.5). La variabilité inter-échantillons est de l'ordre de 5 %. Nos résultats se trouvent dans la fourchette de variabilité de la valeur certifiée. L'interférence causée par les oxydes d'hafnium sur les isotopes de platine lors de l'analyse directe n'était pas très importante (< 2 % de correction mathématique). Aucune correction mathématique n'a été nécessaire après extraction. Puisque les corrections mathématiques sont minimes et induisent ainsi une erreur non significative, les bons résultats obtenus pour la détermination de Pt dans le CRM BCR-723, une poussière de route, par les deux méthodes d'analyse démontrent l'efficacité de la procédure de minéralisation par micro-ondes pour un échantillon contenant du platine sous une forme identique à celle émise par les voitures équipées d'un CCT. En fait, l'espèce majoritaire de Pt provenant des CCT, des nanoparticules de Pt métallique contenues dans les pores de particules plus larges d'alumine (Schlögl *et al.*, 1987), pose un défi particulier de solubilisation. L'alumine est

un matériau réfractaire à l'eau régale et au HF. La digestion ne visait donc pas à solubiliser l'alumine, mais bien à libérer le Pt de son substrat.

Les concentrations en platine mesurées dans le CRM GPt-7 se trouvent aussi dans la fourchette de variabilité de la valeur certifiée autant par analyse directe que par analyse avec extraction (95-101 %; tableau 4.5). Ces résultats sont au-dessus de nos attentes. En effet, la somme des masses d'échantillon de CRM GPt-7 prélevées durant ces expériences est d'environ 4 g (16 fois 250 mg) alors que le fabricant ne certifie la concentration en Pt que pour des échantillons de plus de 10 g. Par conséquent, la variabilité de 20 % observée avec l'analyse directe est satisfaisante. Une donnée a cependant été rejetée puisqu'elle était aberrante ($231 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Par analyse directe, des corrections mathématiques de 25 % ont été appliquées sur ^{195}Pt tandis qu'aucune correction significative n'a été nécessaire par analyse avec extraction.

Le CRM GPt-7 contient une part de sol et une part de péridotite de pyroxène. Comme l'or, le platine et plusieurs autres ÉGP sont souvent agglomérés sous forme de pépites dans les matrices géologiques, ce qui demande le prélèvement de larges quantités d'échantillon pour obtenir une valeur représentative. En plus d'expliquer une plus grande variabilité entre les données que dans le cas de BCR-723, il se pourrait que « l'effet pépite » soit responsable de l'échantillon aberrant.

Dans le cas des CRM, l'analyse avec extraction ne cause pas de surévaluation systématique de la concentration en Pt. L'extraction ne produit pas de fractionnement isotopique comme en témoignent des taux identiques de récupération pour ^{194}Pt et ^{195}Pt pour chacun des CRM : 33 % pour GPt-7 et 38 % pour BCR-723. L'équilibre chimique que suppose de tels résultats a vraisemblablement été obtenu par le chauffage à $235 \text{ }^\circ\text{C}$ durant une heure de minéralisation au four à micro-ondes. La chaleur accélère la cinétique des réactions chimiques. Les solutions synthétiques (section 4.1.2) n'avaient pas été chauffées avant les extractions.

4.1.3.2 Palladium

La détermination du palladium dans le CRM BCR-723 par analyse ICP-IDMS après extraction donne des résultats qui se situent dans la partie inférieure de la fourchette de variabilité très large (30 %) de la valeur certifiée. Nous avons obtenu 64 % de la valeur certifiée avec une précision de 19 %. Comme pour les solutions synthétiques (section 4.1.2), nous avons observé que la résine permet d'enlever le Y et le Zr, mais concentre le Cd. La correction mathématique appliquée à ^{108}Pd s'élevait à 94 % après extraction pour le CRM BCR-723. En raison de l'importante erreur que peut occasionner la correction mathématique pour Cd, il est difficile d'évaluer l'efficacité de la minéralisation au four à micro-ondes pour le Pd avec nos résultats.

Dans le cas du CRM GPt-7, les valeurs de concentration en Pd obtenues s'élèvent à environ 123 % de la valeur certifiée. La valeur médiane de concentration en Pd des deux groupes d'échantillons ($175 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$) se situe un peu en dehors de la valeur maximale de la fourchette de variabilité de la valeur certifiée ($164 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Cette différence peut s'expliquer par la faible masse de matériel analysé ($\sim 4 \text{ g}$) alors que le matériel GPt-7 est certifié pour des échantillons supérieurs à 10 g. Le CRM GPt-7 contenant moins de Cd que le BCR-723, la correction mathématique appliquée à ^{108}Pd lors de l'analyse après extraction n'a pas dépassé 13 %.

4.1.4 Précision des résultats sur des aliquotes de sédiments

La moyenne de la concentration en Pt, l'écart-type et la précision obtenus pour trois aliquotes de sédiment à deux profondeurs des lacs Tantaré et Vose sont présentées au tableau 4.6. Chaque aliquote a été digérée selon la méthode détaillée à la section 3.3.1 et analysée selon les méthodes d'analyse ICP-IDMS directe et après extraction. La précision varie entre 6 % et 24 %, ce qui est satisfaisant compte tenu des quantités ultra-traces dosées (quelques picomoles) et de l'hétérogénéité reconnue de la distribution de Pt dans les matrices géologiques. L'écart-type d'au plus $2 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ indique que les méthodes, de la minéralisation à l'analyse, offrent une excellente reproductibilité.

Tableau 4.6 : Précision (%) obtenue pour la détermination de Pt dans des échantillons de sédiments de deux lacs par analyse ICP-IDMS directe et après extraction.

Lac	Profondeur cm	Analyse directe			Analyse avec extraction		
		moyenne	écart-type	précision	moyenne	écart-type	précision
		pmol·g ⁻¹	pmol·g ⁻¹	%	pmol·g ⁻¹	pmol·g ⁻¹	%
Tantaré	1,25	13,1	0,8	6	15,4	0,9	6
	5,25	6,4	1,0	16	5,3	1,2	24
Vose	2,75	9,9	0,6	6	10,1	2,1	21
	9,75	7,8	1,5	20	5,1	0,9	17

La moyenne des précisions obtenues par analyse après extraction (17 %) est un peu plus grande que celle obtenue par analyse directe (12 %). À ces niveaux de concentrations, les corrections apportées pour les témoins de méthode par analyse après extraction constituaient entre 8 % et 28 % des valeurs mesurées. La variabilité de la contamination d'une colonne à l'autre, même à l'intérieur d'un même groupe, pourrait être responsable d'une partie importante de l'écart entre les aliquotes de sédiment. Malgré tout, les deux méthodes donnent des valeurs moyennes de concentration en Pt comparables et il est difficile d'évaluer quelle méthode donne la valeur la plus près de la réalité. Aucune correction mathématique significative n'a été nécessaire après les extractions. Comme pour les CRM (section 4.1.3), les extractions effectuées sur les solutions de sédiments n'ont produit aucun fractionnement isotopique.

Seul l'échantillon de sédiment prélevé à 1,25 cm de profondeur sous l'interface eau/sédiment au lac Tantaré a donné des valeurs mesurables de concentration en palladium. Les analyses après extraction des trois aliquotes donnent une concentration moyenne de 14,9 pmol·g⁻¹ avec un écart-type de 0,8 pmol·g⁻¹ (6 %), ce qui suggère que la minéralisation et la méthode d'analyse avec extraction sont précises pour la détermination de Pd. Cette précision est atteinte malgré des corrections mathématiques de 97 % sur le signal de ¹⁰⁸Pd dues à la concentration de Cd sur la résine. Les niveaux de concentration en Pd se trouvent sous les limites de détection dans l'autre échantillon du lac Tantaré et dans les échantillons du lac Vose.

4.1.5 Limites de détection

Les limites de détection des méthodes (LDM) de détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par analyse ICP-IDMS directe et après extraction sont présentées aux tableau 4.7. Les LDM de Pt ont été déterminées à partir d'un échantillon de sédiment du lac Tantaré à faible teneur en Pt (3,25 pmol·g⁻¹; 7,75 cm de profondeur). Les LDM de Pt des deux méthodes se sont avérées bien en dessous de la concentration minimum attendue en

Pt, soit 2,1 pmol·g⁻¹ (croûte terrestre; Wedepohl, 1995). Les corrections mathématiques appliquées sur ¹⁹⁵Pt pour l'échantillon utilisé étaient de 50 % par analyse directe. Après extraction, aucune correction significative n'a été nécessaire. Comme prévu, la LDM de Pt de la méthode d'analyse avec extraction est inférieure à celle de l'analyse directe. Deux principaux facteurs pourraient expliquer cette différence. Premièrement, l'extraction simplifie beaucoup la matrice de la solution d'échantillon, ce qui facilite le fonctionnement de l'ICP-MS. En fait, tous les éléments ne formant pas de chlorures, entre autres la plupart des cations majeurs, sont enlevés lors de l'extraction. Deuxièmement, l'absence de correction mathématique réduit de beaucoup l'accumulation d'erreurs.

La LDM obtenue pour la détermination de Pd dans les sédiments par analyse avec extraction est beaucoup plus élevée que celles trouvées pour le Pt. Un échantillon moins profond dans la colonne de sédiment a dû être utilisé pour obtenir des mesures adéquates, soit à 1,25 cm de profondeur (14,8 pmol·g⁻¹). Des corrections mathématiques de 97 % ont été nécessaires pour ¹⁰⁸Pd dans cet échantillon. Cette forte correction introduit une importante erreur qui provoque la variabilité des mesures de Pd. La LDM pour Pd est tout de même sous le niveau naturel attendu de 3,76 pmol·g⁻¹ (croûte terrestre; Wedepohl,

Tableau 4.7 : Limite de détection lors de la détermination de Pt et de Pd dans les sédiments par analyse ICP-IDMS directe et après extraction

Méthode	LDM (pmol·g ⁻¹)	
	Pt	Pd
Extraction	0,24	2,86
Directe	0,74	n.d.*

*n.d. : non déterminé

1995). Pd n'a pas été déterminée par la méthode d'analyse directe (justification à la section 4.2.3)

4.2 Profils de concentration dans les sédiments

La notation { } indique des concentrations dans la phase solide.

4.2.1 Concentrations en Fe, Mn et Al

Les profils verticaux de concentrations en fer (Fe), manganèse (Mn) et aluminium (Al) dans les sédiments du lac Tantaré et du lac Vose sont présentés à la figure 4.1. La {Fe} dans le lac Tantaré est constante de 25 cm jusqu'à environ 5 cm de profondeur ($0,20 \pm 0,02 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), puis augmente abruptement jusqu'à une valeur maximale en surface de $0,97 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette tendance révèle le recyclage rédox du Fe (Davison, 1993). L'accumulation du $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ diagénétique à la surface a pour conséquence de diluer temporairement les apports en élément « *i* » provenant de la colonne d'eau. La concentration en *i* corrigée pour la dilution du cycle de Fe ({*i*}) est calculée en utilisant l'équation suivante (Gallon *et al.*, 2004a) :

$$\{i\} = \frac{\{i\}_{\text{mes}}}{1 - f_{\text{dia}}} \quad (4.1)$$

où $\{i\}_{\text{mes}}$ est la concentration en *i* mesurée et f_{dia} est la fraction massique de l'espèce diagénétique dans l'échantillon de sédiment. Dans le lac Tantaré, la correction à apporter due à la présence de Fe diagénétique atteint un maximum de 8 % à la surface des sédiments et devient négligeable vers 4,25 cm de profondeur. Dans le lac Vose, l'enrichissement en Fe de la surface est beaucoup moins important puisque la concentration n'augmente que légèrement à partir du bas de la carotte jusqu'à la surface de $0,26 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ à $0,61 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; nous avons négligé la correction. L'hypolimnion du lac Vose devient anoxique lors des périodes de stratification, ce qui interrompt vraisemblablement l'enrichissement en $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ diagénétique à la surface.

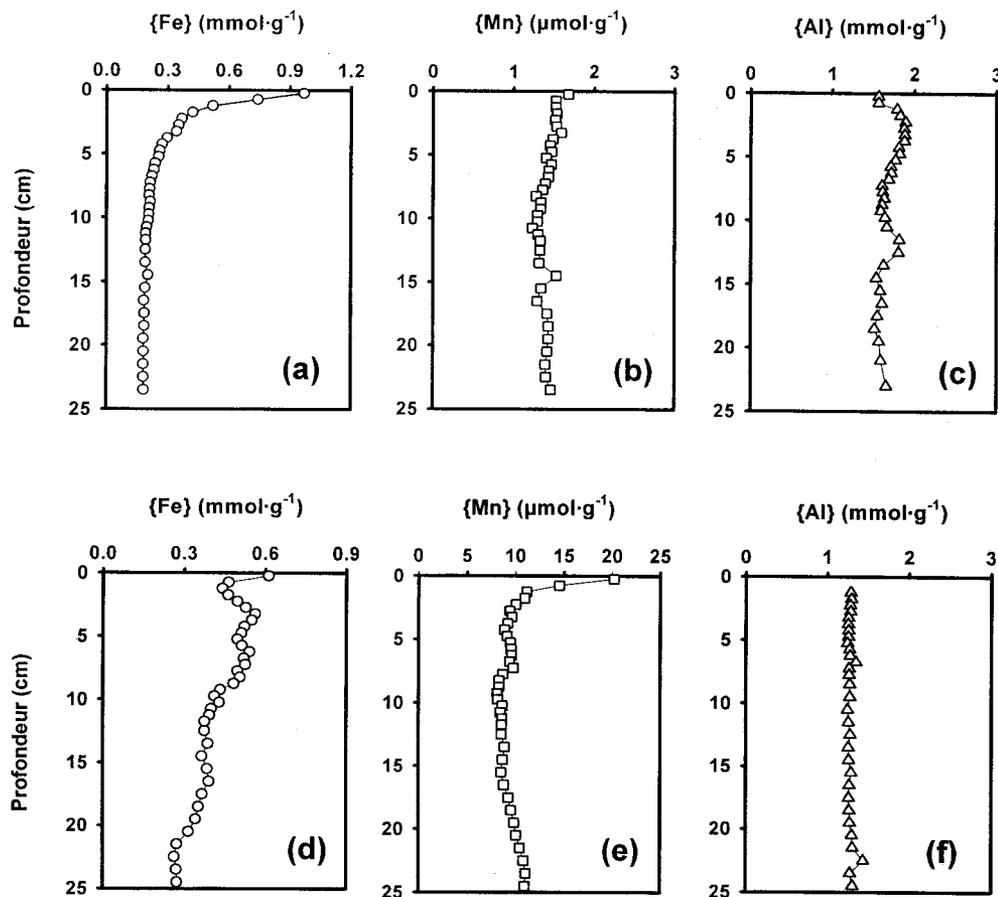


Figure 4.1 : Concentrations en Fe, Mn et Al dans les sédiments en fonction de la profondeur au lac Tantaré (a, b et c) et au lac Vose (d, e et f).

La {Mn} du lac Tantaré s'est avérée relativement constante dans toute la carotte ($1,42 \pm 0,10 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). L'absence de pic en surface indique que cet élément n'est pas impliqué de façon significative dans un cycle rédox (Davison, 1993) au lac Tantaré, vraisemblablement en raison du bas pH (5,2 à la surface du sédiment). Dans le lac Vose, {Mn} reste relativement stable de 25 cm à environ 3 cm de profondeur ($9,23 \pm 0,83 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) et augmente brusquement jusqu'à un maximum en surface de $20,18 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Un enrichissement aussi important ne peut pas être attribué à un cycle rédox puisque l'hypolimnion devient anoxique de façon saisonnière. Quoi qu'il en soit, les masses d'excès de Mn en jeu ne sont pas assez importantes pour diluer

significativement les sédiments de surface et aucune correction n'a été apportée pour le Mn dans le lac Vose.

Quant à l'Al, on suppose qu'il est inerte et qu'il provient majoritairement de l'érosion du bassin versant. Ainsi, toute augmentation de la concentration en un élément i dans les sédiments alors que la concentration en Al demeure constante indique une augmentation de l'apport anthropique. Ainsi, la contribution anthropique ($\{i\}^a$) à la concentration en i est calculée comme suit (Norton et Kahl, 1991) :

$$\{i\}^a = \{i\} - \{i\}_n \cdot \frac{\{Al\}}{\{Al\}_n} \quad (4.2)$$

où $\{Al\}$ est la concentration en aluminium et $\{i\}_n$ et $\{Al\}_n$ sont respectivement les niveaux naturels de concentration en l'élément i et en aluminium. Dans le même ordre d'idée, le facteur d'enrichissement (EF) en i d'un échantillon par rapport au niveau naturel est défini comme suit :

$$EF = \frac{[\{i\}/\{Al\}]_{\text{éch}}}{[\{i\}/\{Al\}]_n} \quad (4.3)$$

Dans les sédiments du lac Tantaré et du lac Vose, $\{Al\}$ varie peu verticalement (moyennes respectives de $1,69 \pm 0,12 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $1,28 \pm 0,04 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.2.2 Concentrations en platine

Les profils verticaux de concentrations en platine dans les sédiments ($\{Pt\}$) obtenus par analyse ICP-IDMS directe et après extraction sont présentés à la figure 4.2 pour les deux lacs. Le platine a été détecté dans tous les échantillons de sédiments de chacun des lacs à l'exception d'un seul prélevé à 10,75 cm de profondeur au lac Tantaré. Les deux méthodes d'analyse donnent des résultats semblables et ne montrent pas de différence systématique. La moyenne des écarts absolus entre les deux méthodes s'avère

pratiquement la même dans les deux lacs ($2.1 \pm 1,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le lac Tantaré et $2,9 \pm 1,7 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le lac Vose). Comme pour les CRM (section 4.1.3.1), l'extraction n'a pas causé de fractionnement isotopique; les taux de récupération de ^{194}Pt et de ^{195}Pt oscillent autour de 45 %. L'étroite concordance entre les résultats des deux méthodes sur un grand nombre d'échantillons de sédiments de deux lacs et les bons résultats obtenus lors des expériences de validation (section 4.1) indiquent de façon concluante que les méthodes d'analyses ICP-IDMS directe et avec extraction sont assez robustes pour déterminer le Pt ultra-trace dans les sédiments de lac. Puisque aucune méthode ne surpasse l'autre de façon évidente, les concentrations en Pt ($\{\text{Pt}\}$) discutées ci-bas sont les moyennes des valeurs trouvées par les deux méthodes pour une profondeur donnée.

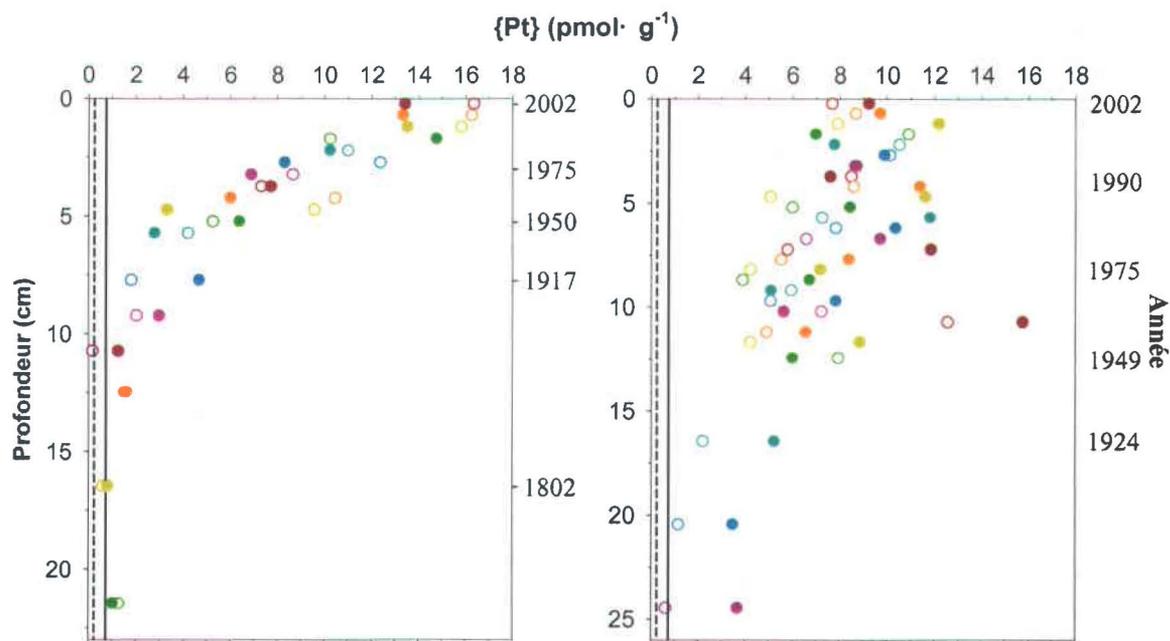


Figure 4.2 : Concentrations en platine dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b) déterminées par analyse ICP-IDMS directe (cercles pleins) et après extraction (cercles vides) en fonction de la profondeur et de l'année. Les limites de détection sont marquées par une ligne pleine pour l'analyse directe et par une ligne hachurée pour l'analyse après extraction. Les paires de même couleur associent les valeurs obtenues pour une même profondeur. Les astérisques désignent les valeurs qui n'ont pas été prises en compte dans l'interprétation générale du profil.

Dans les sédiments du lac Tantaré (figure 4.2a), la $\{\text{Pt}\}$ demeure relativement constante à $1,0 \pm 0,4 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de 22 cm (1732 ± 30) à environ 10 cm de profondeur (1890 ± 15), ce qui correspond probablement au niveau naturel, puis augmente continuellement jusqu'à

une valeur maximale de $14,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ à la surface (2002). Les sédiments du lac Tantaré datant de 2002 étaient donc enrichis en Pt d'un EF de 14,5. La concentration en Hf dans les 25 premiers centimètres des sédiments du lac Tantaré variait entre 3 et $7 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$. La correction mathématique en analyse directe sur $^{195}\text{Pt}^+$ variait selon l'échantillon entre 49 % et 72 % et ne dépassait pas 25 % sur $^{194}\text{Pt}^+$; elle a été réduite à moins de 1 % en analyse avec extraction pour les deux isotopes. Les corrections mathématiques les plus importantes ont été appliquées en profondeur où les concentrations en Pt sont plus près du niveau naturel.

La correction apportée pour les témoins de méthode en analyse avec extraction a entraîné des soustractions variant entre 7 % et 75 % selon le groupe de colonnes utilisées (section 4.1.1) et la concentration en Pt dans l'échantillon. Malgré l'importance des corrections pour les témoins et les interférences ainsi que la proximité des valeurs mesurées avec les LDM, il se dégage une tendance nette du profil de concentrations en Pt dans les sédiments du lac Tantaré.

Le profil sédimentaire de {Pt} au lac Vose (figure 4.2b) s'avère cependant moins clair que celui du lac Tantaré. La concentration en Pt semble atteindre un plateau minimum à $2,2 \pm 1,5 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ entre 25 cm (1870 ± 12) et 20 cm (1900 ± 5); cette valeur a été considérée comme le niveau naturel de Pt dans les sédiments du lac Vose. Outre deux valeurs isolées à 10,75 cm de profondeur, la concentration en Pt augmente ensuite progressivement jusqu'à $10,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ près de la surface. Nonobstant la profondeur de 10,75 cm, le facteur d'enrichissement maximal des sédiments au lac Vose se situe à 1,25 cm de profondeur et est d'environ 5.

Les valeurs de {Pt} mesurées à la profondeur de 10,75 cm (année 1960; moyenne de $14 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$) sont anormalement élevées par rapport à la tendance décrite par le reste des valeurs. Une valeur beaucoup plus élevée de {Pt} a aussi été mesurée dans un autre échantillon de cette même tranche de sédiments, soit $72,4 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette valeur n'est pas présentée à la figure 4.2. Ces valeurs élevées apparaissent de façon trop abrupte pour être explicables par la diagenèse ou par un changement soudain de taux d'accumulation des

sédiments. Elles ne sont donc pas considérées dans les calculs et interprétations qui suivent.

La concentration en Hf dans les 25 premiers centimètres des sédiments du lac Vose variait entre $4 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ et $6 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$. La correction mathématique en analyse directe variait entre 32 % et 71 % pour $^{195}\text{Pt}^+$ et ne dépassait pas 17 % pour $^{194}\text{Pt}^+$; elle a été réduite à moins de 1 % pour les deux isotopes après extraction. La correction des concentrations pour les témoins d'analyse par extraction a entraîné des soustractions variant de 9 % à 66 % selon le groupe de colonnes utilisées (section 4.1.1) et la concentration en Pt de l'échantillon.

La valeur de niveau naturel trouvée dans les sédiments du lac Tantaré ($1,0 \pm 0,4 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$) était un peu inférieure à la concentration moyenne en Pt dans la croûte terrestre ($2,1 - 2,6 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans Wedepohl, 1995; Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). Elle est aussi inférieure aux niveaux naturels rapportés dans les sédiments de la Baie du Massachusetts ($3,1 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans Tuit *et al.*, 2000) et du lac Upper Mystic à Boston ($7,2 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans Rauch *et al.*, 2004a). Le niveau naturel de Pt mesuré dans les sédiments du lac Vose ($2,2 \pm 1,5 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$) est plus élevé que celui du lac Tantaré et est semblable à la concentration moyenne en Pt dans la croûte terrestre.

4.2.3 Concentrations en palladium

Les concentrations en palladium dans les sédiments n'ont pas été déterminées par la méthode directe en raison de l'importance des interférences spectrales, surtout celle de l'Y sur ^{105}Pd . Selon les mesures faites sur quelques échantillons, les concentrations en Y dans les sédiments étaient de l'ordre de $300 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ au lac Tantaré et de $50 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ au lac Vose. Compte tenu de la dilution utilisée pour déterminer Pd dans les sédiments (section 3.3.1), le comptage de ^{89}Y par ICP-MS sur plusieurs échantillons successifs aurait vraisemblablement endommagé le détecteur. L'interférence causée par l'yttrium est un cas particulier puisque cet élément est mono-isotopique; il est alors impossible de choisir un isotope de Y moins abondant pour évaluer l'interférence. De plus, selon notre estimation, les corrections mathématiques dues à l'Y auraient atteint plus de 95 %. Les

espèces responsables des interférences sur ^{108}Pd étaient aussi présentes en concentrations significatives : $\sim 300 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de Zr dans les deux lacs; 10 à $30 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cd au lac Tantaré et 90 à $130 \text{ nmol}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cd au lac Vose.

Puisque la résine Aliquat 336/C₁₈ concentre le Cd (section 4.1.2), la détermination de Pd dans les sédiments par la méthode

avec extraction a été difficile. Au lac Vose, où les sédiments ont une concentration en Cd élevée par rapport au lac Tantaré, toutes les mesures de concentration en Pd par analyse avec extraction se sont avérées en dessous de la LDM ($2,9 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$). Au lac Tantaré (figure 4.3), de 22 à 3 cm de profondeur, les concentrations en Pd se sont aussi avérées en dessous de la LDM. De 3 cm à la surface des sédiments, elles ont pu être détectées : la {Pd} y augmente de 5,8 à $18,5 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Pour ces échantillons, les corrections mathématiques appliquées à ^{105}Pd s'élevaient à environ 1 %, tandis qu'elles atteignaient de 93 à 99 % pour ^{108}Pd . Malgré les corrections importantes sur ^{108}Pd , ces mesures seraient raisonnablement précises (section 4.1.4). Si on attribue aux {Pd} correspondant à des profondeurs plus grandes que 3 cm une valeur de $0,5 \times \text{LDM}$ (figure 4.3), le facteur d'enrichissement lié à la {Pd} à la surface du sédiment s'élève à 13.

4.3 Diagenèse

Les profils de concentration en Pt et Pd dans les sédiments présentés aux figures 4.2 et 4.3 sont le résultat net du dépôt de Pt et Pd associé aux particules en suspension dans la colonne d'eau et de phénomènes post-dépôt (diagenèse) comme le mélange des sédiments

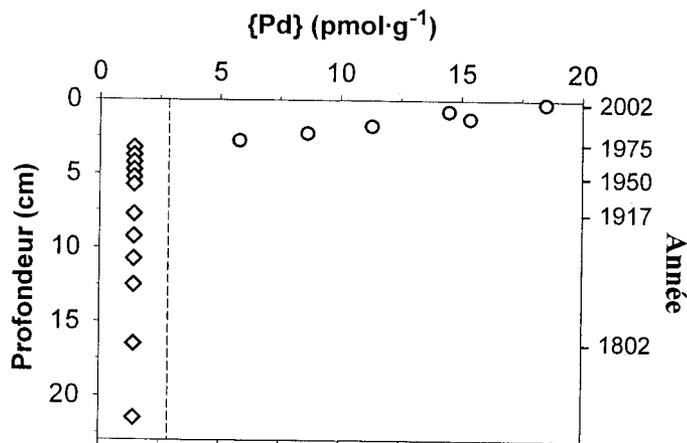


Figure 4.3 : Concentrations en palladium dans les sédiments du lac Tantaré déterminées par analyse ICP-IDMS avec extraction (cercles) en fonction de la profondeur et de l'année. La limite de détection (LDM) est marquée par une ligne hachurée. Des concentrations par défaut de 0,5 fois la LDM ont été attribuées aux échantillons pour lesquelles le Pd était indétectable (losanges; $1,4 \text{ pmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

par des organismes benthiques (bioturbation) et les réactions qui affectent {Pt} et {Pd} (section 2). Pour espérer déterminer les flux de déposition atmosphérique de Pt et Pd dans nos deux lacs, il faut d'abord quantifier la contribution de la diagenèse sur les concentrations mesurées.

4.3.1 Contribution de la bioturbation

Plusieurs indices suggèrent que la bioturbation a un effet négligeable sur la distribution verticale de Pt et Pd aux sites d'échantillonnage choisis des lacs Tantaré et Vose. D'abord, l'activité du ^{210}Pb non supporté ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) en fonction de la profondeur (voir Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) pour le lac Tantaré) ne montre pas le changement de courbure caractéristique des sédiments mélangés près de la surface du sédiment (Anderson *et al.*, 1987). Ensuite, au lac Tantaré, le profil sédimentaire de Zn obtenu par Perron (résultats non publiés) avec une carotte prélevée en 1997 s'est avéré similaire à celui obtenu en 1984 par Carignan et Tessier (1985). Le pic de Zn observé à la surface du sédiment en 1984 se situe plus profondément en 1997 en raison de l'enfouissement, mais sa forme et son intensité sont presque identiques. Toujours dans le lac Tantaré, Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) ont montré que : 1) le flux de Cd solide lié à la bioturbation était 10 à 100 fois plus petit que son flux d'accumulation dans les sédiments et 2) le mélange des sédiments est négligeable selon le modèle développé par Guinasso et Schink (1975). Quant au lac Vose, son hypolimnion devient anoxique durant certaines périodes de l'année et aucun tube ou animal n'a été observé dans les premiers centimètres des carottes prélevées. De plus, toujours au lac Vose, le profil de ^{137}Cs montre un pic bien défini en 1963 qui coïncide avec la période reconnue (déterminée par la datation au ^{210}Pb) de retombées maximales de cet élément liées aux essais nucléaires.

4.3.2 Contribution des réactions

La notation [] est utilisée pour désigner les concentrations dans la phase dissoute du sédiment, soit l'eau interstitielle. La contribution des réactions aux profils de {Pt} et {Pd} a été estimée à l'aide des profils de concentration en Pt et Pd dans l'eau interstitielle.

En effet, le changement de [Pt] et [Pd] dans l'eau interstitielle avec la profondeur est un indicateur sensible des réactions qui affectent la distribution de {Pt} et {Pd}. Une petite variation de la quantité d'un métal dans la phase solide devrait induire une grande variation de sa concentration dans l'eau interstitielle puisque : 1) dans le sédiment intégral (solide et eau), la quantité de métaux associée à la phase solide est beaucoup plus importante que celle de la phase aqueuse et 2) les réactions de dissolution/précipitation des métaux solides sont fortement reliées aux réactions de production/consommation des métaux dissous.

4.3.2.1 Mobilité du palladium

4.3.2.1.1 Profils de concentration en Pd dissous

Les profils de concentration en Pd dans l'eau interstitielle des deux lacs sont présentés à la figure 4.4. Pour chacun des lacs, on observe une bonne reproductibilité entre les trois profils (précision moyenne de 10 % au lac Tantaré et de 4 % au lac Vose), à l'exception d'une seule donnée à une profondeur de 6,5 cm dans le lac Tantaré qui a été exclue des calculs et des interprétations. Toutes les valeurs ont été mesurées au-dessus de la LDM (8,3 pM) et les corrections mathématiques dues à l'interférence de l'oxyde d'yttrium ont varié entre 27 et 52 % pour le lac Tantaré et entre 16 et 24 % pour le lac Vose. Dans les deux lacs, [Pd] est plus faible dans l'eau surnageante que dans l'eau interstitielle. Dans le lac Tantaré, [Pd] est de 25 ± 2 pM dans l'eau surnageante, puis augmente graduellement dans le sédiment de 0,5 cm sous l'interface sédiment/eau (ISE) jusqu'à 6,5 cm où elle atteint un plateau maximum de $65,7 \pm 0,5$ pM. Dans le lac Vose, [Pd] est de 45 ± 5 pM dans l'eau surnageante, puis augmente abruptement à travers l'ISE pour atteindre un maximum de 80 ± 2 pM à partir de 0,5 cm de profondeur. Les gradients de [Pd] résultants sont importants et montrent que Pd est réactif et mobile dans les sédiments des deux lacs. Avec quelle ampleur cette mobilité de Pd affecte la distribution de {Pd} peut être estimé en utilisant des modèles de diagenèse comme décrit à la section 4.3.2.1.2.

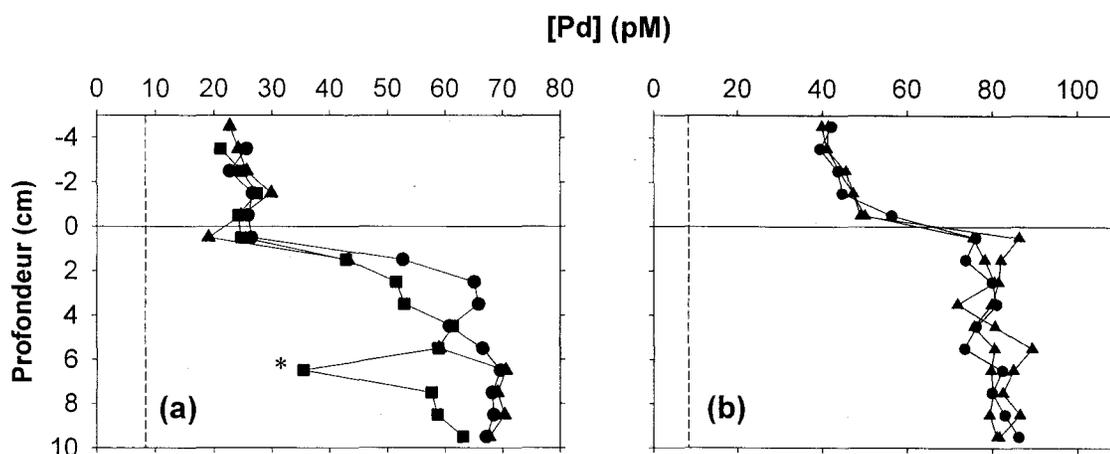


Figure 4.4 : Profils verticaux de la concentration en Pd dans l'eau interstitielle des lacs Tantaré (a) et Vose (b). La ligne pleine horizontale situe l'interface sédiment/eau et la ligne verticale hachurée marque la limite de détection (8,3 pM). L'astérisque indique que la valeur n'a pas été considérée dans les calculs et interprétations.

À notre connaissance, les profils de la figure 4.4 sont les premiers profils de concentration en Pd dans l'eau interstitielle à être publiée. Plus encore, les valeurs de concentration en Pd dissous pour des milieux aquatiques sont très rares dans la littérature (Ravindra *et al.*, 2004).

4.3.2.1.2 Modèle et paramètres utilisés

Si on considère que la diffusion, la bioturbation, la bioirrigation et les réactions chimiques affectent les distributions verticales de [Pd] de la figure 4.4, ces dernières peuvent être décrites selon l'équation suivante de conservation de masse à une dimension (Boudreau, 1997) :

$$\left(\frac{\partial \phi [Pd]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [Pd]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([Pd]_{\text{tube}} - [Pd]) + R_{\text{net}}^{\text{Pd}} \quad (4.4)$$

où x est la profondeur (zéro à l'ISE; positive dans le sédiment), t est le temps, ϕ est la porosité du sédiment, D_S ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion moléculaire effectif dans les sédiments; D_B ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de biodiffusion; α (s^{-1}) est le coefficient de bioirrigation; $[Pd]_{\text{tube}}$ est la concentration en Pd de l'eau contenue dans les tubes

benthiques (supposée égale à [Pd] de l'eau surnageante), [Pd] est la concentration en Pd de l'eau interstitielle et $R_{\text{net}}^{\text{Pd}}$ ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) est le taux de production (valeurs positives) ou de consommation (valeurs négatives) de Pd dissous dans l'eau interstitielle. Le premier terme de la partie droite de l'équation 4.4 représente la variation des flux de diffusion moléculaire et de biodiffusion et le deuxième représente le taux de bioirrigation défini pour un système unidimensionnel (Boudreau, 1984). Pour résoudre numériquement l'équation 4.4, c'est-à-dire trouver les $R_{\text{net}}^{\text{Pd}}$, nous avons utilisé le code PROFILE (Berg *et al.*, 1998) en supposant que la distribution de [Pd] est à l'état stationnaire, ce qui signifie que $(\partial[\text{Pd}]/\partial t)_x = 0$. Bien que les lacs soient vraisemblablement des systèmes dynamiques montrant des changements chimiques saisonniers (Gallon *et al.* 2004a), la supposition d'état stationnaire est largement utilisée puisqu'elle est grandement simplificatrice et permet d'obtenir des informations utiles sur la géochimie des éléments (Boudreau, 1999).

Les valeurs accordées aux paramètres de l'équation 4.4 décrivant la diffusion et l'irrigation pour chacun des lacs sont regroupées dans le tableau 4.8. D_s est obtenu en corrigeant le coefficient de diffusion de Pd dans l'eau (D) pour la tortuosité à la façon de Berner (1980) :

$$D_s = \phi^2 D \quad (4.5)$$

et pour la température des fonds lacustres (4 °C) avec l'équation de Stokes-Einstein (Zhang et Davison, 1995) :

$$\log D = \left(\frac{1,37023 \cdot (T - 25) + 8,36 \times 10^{-4} (T - 25)^2}{109 + T} \right) + \log \left(\frac{D_{25} \cdot (273 + T)}{298} \right) \quad (4.6)$$

La sélection de la valeur de D doit être faite en fonction de la spéciation de Pd dissous dans l'eau interstitielle.

Tableau 4.8 : Valeurs accordées aux différents paramètres nécessaires à la détermination des taux de réaction en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose pour la diffusion de Pd lié à l'acide fulvique (PdFA) ou en tant que Pd(OH)₂.

	Lac Tantaré					Lac Vose*	
	D _S x10 ⁻⁶ cm ² ·s ⁻¹	α x10 ⁻⁷ s ⁻¹	D _B x10 ⁻⁹ cm ² ·s ⁻¹	D _S x10 ⁻⁶ cm ² ·s ⁻¹	α x10 ⁻⁷ s ⁻¹	D _S x10 ⁻⁶ cm ² ·s ⁻¹	
Profondeur cm	FA			Pd(OH) ₂		FA	Pd(OH) ₂
-0.5	1.43	0	0	10.42	0	1.43	10.42
0.5	1.40	0.90	2.20	10.21	6.53	1.42	10.31
1.5	1.40	0.80	2.20	10.16	5.84	1.41	10.23
2.5	1.39	0.71	2.20	10.14	5.16	1.41	10.24
3.5	1.39	0.61	2.20	10.13	4.47	1.41	10.22
4.5	1.39	0.52	2.20	10.13	3.78	1.40	10.20
5.5	1.39	0.43	2.20	10.14	3.09	1.40	10.18
6.5	1.39	0.33	2.20	10.14	2.41	1.40	10.17
7.5	1.40	0.24	2.20	10.16	1.72	1.40	10.15
8.5	1.40	0.14	2.20	10.17	1.03	1.39	10.13
9.5	1.40	0.05	2.20	10.18	0.34	1.39	10.12

*α et D_B sont égales à 0 au lac Vose

Le Pd est à l'état d'oxydation II dans le domaine de stabilité de l'eau. Il est l'un des métaux formant les hydroxocomplexes les plus stables et il est vastement suggéré que ces espèces dominent la spéciation de Pd dans les milieux aqueux inorganiques à basse température (Baes et Mesmer, 1986; Wood *et al.*, 1992). D'autres espèces contenant des chlorures comme PdCl₃(OH)₂ et PdCl₂⁴⁻ seraient importantes dans l'eau de mer (Van Middlesworth et Wood, 1999), mais les concentrations en Cl⁻ mesurées dans l'eau interstitielle des lacs Tantaré et Vose (5 - 25 μmol·L⁻¹) sont insuffisantes pour que ces composés soient stables. Selon nos calculs thermodynamiques (constantes dans Baes et Mesmer, 1986), pour la fourchette de pH de 5,3 à 6,9 observée dans les eaux interstitielles, l'espèce inorganique prédominante de Pd dissous serait Pd(OH)₂ dans les eaux interstitielles des deux lacs. Comme aucun coefficient de diffusion n'était répertorié dans la littérature pour toute espèce de Pd dans l'eau, nous avons attribué à Pd(OH)₂ une valeur à 4 °C de l'ordre de celles mesurées pour d'autres petites molécules neutres (ex. CH₄, C₂H₆; Boudreau, 1997), soit 2 × 10⁻⁵ cm²·s⁻¹. Par ailleurs, il est aussi probable qu'une fraction significative de Pd dans l'eau interstitielle est associée à la matière organique dissoute. Li et Byrne (1990) ont montré que Pd pouvait former des complexes avec des acides aminés dans l'eau de mer et Wood *et al.* (1994) ont confirmé la forte affinité de Pd pour les acétates, les oxalates et les acides fulviques. Pour les deux lacs

étudiés, on a supposé que les substances humiques dominant le carbone organique dissous (Buffle, 1988), que les acides fulviques dominant les substances humiques (Malcolm, 1985) et que les complexes du Pd avec ces substances sont importants. Les coefficients de diffusion de tels complexes sont inconnus, mais des valeurs ont été déterminées pour des substances humiques. On trouve dans Lead *et al.* (2000) que le D des acides fulviques à 4 °C et pour un pH de 6 (pH moyen des eaux interstitielles) serait de $1,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Compte tenu de ces deux possibilités de spéciation, nous avons utilisé dans les équations 4.4 et 4.5, tour à tour, les valeurs de D pour l'espèce Pd(OH)₂ ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et pour les acides fulviques ($1,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le site d'échantillonnage du lac Tantaré supporte une faible communauté benthique de $1690 \pm 180 \text{ animaux} \cdot \text{m}^{-2}$ dont le taxon majeur (65 %) est le chironomide *Sergentia coracina* (Hare *et al.*, 1994). Aucune valeur de D_B n'était répertoriée pour *S. coracina*. Cependant, des valeurs de D_B^{ind} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ par individu $\cdot \text{m}^{-2}$) ont été déterminées pour deux autres espèces de chironomides par Matisoff et Wang (2000), soit *Coelotanypus sp.* ($2,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ par individu $\cdot \text{m}^{-2}$) et *Chironomus sp.* ($2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ par individu $\cdot \text{m}^{-2}$). La valeur de D_B que nous avons utilisée dans PROFILE pour le lac Tantaré ($2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) a été obtenue en multipliant la valeur la plus élevée de D_B^{ind} répertoriée par Matisoff et Wang (2000) par la densité de *S. coracina* au site d'échantillonnage du lac Tantaré. Quant au coefficient de bioirrigation (α), nous avons supposé qu'il décline linéairement avec la profondeur d'une valeur maximale à l'ISE (où $\alpha = \alpha^0$) à une valeur négligeable à 10 cm (profondeur maximale de présence des chironomides selon Matisoff et Wang (2000)). α^0 a été calculé selon l'équation suivante (Boudreau, 1984) :

$$\alpha^0 = \frac{D_S \cdot r_1}{(r_2^2 - r_1^2) \cdot (r_a - r_1)} \quad (4.7)$$

où r_1 est le rayon du tube de l'animal (0,1 cm), r_2 est la moitié de la distance entre deux tubes adjacents en supposant une distribution uniforme (1,5 cm) et r_a est la distance radiale où la concentration moyenne de Pd est atteinte à proximité d'un tube ($r_2/2 = 0,75 \text{ cm}$).

Au site d'échantillonnage du lac Vose, où l'hypolimnion devient anoxique de façon saisonnière, nous avons supposé que l'activité benthique a une influence négligeable sur la distribution de Pd dissous. Avec $D_B = 0$ et $\alpha = 0$, l'équation 4.4 est simplifiée : le terme d'irrigation disparaît et le terme de diffusion devient dépendant uniquement de la diffusion moléculaire.

4.3.2.1.3 Résultats de la modélisation

La figure 4.5 montre les résultats obtenus avec PROFILE à partir de la moyenne des valeurs de [Pd] présentées à la figure 4.4 et des paramètres du tableau 4.8. Pour les deux lacs, le profil de [Pd] calculé s'accorde très bien avec les données expérimentales ($r^2 = 0,94$ et $0,99$). Pour le lac Tantaré, trois zones de réaction ont été circonscrites. La première est une zone de consommation de Pd située entre l'ISE et 1,5 cm de profondeur;

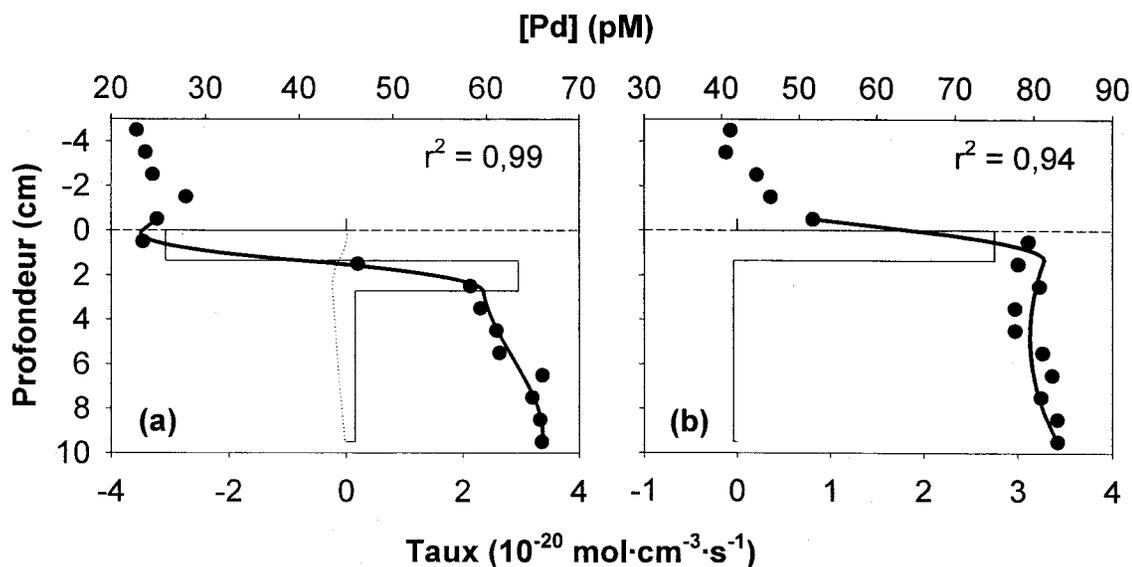


Figure 4.5 : Profils des taux de production-consommation de Pd dissous (lignes minces noires) en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b) calculés avec le code PROFILE. La ligne noire épaisse entre les points montre le meilleur ajustement obtenu avec PROFILE (valeur de r^2 indiquée) à partir du profil de concentrations expérimentales (points noirs) moyennes ($n = 3$) de Pd dissous. La ligne pointillée représente les taux d'irrigation calculés pour le lac Tantaré et la ligne horizontale hachurée situe l'interface sédiment/eau. Les résultats présentés ont été calculés en supposant que le Pd dissous est sous une forme complexée avec l'acide fulvique.

la deuxième est une zone de production située entre 1,5 et 3,0 cm et la troisième, moins active que les deux premières, est aussi une zone de production et s'étend jusqu'à 10 cm. Au lac Vose, deux zones ont été délimitées. La première, une zone de production, se situe entre l'ISE et 1,0 cm et la deuxième, une zone de consommation beaucoup moins active que la première, s'étend jusqu'à 10 cm. Les taux de réaction indiqués à la figure 4.5 ont été calculés en supposant que le Pd dissous diffuse sous forme d'un complexe avec l'acide fulvique. Des calculs ont aussi été faits en supposant la diffusion d'un hydroxyde neutre de Pd ($\text{Pd}(\text{OH})_2$, section 4.3.2.1.2). Le tableau 4.9 regroupe les taux de réaction obtenus pour les deux lacs selon la spéciation retenue pour le Pd dissous. Les taux de réaction calculés avec $\text{Pd}(\text{OH})_2$ sont 7,3 fois plus élevés que ceux calculés avec l'acide fulvique. L'utilisation des coefficients de diffusion d'une petite molécule neutre, le $\text{Pd}(\text{OH})_2$, et d'une grosse molécule organique, l'acide fulvique, permet d'obtenir les extrêmes d'un domaine de flux de diffusion qui devrait vraisemblablement comprendre la valeur naturelle.

Tableau 4.9 : Taux de production-consommation de Pd dissous calculés pour la diffusion de $\text{Pd}(\text{OH})_2$ et de Pd-acide fulvique (PdFA) et délimitation des zones révélées par le code PROFILE dans les sédiments du lac Tantaré et du lac Vose.

Lac	Zone	Profondeur (cm)	$\text{Pd}R_{\text{net}}$ (10^{-20} mol·cm ⁻³ ·s ⁻¹)	
			PdFA	$\text{Pd}(\text{OH})_2$
Tantaré	1	0 - 1,4	-3,1	-22
	2	1,4 - 2,7	2,9	21
	3	2,7 - 9,5	0,1	1,1
Vose	1	0 - 1,4	2,7	20
	2	1,4 - 9,5	0	-0,3

4.3.2.1.4 Processus diagénétiques versus dépôt atmosphérique

Le lien étroit entre les réactions de production-consommation de Pd dissous et les réactions de dissolution-précipitation de Pd solide dans le sédiment permet de relier les

taux de réaction de Pd révélés par PROFILE dans les eaux interstitielles à ceux dans la phase solide (Gallon *et al.*, 2004a) :

$$R_{\text{net}}^{\text{Pd}} = \left(\frac{d[\text{Pd}]}{dt} \right)_{\text{réaction}} = \frac{-m}{\phi} \left(\frac{d\{\text{Pd}\}}{dt} \right)_{\text{réaction}} \quad (4.8)$$

où « m » est la masse sèche de sédiment dans un intervalle de profondeur ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et $(d[\text{Pd}]/dt)_{\text{réaction}}$ et $(d\{\text{Pd}\}/dt)_{\text{réaction}}$ désignent les vitesses des réactions respectives de Pd dans l'eau interstitielle ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) et de Pd dans le sédiment solide ($\text{mol}\cdot\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$). En isolant $d\{\text{Pd}\}$, on obtient :

$$d\{\text{Pd}\} = -R_{\text{net}}^{\text{Pd}} \frac{\phi}{m} dt = -R_{\text{net}}^{\text{Pd}} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (4.9)$$

où v_s est la vitesse d'accumulation du sédiment ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Alors, la concentration en Pd gagnée ou perdue par diagenèse ($\{\text{Pd}\}_{\text{diag}}$) lors de l'enfouissement d'une couche mince de sédiment de l'ISE jusqu'à une profondeur x_i peut être obtenue par l'intégrale suivante :

$$\{\text{Pd}\}_{\text{diag}} = - \int_{x=x_i}^{x=0} R_{\text{net}}^{\text{Pd}} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (4.10)$$

où $x_i \leq 10$. En pratique, la forme discrète de l'équation 4.10 est utilisée :

$$\{\text{Pd}\}_{\text{diag}} = - \sum_{x=x_i}^{x=0} R_{\text{net}}^{\text{Pd}} \frac{\phi}{m v_s} \Delta x \quad (4.11)$$

Ainsi, il est possible de comparer les valeurs de concentration en Pd mesurées dans les sédiments ($\{\text{Pd}\}$) avec les $\{\text{Pd}\}_{\text{diag}}$ calculées pour chaque profondeur du lac Tantaré (figure 4.6a). Dans le cas du lac Vose, les valeurs mesurées ne sont pas disponibles et seules les valeurs de $\{\text{Pd}\}_{\text{diag}}$ sont présentées à la figure 4.6b.

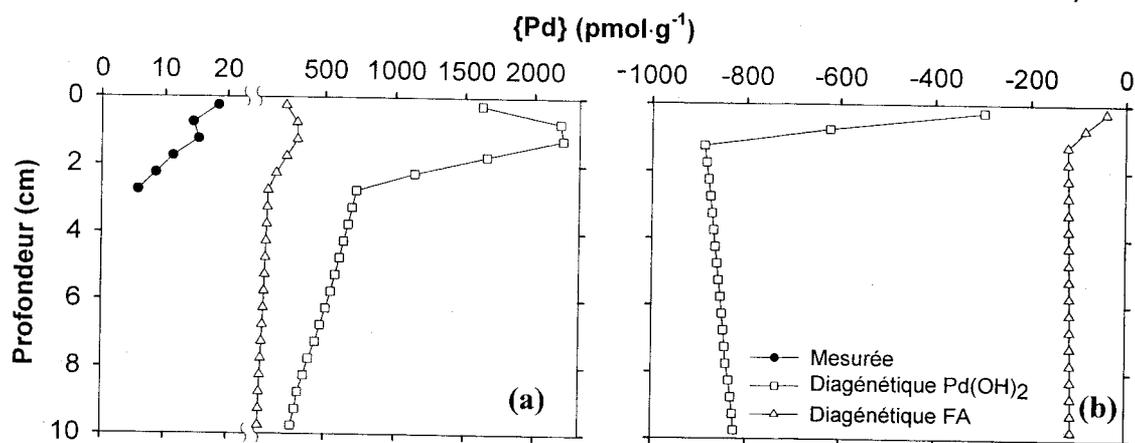


Figure 4.6 : Concentrations en Pd mesurées (points noirs pleins) et diagenétiques calculées pour sa diffusion sous forme d'un complexe Pd-acide fulvique (PdFA; triangles vides) et d'un hydroxyde neutre ($\text{Pd}(\text{OH})_2$; carrés vides) pour chaque profondeur dans le sédiment des lacs Tantaré (a) et Vose (b).

Au lac Tantaré, les valeurs de $\{\text{Pd}\}_{\text{diag}}$ calculées sont plus d'un ordre de grandeur supérieures aux valeurs de $\{\text{Pd}\}$ mesurées dans les trois premiers centimètres, même pour le scénario le plus conservateur, soit celui où Pd est complexé à l'acide fulvique. L'importance des $\{\text{Pd}\}_{\text{diag}}$ calculées (figure 4.6) révèlent clairement que Pd est très réactif et mobile dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose. Conséquemment, il s'avère impossible de retracer la chronologie du dépôt de Pd dans ces deux lacs d'après les profils verticaux de concentrations en Pd dans le sédiment.

4.3.2.1.5 Réactions impliquées dans la mobilité de Pd

L'investigation détaillée des réactions impliquées dans la mobilité du Pd dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose dépasse les objectifs de la présente étude. Nous nous contenterons ici d'émettre quelques hypothèses. Au lac Tantaré, le Pd précipiterait près de l'ISE et serait dissous en profondeur dans les sédiments (figure 4.5). Ce cycle s'apparente à celui observé pour le fer dans les lacs où l'ISE est oxygène. La chimie de Pd dans les sédiments du lac Tantaré semble étroitement liée à celle de Fe comme en témoigne la figure 4.7a où les concentrations des deux éléments dissous sont très bien

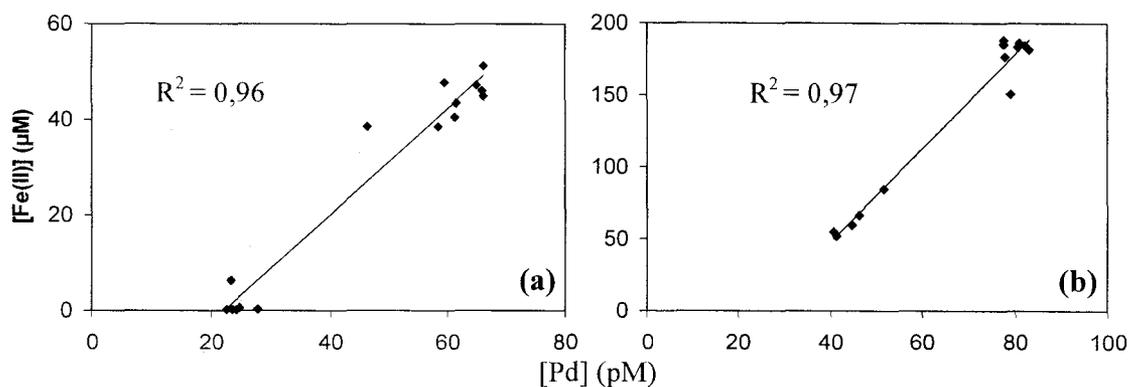


Figure 4.7 : Corrélations (valeurs de R^2 indiquées) entre les concentrations en Fe(II) et en Pd dissous en fonction de la profondeur dans les lacs Tantaré (a) et Vose (b).

corrélées en fonction de la profondeur ($R^2 = 0,96$). Il ne serait pas étonnant que le Pd s'adsorbe ou co-précipite avec les oxydes de fer. Le Pd forme des hydroxydes très stables et il est connu qu'un métal ayant cette propriété ait une grande affinité pour les oxydes de fer. Parmi tous les métaux qu'ils ont étudiés, Dzombak et Morel (1990) ont remarqué que le Pd est celui qui s'adsorberait le plus fortement à la ferrihydrite, un oxyhydroxyde de fer qu'on retrouve en abondance dans les sédiments superficiels. Au lac Vose, le cycle du fer ne mène pas à la précipitation d'hydroxyde de Fe(III) à l'ISE puisque son hypolimnion est périodiquement anoxique, mais [Pd] et [Fe] sont aussi bien corrélées que dans le lac Tantaré ($R^2 = 0,97$). Dans le lac Vose, la précipitation des oxydes de fer a vraisemblablement lieu dans la colonne d'eau lorsque l'hypolimnion devient anoxique à la fin de l'été, ce qui expliquerait le déphasage des profils de [Pd] entre les deux lacs.

4.3.2.2 Cas du platine

Tous les échantillons d'eau interstitielle de nos deux lacs ont montré des concentrations en platine plus petites que la LDM, soit $< 1,0$ pM. Il est donc impossible de faire de la modélisation pour évaluer l'influence des réactions comme dans le cas du Pd. De ce fait, la présente recherche ne donne aucune évidence qu'il y a diagenèse du Pt dans les sédiments de nos deux lacs. Dans la littérature en général, le Pt est considéré comme

beaucoup moins mobile que le Pd dans l'environnement (Bowles *et al.*, 1994; Zereini et Alt, 2000; Ek *et al.*, 2004 et Ravindra *et al.*, 2004).

À ce jour, aucun profil de Pt dans l'eau interstitielle n'a été publié et la plupart des auteurs ayant étudié le Pt dans les sédiments suggèrent implicitement que la diagenèse n'est pas importante (Rauch et Hemond, 2003; Rauch *et al.*, 2004a). À notre connaissance, seules les recherches de Colodner *et al.* (1992) et de Lee *et al.* (2003) posent le problème de façon sérieuse. Colodner *et al.* (1992) suggèrent que la diagenèse de Pt dans les sédiments marins pourrait expliquer certains pics observés dans leurs profils. Selon eux, de grandes quantités de Pt seraient associées à des nodules manganifères et les réactions de Pt serait fortement liées au cycle rédox du Mn. Puisque Colodner *et al.* (1992) ne disposaient d'aucune donnée dans l'eau interstitielle, ils ont procédé par comparaison des profils sédimentaires de Pt et de Mn pour en arriver à cette hypothèse. Dans nos deux lacs, nous disposons de profils de Mn solide (figure 4.1) et dissous (non publiés) et aucun n'indique qu'il y a accumulation de Mn diagénétique dans les premiers centimètres des sédiments (section 4.2.1). De plus, le pH au lac Tantaré est trop bas (5,2 à la surface du sédiment) pour permettre un cycle rédox du Mn et l'hypolimnion du lac Vose est anoxique. Par conséquent, les valeurs élevées de {Pt} mesurées près de la surface du sédiment des deux lacs (figure 4.2) ne peuvent pas être associées à la co-précipitation avec des oxyhydroxydes de Mn. Dans une autre étude intéressante sur le sujet, les résultats de Lee *et al.* (2003) suggèrent que le Pt est peu réactif dans les sédiments marins.

Bien qu'une diagenèse significative de Pt soit peu probable dans les sédiments de nos deux lacs, l'absence de données dans l'eau interstitielle nous empêche de conclure définitivement sur le sujet. À la fin de la section 4.5, nous tentons d'évaluer quelle LDM de détermination de Pt dissous serait nécessaire pour démontrer l'absence de diagenèse significative de Pt.

4.4 Inventaires du Pt anthropique

Puisqu'il n'y a aucune évidence de diagenèse pour Pt dans nos deux lacs, les inventaires de Pt anthropique accumulé dans les sédiments ($I_{\text{sed}}^{\text{Pt}}$; $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) peuvent être calculés avec l'équation suivante :

$$I_{\text{sed}}^{\text{Pt}} = \sum m_x \{ \text{Pt} \}_x^a \Delta x \quad (4.12)$$

où $\{ \text{Pt} \}_x^a$ est la concentration en Pt anthropique calculée avec l'équation 4.2 (section 4.2.1) pour un intervalle de sédiment Δx (cm). Aux quelques profondeurs où $\{ \text{Pt} \}$ n'a pas été déterminé, on a estimé sa valeur par interpolation. L'équation 4.12 permet de calculer l'intensité de l'apport en Pt anthropique par unité de surface du sédiment. Pour déterminer l'inventaire reçu de l'atmosphère par unité de surface du lac, il faut tenir compte de l'efficacité du transfert des apports atmosphériques vers les sédiments à

Tableau 4.10 : Inventaires de Pt anthropique accumulé dans le sédiment ($I_{\text{sed}}^{\text{Pt}}$) et reçu de l'atmosphère ($I_{\text{atm}}^{\text{Pt}}$) pour les lacs Tantaré et Vose avec les valeurs d'inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ accumulé dans le sédiment ($I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}$) et reçu de l'atmosphère ($I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$).

Lac	$I_{\text{sed}}^{\text{Pt}}$	$I_{\text{atm}}^{\text{Pt}}$	$I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}$	$I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$
	$\text{pmol}\cdot\text{cm}^{-2}$		$\text{Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$	
Tantaré	3,4	4,1	0,36	0,44*
Vose	4,6	2,7	0,75	

* Cornett *et al.* (1984)

travers la colonne d'eau. Le degré d'affinité du métal pour les particules qui sédimentent et des processus comme la focalisation des sédiments, l'érosion du bassin versant et les pertes par les effluents ont pour effet net de concentrer ou de diluer les apports atmosphériques (Kada et Heit, 1992). Cet effet est particulier au lac et même souvent au site d'échantillonnage dans un même lac. Pour obtenir une estimation valable des inventaires de Pt atmosphérique et faire une comparaison juste entre les lacs Tantaré et

Vose, nous avons utilisé une méthode de normalisation exprimée par l'équation suivante (Kada et Heit, 1992) :

$$I_{\text{atm}}^{\text{Pt}} = I_{\text{sed}}^{\text{Pt}} \cdot \left(\frac{I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}}{I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}} \right) \quad (4.13)$$

où $I_{\text{atm}}^{\text{Pt}}$ est l'inventaire de Pt anthropique d'origine atmosphérique, $I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}$ est l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ mesuré dans les sédiments (0,360 Bq·cm⁻² au lac Tantaré et 0,753 Bq·cm⁻² au lac Vose) et $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ est l'inventaire de ^{210}Pb provenant de l'atmosphère. La valeur de $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ (0,437 Bq·cm⁻²) a été déterminée dans des sols de l'Est de l'Ontario par Cornett *et al.* (1984). L'équation 4.13 suppose que 1) le Pb et le Pt atmosphériques se comportent de la même façon lors de leur passage dans la colonne d'eau avant leur dépôt dans les sédiments et 2) l'inventaire $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ de l'Est de l'Ontario est représentatif des régions de Québec et de l'Abitibi. Les valeurs obtenues d'inventaires de Pt accumulé par les sédiments ($I_{\text{sed}}^{\text{Pt}}$) et reçu à la surface des lacs Tantaré et Vose (inventaires atmosphériques; $I_{\text{atm}}^{\text{Pt}}$) sont présentées au tableau 4.10 avec les valeurs de $I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}$ et de $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$. L'inventaire de Pt atmosphérique du lac Tantaré (4,1 pmol·cm⁻²) est un peu plus élevé que celui du lac Vose (2,7 pmol·cm⁻²).

4.5 Chronologie des flux du Pt anthropique

Nous avons calculé les flux de sédimentation du Pt d'origine anthropique (J_S^{Pta}) avec l'équation suivante :

$$J_S^{\text{Pta}} = R_m \cdot \{\text{Pt}\}^a \quad (4.14)$$

où R_m est le taux de sédimentation et $\{\text{Pt}\}^a$ est obtenue à l'aide de l'équation 4.2. Les profils de J_S^{Pta} calculés avec l'équation 4.14 (figure 4.8) révèlent mieux les variations

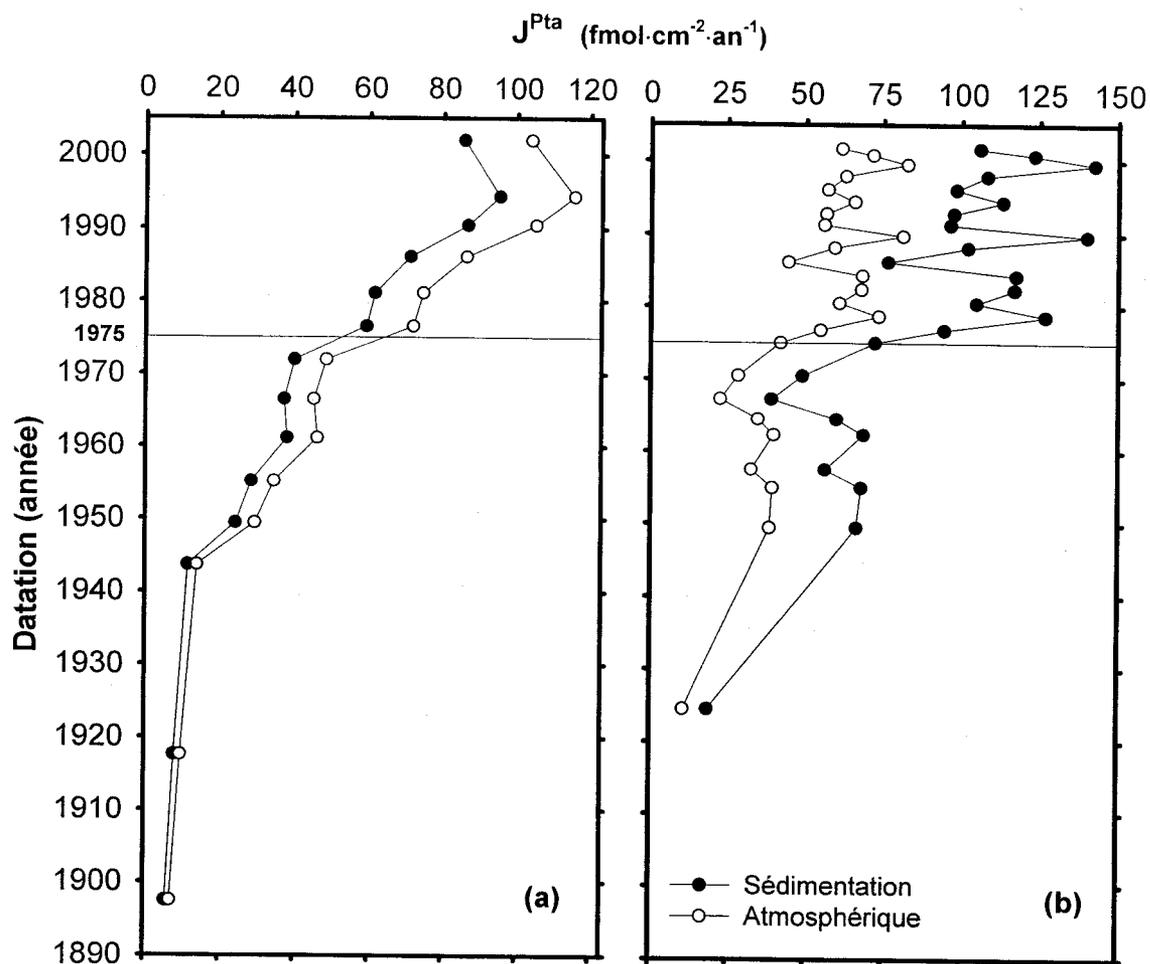


Figure 4.8 : Flux de sédimentation (cercles pleins) et de dépôt atmosphérique (cercles vides) de Pt anthropique (J^{Pt_a}) en fonction de l'année aux lacs Tantaré (a) et Vose (b). La ligne noire horizontale situe l'année de l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles (1975) au Canada et aux États-Unis.

temporelles d'accumulation du Pt anthropique que les profils de concentration en Pt puisqu'ils tiennent compte de la variation des apports de sédiment provenant du bassin versant. Pour obtenir une estimation des flux de dépôt atmosphérique de Pt anthropique ($J_{\text{atm}}^{Pt_a}$) et permettre une comparaison entre les lacs Tantaré et Vose, la normalisation suggérée par Kada et Heit (1992) (section 4.4) a aussi été appliquée aux flux de sédimentation :

$$J_{\text{atm}}^{\text{Pta}} = J_{\text{S}}^{\text{Pta}} \cdot \left(\frac{I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}}{I_{\text{sed}}^{210\text{Pb}}} \right) \quad (4.15)$$

Étant donné que la bioturbation est négligeable dans les deux lacs et en admettant que l'effet des réactions de Pt soit négligeable, les profils de $J_{\text{S}}^{\text{Pta}}$ et de $J_{\text{atm}}^{\text{Pta}}$ de la figure 4.8 représentent la chronologie des flux de Pt anthropique respectivement à la surface des sédiments et à la surface du lac. Au lac Tantaré, des flux atmosphériques de Pt anthropique mesurables sont apparus au début du 20^e siècle. Au courant du 20^e siècle, $J_{\text{atm}}^{\text{Pta}}$ a augmenté continuellement atteignant un maximum de $113 \text{ fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1994. Au lac Vose, des $J_{\text{atm}}^{\text{Pta}}$ mesurables apparaissent aussi au début du 20^e siècle et les flux ont, de façon générale, augmenté graduellement jusqu'au début du 21^e siècle. Le $J_{\text{atm}}^{\text{Pta}}$ maximum au lac Vose a été mesuré pour l'année 2000 avec une valeur de $66 \text{ fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Les tendances observées pour les flux de Pt anthropique suggèrent que les deux lacs sont contaminés en Pt par dépôt de l'atmosphère et que cette contamination augmente depuis le début du 20^e siècle.

Maintenant que des flux de sédimentation de Pt ont été calculés pour nos deux lacs, nous décrivons ici une façon d'évaluer quelle LDM de la détermination de Pt dans l'eau interstitielle serait nécessaire pour démontrer que les réactions de Pt n'ont pas un effet significatif sur la distribution de {Pt}. Nous avons d'abord calculé des flux de diffusion de Pt (J_{D}) avec la première loi de Fick :

$$J_{\text{D}} = D_{\text{S}} \frac{d[\text{Pt}]}{dx} \quad (4.16)$$

Comme pour le Pd, il n'y a pas assez de données dans la littérature pour déterminer la spéciation de Pt dans l'eau interstitielle. Nous avons donc opté, comme dans le cas du Pd (section 4.3.2.1.2), pour deux séries de calculs avec des spéciations couvrant des extrêmes de mobilité en attribuant au Pt les D_{S} d'une molécule neutre ($1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et de l'acide fulvique ($1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Les résultats des calculs de J_{D} sont présentés au tableau 4.11 pour une série de gradients de concentrations possibles.

En comparant les flux de diffusion du tableau 4.11 avec les flux de sédimentation obtenus dans les deux lacs (figure 4.8), on remarque que, s'il était techniquement possible de mesurer un gradient de $0,03 \text{ pM}\cdot\text{cm}^{-1}$ (correspondant à des J_D de l'ordre de 1 à $10 \text{ fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$), nous pourrions conclure si les réactions du Pt ont une influence significative ou non sur sa distribution dans les sédiments. Comme notre

résolution verticale est de 1 cm, la LDM de la détermination du Pt dans l'eau interstitielle devrait être réduite à 0,03 pM (actuellement de 1,0 pM).

Tableau 4.11 : Valeurs calculées de flux de diffusion de Pt (J_D) sous forme de $\text{Pt}(\text{OH})_2$ et de Pt-acide fulvique (PtFA) en supposant différents gradients de concentration dissous ($d[\text{Pt}]/dx$).

$d[\text{Pt}]/dx \text{ (pM}\cdot\text{cm}^{-1})$	$J_D \text{ (fmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1})$	
	PtFA	$\text{Pt}(\text{OH})_2$
1,000	43	315
0,900	39	283
0,800	35	252
0,700	30	220
0,600	26	189
0,500	22	157
0,400	17	126
0,300	13	94
0,200	9	63
0,100	4	31
0,030	1	9
0,010	0	3
0,001	0	0

4.6 Évaluation de l'impact des CCT et d'autres sources sur la contamination atmosphérique en Pt

Les valeurs de flux atmosphériques de Pt que nous avons estimées permettent de mettre à jour les connaissances sur la contamination de l'atmosphère en Pt en y ajoutant quelques observations et hypothèses concernant les sources. Le tableau 4.12 présente, pour les périodes avant et après l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles, nos valeurs de flux atmosphériques comparées aux quelques rares valeurs de flux disponibles dans la littérature pour le platine. Il n'est pas étonnant de constater que nos flux atmosphériques sont plus d'un ordre de grandeur inférieur aux flux de sédimentation observés au lac Upper Mystic. Ce lac est situé dans la ville de Boston et reçoit d'importants apports locaux de Pt de l'atmosphère et par ruissellement provenant des voitures équipées de CCT comme il est indiqué dans la publication de Rauch *et al.*

(2004). D'autre part, les flux atmosphériques mesurés à Summit au Groenland sont du même ordre de grandeur que les flux atmosphériques observés pour nos deux lacs. Comme les observations de Barbante *et al.* (2001), nos résultats indiquent qu'il y aurait, en effet, contamination de l'atmosphère de l'hémisphère Nord en Pt.

Tableau 4.12 : Flux de Pt (J^{Pt}) observés aux lacs Tantaré et Vose au Québec, au lac Upper Mystic à Boston et au Mont Summit au Groenland avant et après l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles en 1975.

Site	Spécifications	Année	J^{Pt} fmol·cm ⁻² ·an ⁻¹	Référence
Lac Upper Mystic Boston, MA	sédiment; milieu urbain	1992 - 2002	4614 ± 2563	Rauch <i>et al.</i> , 2004
		1948 - 1971	308 ± 154	
Lac Tantaré région de Québec, Qc	sédiment; aucune contamination directe	1990 - 2002	106 ± 6	notre recherche
		1948 - 1975	40 ± 8	
Lac Vose région de l'Abitibi, Qc	sédiment; aucune contamination directe	1990 - 2002	53 ± 8	notre recherche
		1948 - 1975	28 ± 5	
Mont Summit Groenland	neige et glace; aucune contamination directe	1990 - 1995	46 ± 19	Barbante <i>et al.</i> , 2001
		1969 - 1975	8 ± 7	

Au lac Vose comme au lac Tantaré, la contamination en Pt des sédiments a commencé avant l'apparition des convertisseurs catalytiques automobiles en 1975 et les deux courbes décrites par les profils de flux atmosphériques de Pt (figure 4.8) ne montrent pas d'inflexion perceptible à partir de 1975 ni après. Certains indices provenant de nos résultats nous permettent néanmoins de faire l'hypothèse que les CCT ont eu un impact sur les flux atmosphériques de Pt à nos sites d'étude. D'une part, selon nos calculs d'inventaires de Pt (section 4.4), le lac Tantaré, situé à 40 km de la ville de Québec, a reçu plus de Pt anthropique de l'atmosphère (4,1 pmol·cm⁻²) que le lac Vose (2,7 cm⁻²·an⁻¹), situé loin de tout centre urbain d'importance. D'ailleurs, pour la période de 1990 à 2002, la valeur moyenne des flux atmosphériques au lac Tantaré est le double de celle au lac Vose (tableau 4.12). D'autre part, les profils de flux atmosphérique de Pt des lacs Tantaré et Vose ne montrent pas de diminution au courant des vingt dernières années comme dans le cas de plusieurs autres métaux d'origine anthropique dans les mêmes lacs, soit le Cd (Alfaro De-La Torre et Tessier, 2002), le Pb (Gallon *et al.*, 2004a

et 2004b), le Tl (L. Laforte, résultats non publiés), le Zn (A. Perron, résultats non publiés) et l'Ag (R. Quirion, résultats non publiés). Ces diminutions résulteraient des améliorations apportées aux systèmes de contrôle des émissions atmosphériques de métaux au Canada dans différentes industries. Cette différence de tendance chronologique entre les flux de Pt et ceux des autres métaux pour les mêmes régions suggère qu'il y a une source atmosphérique particulière dans le cas du Pt qui pourrait bien être les CCT.

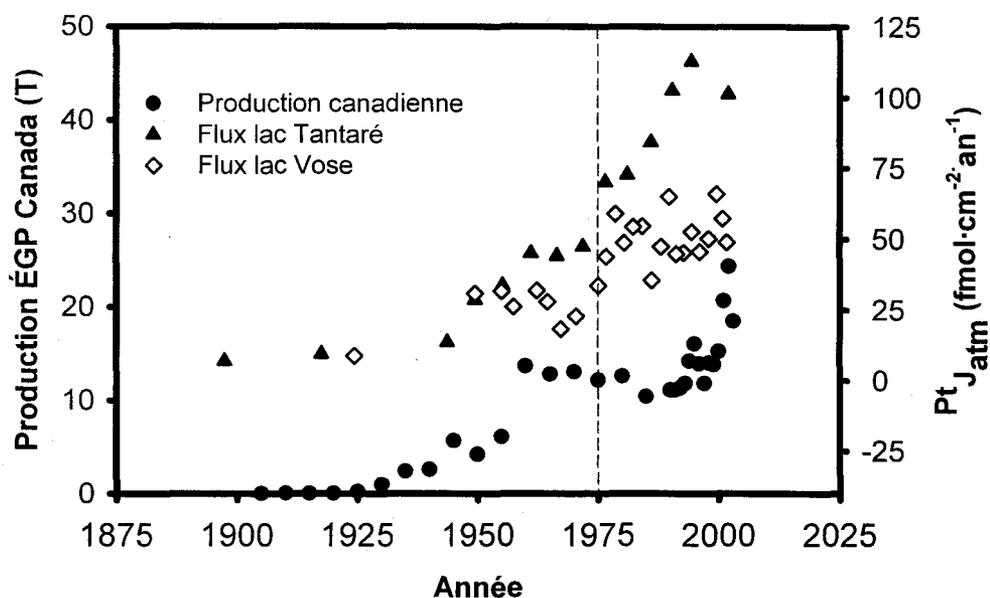


Figure 4.9 : Flux atmosphériques de Pt ($Pt_{J_{atm}}$) pour les lacs Tantaré et Vose comparés à la production canadienne d'ÉGP en fonction de l'année.

Les sources potentielles de contamination en Pt de l'atmosphère avant l'apparition des CCT en 1975 se limitent principalement aux activités de production de Pt comme il a été suggéré par Barbante *et al.* (2001 et 2003). Ces auteurs avaient remarqué une augmentation des flux atmosphériques de Pt dans les glaces du Groenland avant 1975 et l'avaient attribuée à l'exploitation de mines et de fonderies d'ÉGP en Russie. Le Canada est l'un des quatre plus grands producteurs d'ÉGP au monde (section 1.1). Les activités d'exploitation d'ÉGP canadiennes sont concentrées en Ontario, principalement dans la ville de Sudbury à environ 300 km au sud-ouest du lac Vose (figure 2.1) et à plus de 800 km du lac Tantaré. La figure 4.9 illustre, en parallèle, les évolutions de la production

d'ÉGP au Canada et des flux de dépôt atmosphérique de Pt aux lacs Tantaré et Vose. La production d'ÉGP a débuté à la fin du 19^e siècle, mais les données de production ne sont disponibles qu'à partir de 1905 (RNCAN, 2004). Celle-ci a connu une première augmentation importante entre le milieu des années 1930 et le début des années 1960, puis elle est demeurée stable jusqu'au début des années 1990 pour ensuite connaître une forte progression jusqu'à aujourd'hui (2002). Comme le montre la figure 4.9, cette tendance se superpose bien à celles des flux atmosphériques de Pt à nos deux sites d'études. Les États-Unis produisent aussi une quantité croissante d'ÉGP depuis le début du 20^e siècle avec une évolution similaire à celle de la production canadienne (USGS, 2004). Leur production primaire est confinée dans l'état du Montana à plusieurs milliers de km du Québec, mais leur production totale est dominée par la récupération de matériaux contenant des ÉGP. Nous ne connaissons pas la distribution géographique de ces unités de production secondaire aux États-Unis.

De la récupération d'ÉGP se fait aussi au Canada, notamment à la fonderie Horne (Noranda Inc.) de Rouyn-Noranda, à 25 km du lac Vose. En 2002, 45 000 T de matériaux (électronique, CCT, etc.) ont été traités à la fonderie Horne pour y extraire des métaux précieux, dont le Pt (Noranda, 2004). Ces extraits sont affinés à l'usine CCR à Montréal Est. Les activités de récupération de métaux précieux de la fonderie Horne ont débuté au début des années 1980. Il n'est pas possible, avec les données que nous possédons, d'évaluer l'impact de ces activités sur nos lacs.

5. CONCLUSION

Nous avons réussi à déterminer le platine dans les sédiments de lacs à un niveau ultra-trace par ICP-IDMS. Cette tâche était compliquée par l'interférence spectrale de l'oxyde d'hafnium qui a été résolue efficacement par correction mathématique (méthode directe) et par extraction sur la résine échangeuse d'anions Aliquat 336/C₁₈ (méthode avec extraction). Ces deux techniques ont été validées de façon exhaustive par des expériences sur des solutions synthétiques et des matériaux de référence certifiés. La résine Aliquat 336/C₁₈ enlève la majeure partie de Hf et permet la récupération de Pt avec un petit volume d'éluant sans l'emploi dangereux d'acides concentrés à haute température. Les expériences sur la résine avec les solutions synthétiques ont bien démontré la nécessité d'atteindre l'état d'équilibre chimique lorsque la dilution isotopique est employée. Les deux méthodes de résolution des interférences sur Pt ont donné des résultats semblables pour les échantillons de sédiment des lacs Tantaré et Vose.

La détermination du palladium dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose par ICP-IDMS a été grandement affectée par les interférences spectrales causées par le cadmium ainsi que par les oxydes d'yttrium et de zirconium. L'ampleur de l'interférence de l'yttrium a rendu impossible l'application de la méthode de détermination directe. La méthode avec extraction sur la résine Aliquat 336/C₁₈ a permis d'enlever le Y et le Zr, mais a malheureusement concentré le Cd. L'application de correction mathématique pour corriger l'effet de Cd après l'extraction a permis la détermination de Pd dans quelques échantillons de sédiments seulement.

Les profils de concentration dans les eaux interstitielles démontrent que le Pd est très réactif et mobile dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose. Les profils sédimentaires ne sont donc pas de bons outils pour faire un suivi *a posteriori* de la contamination atmosphérique en Pd. La chimie de Pd dans les sédiments semble fortement liée au cycle rédox du fer.

Des profils de Pt dissous dans l'eau interstitielle n'ont pas pu être utilisés pour estimer la contribution des réactions diagénétiques aux profils sédimentaires de Pt puisque le Pt y était indétectable. Cependant, plusieurs indices suggèrent que la distribution de Pt dans les sédiments de nos deux lacs n'est pas surtout due à la diagenèse. D'après nos résultats, les apports de Pt anthropique dans les deux lacs auraient débuté dès le commencement du 20^e siècle et auraient continuellement augmenté depuis. La similitude entre nos valeurs de flux atmosphériques et celles obtenues au Groenland indique que la contamination de l'atmosphère en Pt est un phénomène global touchant tout l'hémisphère Nord. Certaines espèces de Pt anthropique peuvent donc voyager sur des milliers de kilomètres et se déposer dans des milieux autrement isolés de toute influence humaine directe. La tendance chronologique de l'augmentation des flux dans les deux lacs est bien corrélée avec celle de la production d'ÉGP au Canada et aux États-Unis. Nos résultats montrent aussi quelques indices suggérant que les convertisseurs catalytiques automobiles jouent un rôle dans la contamination étendue de l'atmosphère en Pt.

Les informations que nous avons acquises lors de ce projet de recherche sur la mobilité de Pd dans les sédiments et sur le transport atmosphérique de Pt anthropique sur de grandes distances vers des milieux isolés des activités humaines contribuent à la compréhension du comportement des ÉGP dans l'environnement, mais révèlent aussi d'importantes lacunes dans les connaissances de base sur les ÉGP. Par exemple, bien qu'il soit reconnu depuis une quinzaine d'années que les acides fulviques jouent un rôle important dans la mobilisation du Pt et du Pd, les constantes d'équilibre des complexes ÉGP-acide fulvique sont toujours inconnues. Aussi, il semble que les coefficients de diffusion des ÉGP dans l'eau n'ont jamais été déterminés. Ces connaissances auraient grandement contribué à l'interprétation de nos données. Il reste certes beaucoup de travail à faire pour déterminer si l'utilisation grandissante des ÉGP pose un danger pour l'humain et l'environnement, mais l'avancement des techniques analytiques et la connaissance de plus en plus répandue de ces problématiques dans la communauté scientifique permettent d'envisager d'importants progrès dans les prochaines années.

6. BIBLIOGRAPHIE

- Akatsuka K., Hoshi S., Katoh T., Willie S.N. et McLaren J.W. (1995) An improved anion-exchange separation for the determination of platinum in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chem. Lett.*, 817-818.
- Akatsuka K., Yoshida Y., Nobuyama N., Hoshi S., Hakamura S. et Kato T. (1998) Preconcentration of trace cadmium from seawater using a dynamically coated column of quaternary ammonium salt on C₁₈-bonded silica gel and determination by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.*, **14**, 529-533.
- Akatsuka K. et McLaren J.W. (2000) Preconcentration/separation methods for the determination of trace platinum in environmental samples by ICP-MS. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 123-131.
- Alfaro-De La Torre C. et Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3549-3562.
- Alfassi Z.B., Probst T.U. et Rietz B. (1998) Platinum determination by instrumental neutron activation analysis with special reference to the spectral interference of Sc-47 on the platinum indicator nuclide Au-199. *Anal. Chim. Acta*, **360**, 243-252.
- Anderson R.F., Schiff S.L. et Hessein R.H. (1987) Determining sediment accumulation and mixing rates using ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, and other tracers: Problems due to postdepositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **44**, 231-250.
- Artelt S., Levsen K., König H.P. et Rosner G. (2000) Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters. Dans: Zereini F., Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 33-44.
- Baes C.F. et Mesmer R.E (1986) *The Hydrolysis of Cations*. Robert E. Krieger Co. Inc. 489 pages.
- Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C., Van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., Cescon P., Scarponi G. et Boutron C. (2001) Greenland snow: Evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 835-839.
- Barbante C., Boutron C., Morel C., Ferrari C., Jaffrezo J.L., Cozzi G., Gaspari V. et Cescon P. (2003) Seasonal variations of heavy metals in central Greenland snow deposited from 1991 to 1995. *J. Environ. Monit.*, **5**, 328-335.

- Barefoot R.R. (1997) Determination of platinum at trace levels in environmental and biological materials. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 309-314.
- Barefoot R.R. (1998) Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 1077-1084.
- Bencs L., Ravindra K. et Van Grieken R. (2003) Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochim. Acta Part B*, **58**, 1723-1755.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. et Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1500-1510.
- Berner R.A. (1980) *Early Diagenesis*. Princeton University Press.
- Boudreau B.P. (1984) On the equivalence of non local and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.*, **42**, 731-735.
- Boudreau B.P. (1997) *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer-Verlag. 414 pages.
- Boudreau B.P. (1999) Metals and models: Diagenetic modeling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.*, **22**, 227-251.
- Bowles J.F.W., Gize A.P. et Cowden A. (1994) The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown peninsula, Sierra Leone. *Can. Mineral.*, **32**, 957-967.
- Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood Ltd.
- Carignan R. et Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. *Science*, **228**, 1524-1526.
- Carignan R., Lorrain S. et Lum K.A. (1994) A 50-yr record of pollution by nutrients, trace metals, and organic chemicals in the St-Lawrence river. *Can J. Fish. Aquat. Sci.*, **51**, 1088-1100.
- Coldoner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M. et Thomson J. (1992) Post-depositional mobility of platinum, irridium and rhenium in marine sediments. *Nature*, **358**, 402-404.
- Coldoner D.C., Boyle E.A. et Edmond J.M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **65**, 1419-1425.
- Cornett R.J., Chant L. et Link D. (1984) Sedimentation of ^{210}Pb in laurentian shield lakes. *Wat. Pollut. Res. J. Can.* **19**, 97-109.

- Cosden J.M. et Byrne R.H. (2003) Comparative geochemistries of Pd^{II} and Pt^{II}: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **67**, 1331-1338.
- Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth-Sci. Rev.*, **34**, 119-163.
- De Laeter J. R., Böhlke J. K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R. et Taylor P. D. P. (2003) Atomic weights of the elements: review 2000. *Pure Appl. Chem.*, **75**, 683-800.
- De Vos E., Edwards S.J., McDonald I., Wray D.S. et Carey P.J. (2002) A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England. *Appl. Geochem.*, **17**, 1115-1121.
- Dongarra G., Varrica D. et Sabatino G. (2003) Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea L.* from the city of Palermo (Italy). *Appl. Geochem.*, **18**, 109-116.
- Dzombak D.A. et Morel F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling*. Wiley. 416 pages.
- Ek K.H., Morrison G.M. and Rauch S. (2004) Environmental routes for platinum group elements to biological materials-a review. *Sci. Total Environ.*, **334-335**, 21-38.
- Ely J.C., Neal C.R., Kulpa C.F., Schneegurt M.A., Seidler J.A. et Jain J.C. (2001) Implications of platinum-group element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3816-3822.
- Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R., Kelly J., Kazantzis G., Thornton I., Simpson P.R., Cook J.M., Parry S. et Hall G.M. (1996) Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 660-663.
- Fritsche J. et Meisel T. (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Sci. Total Environ.*, **325**, 145-154.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C et Alfaro-De La Torre C.. (2004a) Modeling the diagenesis and mobility of lead in the sediments of a Canadian Sheild Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 3531-3545.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Beaudin L. (2004b) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake: Inferences from stable Pb isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (soumis).
- Gebel T. (2000) Toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 245-255.

- Georgieva M. et Pilar B. (1997) Determination of palladium by adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 847-880.
- Gomez B., Gomez M. et Palacios A. (2000) Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **404**, 285-294.
- Gomez B., Gomez M. et Palacios A. (2003) ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 80-83.
- Gregurek D., Melcher F., Niskavaara H., Pavlov V.A., Reimann C. et Stumpfl E.F. (1999) Platinum-group elements (Rh, Pt, Pd) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia. *Atmos. Environ.*, **33**, 3281-3290.
- Guinasso N.L. et Schink D.R. (1975) Quantitative estimates of biological mixing rates in the abyssal sediments. *J. Geophys. Res.*, **80**, 3032-3043.
- Hare L., Carignan R. et Huerta-Diaz M.A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1653-1668.
- Helmers E. et Kümmerer K. (2000) Sources and sinks of anthropogenic platinum fluxes. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 15-24.
- Helmers E. et Mergel N. (1998) Platinum and rhodium in the polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 522-528.
- Heumann K.G. (1988) Isotope dilution mass spectrometry. Dans: Adams F., Gijbels R. et Van Grieken R. (éd.) *Inorganic Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons Inc., New-York. pp. 301-376.
- Hoppstock K., Alt F., Cammann K. et Weber G. (1989) Determination of platinum in biotic and environmental materials. Part II: a sensitive voltammetric method. *J. Anal. Chem.*, **335**, 813-816.
- Hoppstock K. et Alt F. (2000) Voltammetric determination of ultratrace platinum and rhodium in biological and environmental samples. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 145-152.
- Johnson D.E., Tillery J.B. et Prevost R.J. (1975) Levels of palladium, platinum and lead in populations of Southern California. *Environ. Health Perspect.*, **12**, 27-33.

- Johnson D.E., Prevost R.J., Tillery J.B., Caman D.E. et Hosenfeld J.M. (1976) *Baseline levels of platinum and palladium in human tissue*. Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, USA. Report: EPA/600/1-76/019.
- Johnson Matthey Plc. (2004) *Platinum Today*. www.platinum.matthey.com
- Kada J. et Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia*, **246**, 231-241.
- Kanitsar K., Köllensperger G., Hann S., Limbeck A., Puxbaum H. et Stingeder G. (2003) Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 239-246.
- Kantor T. (2001) Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 1523-1563.
- Kendall T. (2003) *Platinum 2003: Interim Review*. Johnson Matthey Plc., Londres. 28 pages.
- Köning H.P., Hertel R.F., Koch W. et Rosner G. (1992) Determination of platinum emissions from a three-way catalyst-equipped gasoline engine. *Atmos. Environ.*, **26A**, 741-745.
- Korkisch J. (1989) *Handbook of Ion Exchange Resins : Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*. CRC Press, Boca Rato. 6 volumes.
- Kümmerer K. et Helmers E. (1997) Hospital effluents as a source for platinum in the environment. *Sci. Total Environ.*, **193**, 179-184.
- Lashka D. et Nachtwey M. (2000) Traffic-borne platinum pollution in municipal sewage treatment plants. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 25-32.
- Lead J.R., Wilkinson K.J., Starchev K., Canonica S. et Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1365-1369.
- Lee C.T.A., Wasserburg G.J. et Kyte F.T. (2003) Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 655-670.
- Li J.-H. et Byrne R.H. (1990) Amino acid complexation of palladium in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1038-1041.

- Lustig S., Zang S., Michalke B., Schramel P. et Beck W. (1997) Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 1157-1163.
- Lustig S., Michalke B., Beck W. et Schramel P. (1998a) Platinum speciation with hyphenated techniques: high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis on-line coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometer-application to aqueous extracts from a platinum treated soil. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 18-25.
- Lustig S., Zang S., Beck W. et Schramel P. (1998b) Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents. *Mikrochim. Acta*, **129**, 189-194.
- Malcolm R.L. (1985) The geochemistry of stream fulvic and humic substances. Dans : Aiken G.R. (éd.). *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterisation*. Wiley-Interscience, 181-209.
- Matisoff G. et Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.*, **26**, 174-182.
- Meisel T., Fellner N. et Moser J. (2003) A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 720-726.
- Merget R. (2000) Occupational platinum salt allergy. Diagnosis, prognosis, prevention and therapy. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 257-265.
- Moldovan M., Gomez M. et Palacios A. (1999) Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1163-1169.
- Moldovan M., Rauch S., Gomez M., Palacios M.A. et Morrison G.M. (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res.*, **35**, 4175-4183.
- Moldovan M., Palacios A., Gomez M., Morrison G., Rauch S., McLeod C., Ma R., Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., Bocca B., Schramel P., Zischka M., Pettersson C., Wass U., Luna M., Saenz J.C. et Santamaria J. (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group element released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.*, **296**, 199-208.

- Moser J., Wegscheider W., Meisel T. et Fellner N. (2003) An uncertainty budget for trace analysis by isotope-dilution ICP-MS with proper consideration of correlation. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 97-110.
- Müller M. et Heumann K. G. (2000) Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 109-115.
- Noranda Inc. (2004) www.noranda.com
- Norton S.A. et Kahl J.S. (1991) Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia*, **24**, 2989-2993.
- Palacios A., Moldovan M. et Gomez M. (2000) The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.) *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 3-14.
- Parent M., Vanhoe H., Moens L. et Dams R. (1997) Investigation of HfO⁺ interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, **44**, 221-230.
- Peterson P.J. et Minski M.J. (1985) Precious metals and living organisms. *Interdiscipl. Sci. Rev.*, **10**, 159-169.
- Peucker-Ehrenbrink, B. et Jahn, B.M. (2001) Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**.
- Probst T.U., Rietz B. et Alfassi Z.B. (2001) Platinum concentrations in Danish air samples determined by instrumental neutron activation analysis. *J. Environ. Monit.*, **3**, 217-219.
- Rauch S. et Morrison G.M. (1999) Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus Aquaticus* in urban rivers. *Sci. Total Environ.*, **235**, 261-268.
- Rauch S., Motelica-Heino M., Morrison G.M. et Donard O.F.X. (2000) Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulization and high resolution ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 329-334.
- Rauch S. et Hemond H.F. (2003) Sediment-based evidence of platinum concentration changes in an urban lake near Boston, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3283-3288.

- Rauch S., Hemond H.F. et Peucker-Ehrenbrink B. (2004a) Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 396-402.
- Rauch S., Hemond H.F. et Peucker-Ehrenbrink B. (2004b) Source characterisation of atmospheric platinum group element deposition into an ombrotrophic peat bog. *J. Environ. Monit.*, **6**, 335-343.
- Ravindra K., Bencs L. et Van Grieken R. (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total Environ.*, **318**, 1-43.
- RNCan (2004) Secteur des minéraux et des métaux. www.nrcan.gc.ca/mms
- Robbins J.A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. Dans : Nriagu J.O. (éd.) *The Biogeochemistry of Lead in the Environment.*, Elsevier, pp. 285-393.
- Rosner G. et Merget R. (2000) Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment.* Springer-Verlag, Berlin. pp. 267-281.
- Sargent M., Harte R. et Harrington C. (2002) *Guidelines for Achieving High Accuracy in Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS)*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 49 pages.
- Schäfer J. et Puchelt H. (1998) Platinum-group-metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils. *J. Geochem. Explor.*, **64**, 307-314.
- Schecher W.D. et McAvoy D.C. (1998) *MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.0 for Windows*. Environmental Research Software, Hallowell, ME.
- Schlögl R., Indlekofer G. et Oelhafen P. (1987) Emission of microparticules from automotive sources-X-ray photoelectron-spectroscopy in environmental analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **26**, 309-319.
- Schustyser P., Govaerts A., Dams R. et Hoste J. (1977) Neutron-activation analysis of platinum metals in airborne particulate matter. *J. Radioanal. Chem.*, **37**, 651-660.
- Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J. et Von Bohlen A. (2002) Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicol.*, **11**, 385-392.
- Sures B., Zimmermann S., Sonntag C., Stüben D. et Taraschewski H. (2003) The acanthocephalan *Paratenuisentis ambiguus* as a sensitive indicator of the precious metals Pt and Rh from automobile catalytic converters. *Environ. Poll.*, **122**, 401-405.

- Tanner S.D., Baranov V.I. et Bandura D.R. (2002) Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochim. Acta Part B*, **57**, 1361-1452.
- Tessier A., Carignan R. et Belzile N. (1994) Processes occurring at the sediment-water interface: emphasis on trace elements. Dans : Buffle J. et De Vitre R. (éd.). *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*. Lewis Publishers, Floride. pp. 139-175.
- Tuit C.B., Ravizza G.E. et Bothner M.H. (2000) Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 927-932.
- USGS (2004) Minerals Information. <http://minerals.usgs.gov>
- Van Heuzen A.A., Hoekstra T. et Van Wingerden B. (1989) Precision and accuracy attainable with isotope dilution analysis applied to inductively coupled plasma mass spectrometry : theory and experiments. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 483-489.
- Van Middlesworth J.M. et Wood S.A. (1999) The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: an experimental solubility study at 25-85°C and 1 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1751-1765.
- Wang J. et Varughese K. (1987) Determination of traces of palladium by adsorptive stripping voltammetry of the dimethylglyoxime complex. *Anal. Chim. Acta.*, **199**, 185-189.
- Wang J., Zadeii J. et Lin M.S. (1987) Ultrasensitive voltammetric measurements based on coupling hydrogen catalytic systems with controlled interfacial accumulation of the catalyst. *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 281-287.
- Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- Wei C. et Morrison G.M. (1994) Platinum analysis and speciation in urban gully pots. *Anal. Chim. Acta*, **284**, 587-592.
- WHO (2000) Chapter 6.11 : Platinum. Dans : *WHO Air Quality Guidelines*, Second Edition. www.euro.who.int/document/aicq/6_11platinum.pdf
- Wildhagen D. et Krivan A. (1993) Determination of platinum in environmental and geological samples by radiochemical neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, **274**, 257-266.
- Wood S.A., Mountain B.W. et Pan P. (1992) The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold : recent experimental constraints and re-evaluation of theoretical predictions. *Can. Mineral.*, **30**, 955-982.

- Wood S.A., Tait C.D., Vlassopoulos D. et Janecky D.R. (1994) Solubility and spectroscopic studies of the interaction of Pd with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 625-637.
- Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E. et Urban H. (1997) Geochemical behavior of platinum group metals (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci. Total Environ.*, **206**, 137-146.
- Zereini F. et Alt F. (éd.) (2000) *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. 327 pages.
- Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K., Dirksen F., Beyer J.M., Claus T. et Urban H. (2000) Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behavior in soils. Dans : Zereini F. et Alt F. (éd.). *Anthropogenic Platinum-group Element Emissions: Their Impact on Man and Environment*. Springer-Verlag, Berlin. pp. 73-83.
- Zereini F., Wiseman C., Alt F., Messerschmidt J., Müller J., Urban H. (2001) Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1996-2000.
- Zereini F., Alt F., Messerschmidt J., Von Bohlen A., Liebl K. et Püttmann W. (2004) Concentration and distribution of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in Frankfurt am main, Germany. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1686-1692.
- Zhang H. et Davison W. (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurements of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, **67**, 3391-3400.
- Zhao Z. et Freiser H. (1986) Differential pulse polarographic determination of trace levels of platinum. *Anal. Chem.*, **58**, 1498-1501.
- Zimmermann S., Alt F., Messerschmidt J., Von Bohlen A., Taraschewski H. et Sures B. (2002) Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena Polymorpha*) in water containing road dust. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 2713-2718.