

**Record Number:** 16680  
**Author, Monographic:** Fortin, C.//Prémont, S.//Campbell, P. G. C.  
**Author Role:**  
**Title, Monographic:** Calculs de spéciation pour l'aluminium dans le bassin hydroélectrique Sainte-Marguerite (SM-2)  
**Translated Title:**  
**Reprint Status:**  
**Edition:**  
**Author, Subsidiary:**  
**Author Role:**  
**Place of Publication:** Québec  
**Publisher Name:** INRS-Eau  
**Date of Publication:** 1999  
**Original Publication Date:** Novembre 1999  
**Volume Identification:**  
**Extent of Work:** 11  
**Packaging Method:** pages incluant un annexe  
**Series Editor:**  
**Series Editor Role:**  
**Series Title:** INRS-Eau, rapport de recherche  
**Series Volume ID:** 552  
**Location/URL:**  
**ISBN:** 2-89146-328-5  
**Notes:** Rapport annuel 1999-2000  
**Abstract:** Rapport rédigé pour ROCHE Itée, Groupe conseil  
**Call Number:** R000552  
**Keywords:** rapport/ ok/ dl

**CALCULS DE SPÉCIATION POUR  
L'ALUMINIUM DANS LE BASSIN  
HYDROÉLECTRIQUE SAINTE-  
MARGUERITE (SM-2)**

**CALCULS DE SPÉCIATION POUR L'ALUMINIUM DANS LE BASSIN  
HYDROÉLECTRIQUE SAINTE-MARGUERITE (SM-2)**

Rapport rédigé pour

ROCHE ltée, Groupe conseil

par

Claude Fortin  
Stéfane Prémont  
Peter G.C. Campbell

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

Rapport de recherche No R552  
ISBN 2-89146-328-5

Novembre 1999

## Table des matières

1. OBJECTIF	1
2. INTRODUCTION	1
3. MÉTHODOLOGIE	2
3.1 Distinction entre l'aluminium monomère inorganique et organique	2
3.2 Traitement des données	2
3.3 Calculs de spéciation	3
4. RÉSULTATS	4
5. BIBLIOGRAPHIE	5
ANNEXE 1	8

## 1. OBJECTIF

L'objectif de ce travail consistait à déterminer la spéciation chimique de l'aluminium dans des échantillons d'eau provenant du bassin hydroélectrique de la rivière Sainte-Marguerite (SM-2), et ceci dans le but de mieux évaluer les répercussions écotoxicologiques possibles de cet aluminium.

## 2. INTRODUCTION

La détermination de la spéciation de l'aluminium implique d'abord des mesures analytiques au laboratoire, conçues pour différencier entre l'aluminium monomère *inorganique* et *organique*. Dans un deuxième temps, on se sert d'un modèle d'équilibres chimiques pour répartir l'aluminium inorganique monomère parmi ses différentes <espèces> possibles. Cette répartition est calculée à partir des valeurs de pH, de fluorure ( $[F^-]$ ) et de sulfate ( $[SO_4^{2-}]$ ). Les formes d'Al suivantes sont considérées :

Aquo-ion :	$Al^{3+}$
Hydroxo-complexes :	$AlOH^{2+}$ , $Al(OH)_2^+$ , $Al(OH)_3^0$ (aq), $Al(OH)_4^-$
Fluoro-complexes :	$AlF^{2+}$ , $AlF_2^+$ , $AlF_3^0$ , $AlF_4^-$ , $AlF_5^{2-}$ , $AlF_6^{3-}$
Sulfato-complexes :	$AlSO_4^+$ , $Al(SO_4)_2^-$
Précipité :	$Al(OH)_3$ (s) (gibbsite microcristallin)

Puisque l'on se sert de la concentration en aluminium inorganique monomère, mesurée au laboratoire, comme donnée d'entrée, cette liste d'espèces ne comprend pas de complexes polynucléaires ou organiques. Ajoutons enfin que même si la modélisation des équilibres chimiques donne des résultats numériques apparemment très précis, ces derniers sont néanmoins entachés d'une imprécision irréductible liée à la qualité parfois insatisfaisante des données thermodynamiques de base (Nordstrom et al. 1979).

Grâce au logiciel de calculs d'équilibre thermodynamique MINEQL+ (Schecher et McAvoy 1994) et d'une base de données thermodynamiques fiables (Martell et al. 1997), il est possible de prédire la spéciation des métaux en solution à l'état d'équilibre. Nous avons donc utilisé ce logiciel, MINEQL+, afin de calculer la spéciation de l'aluminium (inorganique) de 17 échantillons prélevés entre le 1<sup>er</sup> juin et le 24 août 1999 dans le bassin hydroélectrique SM-2 de la rivière Sainte-Marguerite.

### 3. MÉTHODOLOGIE

#### 3.1 Distinction entre l'aluminium monomère inorganique et organique

Les concentrations en aluminium total dissous étaient déterminées par spectrophotométrie ~~d'absorption atomique au four de graphite~~ <sup>d'émission atomique au plasma</sup>. On distinguait entre l'aluminium monomère organique et l'aluminium monomère inorganique en utilisant une méthode colorimétrique automatisée impliquant la réaction de l'aluminium labile avec le pyrocatechol violet (Rogeberg et Henriksen 1985; Røyset 1986). Les étapes analytiques comprenaient d'abord une filtration (0.4 µm, Nuclepore). Une première portion du filtrat était ensuite acidifiée et l'aluminium filtrable était dosé par absorption atomique au four de graphite. La seconde portion du filtrat (non-acidifié) servait à la détermination colorimétrique des concentrations en aluminium monomère, avant et après passage de la solution à travers une colonne d'échange cationique (voir Annexe I).

#### 3.2 Traitement des données

*Température* : Nous avons réalisé deux séries de simulations de spéciation chimique de l'aluminium. Dans la première série, nous avons utilisé une température de 25°C. Bien que la température réelle soit plus faible, le manque de données thermodynamiques sur l'effet de la température (valeurs de  $\Delta H$  manquantes ou approximatives, notamment pour la formation du gibbsite microcristallin et des complexes  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ) nous a obligé à faire ces calculs à 25°C. Notons que le dosage des différentes formes

d'aluminium a nécessairement été réalisé à la température du laboratoire (20-25 °C), non pas à la température qui prévalait au moment de l'échantillonnage. Toutefois, dans une deuxième série, et ce à titre indicatif, nous avons réalisé les calculs de spéciation aux températures mesurées sur le terrain en utilisant comme différence d'enthalpie pour le gibbsite microcristallin la valeur dans la littérature pour la forme cristalline ( $\Delta H = -22,8$  kcal/mol) alors que pour les hydroxo-complexes nous avons utilisé les valeurs présentes dans un autre logiciel (Hydraql) mais dont l'origine est incertaine. Il est en effet notoire que la solubilité du gibbsite augmente à basse température et que les réactions de complexation de l'aluminium en solution sont également sensibles à des changements de température (ex. : voir Lydersen et al. 1990). Cet effet demeure cependant difficile à simuler avec confiance en l'absence des données thermodynamiques fiables pour les formes d'aluminium présentes dans les eaux naturelles.

*Concentrations des anions et cations majeurs* : Lorsque les concentrations mesurées au laboratoire étaient sous la limite de détection analytique, nous avons utilisé la moitié de cette limite comme donnée d'entrée dans le modèle d'équilibres chimiques, à l'exception des concentrations de carbonates qui ont été calculées par le logiciel MINEQL+ en simulant une pression atmosphérique normale en CO<sub>2</sub>.

*Aluminium* : Les concentrations d'aluminium monomère inorganique ont été utilisées comme données d'entrée.

### 3.3 Calculs de spéciation

Toutes les constantes thermodynamiques pertinentes aux calculs de spéciation ont été vérifiées avec la base de données de l' *U.S. National Institute of Standards and Technology* (Martell et al. 1997) et insérées dans les bases de données des modèles MINEQL+ lorsque nécessaire.

*MINEQL+* : Pour se conformer aux conventions du logiciel, toutes les valeurs de concentrations ont été transformées en moles par litre. Une fois les calculs terminés, les résultats étaient enregistrés. Les résultats sommaires de ces calculs sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

#### 4. RÉSULTATS

- Dans toutes les eaux analysées, le pH est inférieur à 6,0 et les concentrations en aluminium monomère sont relativement élevées. En effet, le pH influe grandement sur le calcul de la solubilité des hydroxydes d'aluminium, leur minimum de solubilité étant situé près de pH 6,4 : une diminution du pH en-deçà de 6,3 occasionne une augmentation de la solubilité de l'aluminium; il en va de même pour une augmentation du pH à des valeurs supérieures à 6,5.
- La répartition entre Al monomère *inorganique* et *organique* varie d'un échantillon à l'autre, mais dans la plupart des cas c'est la fraction organique qui prédomine ( $\geq 50\%$  Al<sub>org</sub> dans 13 des 17 échantillons).
- Parmi les formes inorganiques, l'ion libre, Al<sup>3+</sup>, ne représentent que de 2 à 16% de l'Al monomère total. Rappelons que normalement c'est la concentration de l'ion métallique libre qui s'avère le meilleur prédicteur de la toxicité d'un métal (Campbell 1995).
- La proportion d'aluminium retrouvée sous forme d'hydroxo-complexes est sensible au pH ambiant (c'est-à-dire, aux variations en [HO<sup>-</sup>]). La contribution de ces complexes est particulièrement importante lorsque le pH est supérieur à 5 (de 33 à 52%), alors qu'elle diminue que lorsque le pH est égal ou inférieur à 5 (de 5 à 22%). Quant aux concentrations relatives de fluoro- et sulfato-complexes, elles sont relativement constantes, à des taux respectifs de 6-16% et 0-2% (tableau 1).
- Dans les cas où le pH est supérieur à 5 (sites # 7, 8, 10, 11, 12, 14 et 17; tableaux 1 et 2), les simulations indiquent une sursaturation en gibbsite microcristallin. En d'autres termes, la concentration en aluminium monomère inorganique mesurée à ces stations

excède la limite de solubilité de cette phase solide. De tels cas de sursaturation peuvent se produire aisément dans les eaux naturelles, surtout dans les milieux lotiques (ex.: où un tributaire acide se jette dans un réservoir plus alcalin). Les réactions de précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  étant souvent lentes, des cas de sursaturation peuvent persister longtemps.

## 5. BIBLIOGRAPHIE

- Campbell, P.G.C. 1995. Interactions between trace metals and organisms: critique of the free-ion activity model. *In*: Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems, A. Tessier and D.R. Turner [Eds.], J. Wiley & Sons, New York, NY, Chapter 2, pp. 45-102.
- Lydersen, E., B. Salbu, A.B.S. Poleo et I.P. Muniz. 1990. The influences of temperature on aqueous aluminium chemistry. *Water Air Soil Pollution*. 51: 203-215.
- Martell, A.E., R.M. Smith et R.J. Motekaitis. 1997. Critical Stability Constants of Metal Complexes Database [NIST Standard Reference Database 46]. Version 4.0. Gaithersburg (MD): U.S. Department of Commerce. 41 p.
- Nordstrom, D.K., L.N. Plummer, T.M.L. Wigley, T.J. Wolery, J.W. Ball, E.A. Jenne et R.L.E.A. Bassett. 1979. Comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. *In*: Chemical Modeling in Aqueous Systems - Speciation, Sorption, Solubility and Kinetics. ACS Symposium Series No. 93. E.A. Jenne, editor. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 857-892.
- Rogeberg, E.J.S. et A. Henriksen. 1985. An automatic method for fractionation and determination of aluminum species in fresh-waters. *Vatten* 41: 48-53.
- Røyset, O. 1986. Flow injection spectrophotometric determination of aluminium in water with pyrocatechol violet. *Analytica Chimica Acta* 185: 75-81.
- Schecher, W.D. et D. McAvoy. 1994. MINEQL+: A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers. Version 3.01. Hallowell, Maine: Environmental Research Software; 107 p.

Tableau 1 : Spéciation de l'aluminium dissous dans le bassin SM-2 – résultats des simulations réalisées à une température de 25 °C.

#	Date	Station	Note	pH	[Al] <sub>mono. tot.</sub> (µM)	Al <sup>3+</sup> (calc.)	AlOH <sub>x</sub> (calc.)	AlF <sub>x</sub> (calc.)	AlSO <sub>4</sub> (calc.)	Al <sub>org.</sub> (mes.)
1	99-06-01	SM069	Duplicata #1	4.9	9.97	11%	14%	10%	1%	63%
2	99-06-01	SM069	Duplicata #2	4.9	9.56	12%	15%	11%	1%	61%
3	99-06-01	SM069		4.8	9.45	11%	10%	12%	1%	67%
4	99-06-01	SM069F5	Duplicata #1	4.7	8.56	12%	8%	16%	1%	63%
5	99-06-01	SM069F5	Fantôme A	4.7	7.08	8%	5%	14%	1%	72%
6	99-06-02	SM101		4.6	8.95	16%	8%	11%	2%	64%
7	99-07-13	SM069	Duplicata #1	5.4	7.08 <sup>a</sup>	4%	33%	11%	<1%	52%
8	99-07-13	SM069	Duplicata #2	5.4	6.97 <sup>a</sup>	5%	37%	11%	1%	46%
9	99-07-13	SM069	Fantôme B	4.9	7.15	13%	15%	13%	1%	59%
10	99-07-13	SM069F5	Duplicata #1	5.4	6.89 <sup>a</sup>	5%	36%	11%	1%	47%
11	99-07-13	SM069F5	Duplicata #2	5.4	6.86 <sup>a</sup>	7%	52%	6%	1%	35%
12	99-08-24	SM069F5	Duplicata #1	5.7	8.26 <sup>a</sup>	2%	42%	14%	<1%	43%
13	99-08-24	SM069F5	Duplicata #2	5.7	-					
14	99-08-24	SM069	Duplicata #1	5.7	10.67 <sup>a</sup>	2%	39%	9%	<1%	50%
15	99-08-24	SM069	Duplicata #2	5.7	-					
16	99-08-24	SM069		5.0	10.75	13%	22%	13%	1%	51%
17	99-08-23	SM100	Triplicata	5.9	6.92 <sup>a</sup>	1%	48%	11%	<1%	41%

a : Selon nos calculs, les concentrations d'aluminium sous forme de gibbsite microcristallin solide que l'on pourrait observer une fois l'équilibre atteint dans les échantillons des stations 7, 8, 10, 11, 12, 14 et 17, seraient respectivement de 1.5, 1.9, 1.7, 2.9, 3.8, 4.5 et 3.6 µM.

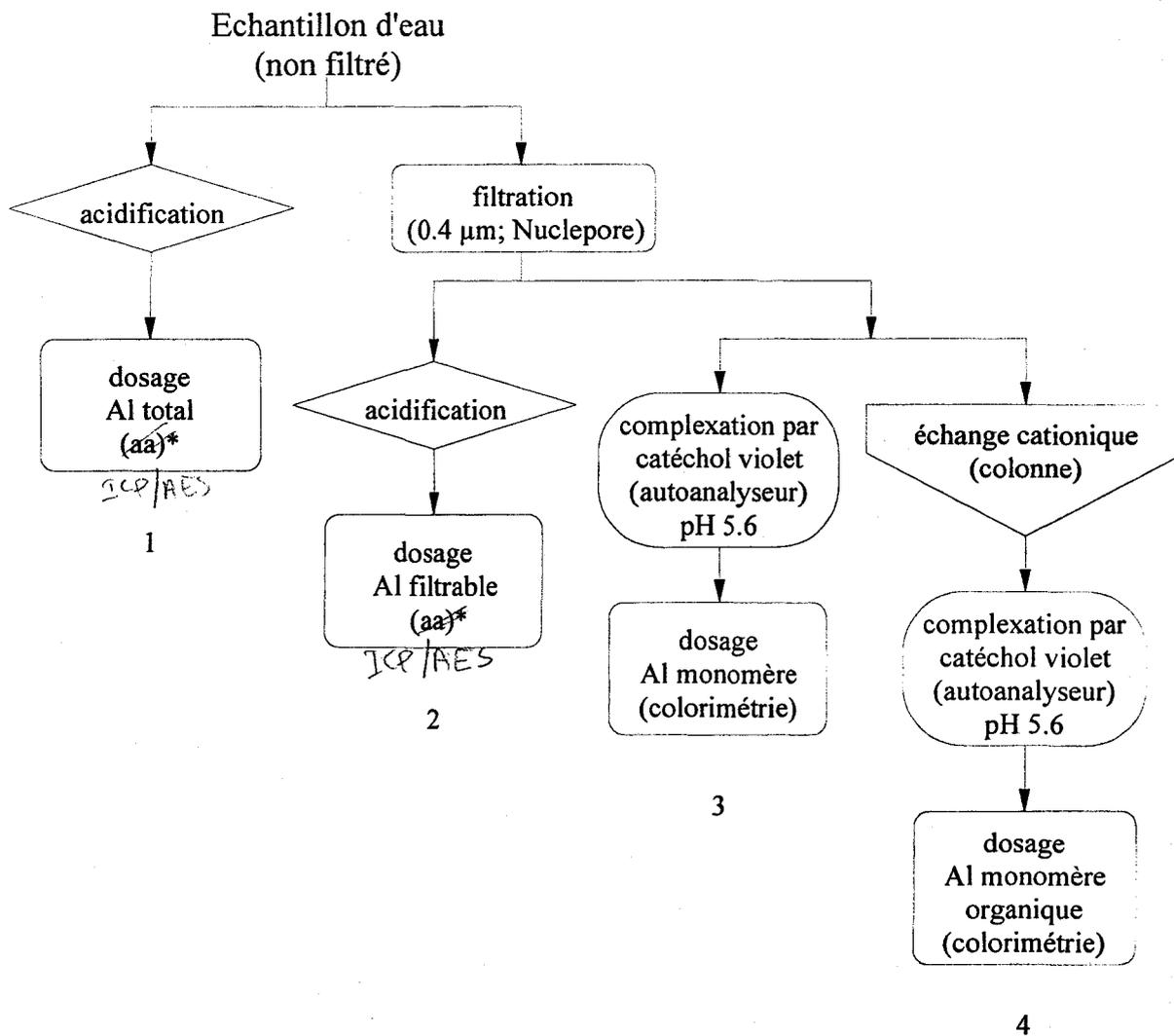
Tableau 2 : Spéciation de l'aluminium dissous dans le bassin SM-2 – résultats des simulations réalisées aux températures mesurées lors de l'échantillonnage.

#	Date	Station	Note	pH	[Al] <sub>mono. tot.</sub> ( $\mu\text{M}$ )	Al <sup>3+</sup> (calc.)	AlOH <sub>x</sub> (calc.)	AlF <sub>x</sub> (calc.)	AlSO <sub>4</sub> (calc.)	Al <sub>org.</sub> (mes.)
1	99-06-01	SM069	Duplicata #1	4.9	9.97	19%	6%	11%	1%	63%
2	99-06-01	SM069	Duplicata #2	4.9	9.56	20%	6%	11%	1%	61%
3	99-06-01	SM069		4.8	9.45	17%	3%	12%	1%	67%
4	99-06-01	SM069F5	Duplicata #1	4.7	8.56	17%	3%	16%	1%	63%
5	99-06-01	SM069F5	Fantôme A	4.7	7.08	11%	2%	14%	1%	72%
6	99-06-02	SM101		4.6	8.95	21%	3%	11%	1%	64%
7	99-07-13	SM069	Duplicata #1	5.4	7.08 <sup>a</sup>	9%	26%	12%	1%	52%
8	99-07-13	SM069	Duplicata #2	5.4	6.97 <sup>a</sup>	5%	37%	11%	1%	46%
9	99-07-13	SM069	Fantôme B	4.9	7.15	22%	6%	13%	1%	59%
10	99-07-13	SM069F5	Duplicata #1	5.4	6.89 <sup>a</sup>	5%	36%	11%	1%	47%
11	99-07-13	SM069F5	Duplicata #2	5.4	6.86 <sup>a</sup>	13%	45%	7%	1%	35%
12	99-08-24	SM069F5	Duplicata #1	5.7	8.26 <sup>a</sup>	3%	38%	16%	<1%	43%
13	99-08-24	SM069F5	Duplicata #2	5.7	-					
14	99-08-24	SM069	Duplicata #1	5.7	10.67 <sup>a</sup>	3%	36%	10%	<1%	50%
15	99-08-24	SM069	Duplicata #2	5.7	-					
16	99-08-24	SM069		5.0	10.75	25%	10%	14%	1%	51%
17	99-08-23	SM100	Triplicata	5.9	6.92 <sup>a</sup>	2%	41%	16%	<1%	41%

a : Selon nos calculs, les concentrations d'aluminium sous forme de gibbsite microcristallin solide que l'on pourrait observer une fois l'équilibre atteint dans les échantillons des stations 7, 8, 10, 11, 12, 14 et 17, seraient respectivement de 0.7, 1.1, 1.1, 2.4, 3.5, 4.2 et 3.4  $\mu\text{M}$ .

## ANNEXE 1

### SCHEMA ANALYTIQUE POUR DETERMINER LA SPECIATION DE L'Al (adapté de Rogeberg et Henriksen, 1985)



**Déductions possibles:**

- 1 Al total
- 2 Al filtrable = Al dissous
- 1-2 Al particulaire
- 3 Al monomère
- 4 Al monomère organique
- 2-3 Al polynucléaire
- 3-4 Al monomère inorganique

ICP/AES

\*déterminé par l'absorption atomique au four de graphite