UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Mémoire présenté à

L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA

MAITRISE EN SCIENCES DE L'EAU

par

Ma. Catalina Alfaro de la Torre

"ESTIMATION DES CONSTANTES DE SORPTION DE MÉTAUX TRACES SUR LES DIFFÉRENTS COMPOSANTS DES SÉDIMENTS AQUATIQUES OXIQUES"

1993

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer ma gratitude aux personnes qui d'une façon ou de l'autre m'ont assisté et m'ont encouragé à continuer, tout au long de ce travail.

Particulièrement, à mon directeur de recherche, le docteur André Tessier, pour m'avoir proposé le sujet de ce mémoire, pour son soutien continu durant la réalisation de ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée.

À madame Sylvie St-Pierre, monsieur John Easton et particulièrement, à monsieur René Rodrigue pour leur compétente participation lors du prélèvement des échantillons des sédiments aquatiques.

À madame Michèle G. Bordeleau pour son excellente assistance technique lors de la réalisation des expériences au laboratoire. Je voudrais également remercier monsieur Bernard Vielleux pour son aide dans le laboratoire.

Aux docteurs Miguel Angel Huerta et Jean-Christian Auclair pour leurs conseils et pour l'intérêt porté à ce travail.

Aux docteurs Peter G.C. Campbell et S.E. Calvert pour leurs corrections et leurs intéressants commentaires apportés à ce travail.

À l'Institut National de la Recherche Scientifique et au Ministère de l'Éducation du Québec pour leur soutien financier.

À tout le personnel du laboratoire de l'INRS-Eau qui m'a apporté son aide, ainsi qu'à mes professeurs et amis(es) de la maîtrise (années 1990-92) qui m'ont toujours témoigné de leur intérêt dans ce travail et leur amitié lors de mes études de maîtrise et durant mon séjour au Québec. À ma famille,

monsieur Rufino Alfaro, madame Inocencia de la Torre, Onésimo et Ignacia Xochitl, Martha et Flor del Rocío

avec amour

RÉSUMÉ

Des sédiments superficiels et de l'eau ont été recueillis dans des lacs de différents pH: Silver (pH 4.16), Tantaré (pH 5.65), Brady (pH 6.70), Saint-Joseph (pH 6.74), McFarlane (pH 7.70) et Memphrémagog (pH 7.92). Nous avons déterminé la sorption de Cu. Pb et As sur les sédiments après avoir enlevé ou non, par extraction chimique, différents composants des sédiments (carbonates, oxyhydroxydes de Fe et Mn, matière organique) soupconnés d'être responsables de la sorption des éléments traces. Les expériences de sorption étaient effectuées en ajoutant des quantités connues des éléments traces aux sédiments (amputés ou non de certains composants) mis en suspension dans l'eau des lacs; le pH était maintenu à la valeur mesurée originalement dans le lac pendant la durée des expériences (10 jours, telle que déterminée par des expériences préalables de cinétique de sorption). Ces expériences nous ont permis: i) de déterminer des constantes de sorption conditionnelles de As, Cu et Pb sur la matière organique (K_4) , sur les oxyhydroxydes de Fe (K_3) , sur les oxyhydroxydes de Mn (K₂) et sur les carbonates (K₁), et ii) de comparer ces valeurs avec celles de la littérature obtenues soit pour l'adsorption des éléments traces étudiés sur des substrats synthétiques ressemblant à ceux des sédiments soit obtenues par d'autres méthodes pour la sorption des mêmes éléments traces sur des composants des sédiments.

Il nous a été impossible de déterminer des constantes valables pour la sorption sur les carbonates, à cause de la propagation des erreurs associées et de la faible sorption des éléments traces sur les carbonates. Les constantes de sorption de As pour les autres composants des sédiments sont indépendantes du pH; les valeurs moyennes obtenues sont log $K_4(As) = 2.47$; log $K_3(As) = 4.64$ et $\log K_{3}(As) = 6.02$. Les valeurs obtenues pour $K_{3}(As)$ sont très semblables à celles obtenues à partir de mesures in situ pour la sorption de As sur les oxyhydroxydes de Fe naturels. Les constantes de Cu et Pb avec la matière organique sont fonction du pH et s'écrivent: $\log K_4(Cu) = 0.87 pH - 2.00$ et log $K_{4}(Pb) = 0.70 pH - 0.62$. La variation en fonction du pH des constantes de sorption de ces deux métaux sur les oxyhydroxydes de Fe s'écrit: $\log K_3(Cu) =$ 0.43pH + 2.29 et log K₃(Pb) = 1.18pH - 1.17. Ces valeurs de constantes conditionnelles K₃ sont très semblables à celles calculées par la version couche diffuse du modèle de complexation de surface en utilisant des constantes intrinsèques dérivées d'études d'adsorption sur de la ferrihydrite synthétique peu cristalline. Les constantes de sorption de Pb sur les oxyhydroxydes de Mn

varient aussi avec le pH: log $K_2(Pb) = 1.79$ pH - 4.41; la constante de sorption de Cu avec les oxyhydroxydes de Mn n'a pu être déterminée que pour le lac McFarlane. Ces valeurs de K_2 sont semblables à celles calculées par la version triple couche du modèle de complexation de surface avec des constantes intrinsèques obtenues pour l'adsorption de Cu et Pb sur des oxyhydroxydes de Mn synthétiques peu cristallins.

On peut utiliser les constantes conditionnelles obtenues et des concentrations de composants des sédiments pour calculer la répartition de As, Cu et Pb entre ces composants. Ce calcul confirme que la sorption de As et Pb est dominée par les oxyhydroxydes de Fe et Mn et que la matière organique joue un rôle important pour fixer Cu dans les sédiments.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	xi
CHAPITRE I. INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1
CHAPITRE 2. ESTIMATION DES CONSTANTES DE SORPTION	
CONDITIONNELLES. CONCEPTS THÉORIQUES	13
2.1 Application des concepts de complexation de surface aux	
hydroxydes métalliques naturels	14
2.2 Extension des concepts développés pour les oxyhydroxydes	
métalliques aux principaux composants des sédiments	18
2.3 Approche utilisée pour déterminer les constantes de sorption	20
2.4 Calcul des constantes	$\overline{\mathbf{n}}$
2.4.1 Calcul de K.	$\overline{\overline{2}}$
2.4.2. Calcul de K.	24
2.4.3 Calcul de K_2 et K_1	26
CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE	29
3.1 Zone d'étude	29
3.2 Prélèvement des échantillons d'eau et des sédiments pour les	
expériences	31
3.3 Expériences de sorption des métaux traces	32
3.3.1 Extractions chimiques pour enlever les composants	35
3.3.1.1 Carbonates	35
3.3.1.2 Oxyhydroxydes de manganèse	35
3.3.1.3 Oxyhydroxydes de fer	36
3.3.2 Détermination du temps d'équilibration	36
3.3.3 Détermination des concentrations d'ajouts de métaux traces	37
3.3.4 Varification des contaminations et nortes	22
335 Masura des concentrations de métaux traces	10
3.3.6 Masure des concentrations de composants	
5.5.6 Intestite des concentrations de composants	

CHAPITRE 4. DESCRIPTION DES RÉSULTATS	47
4.1 Tests d'adsorption/contamination pour le cuivre, le plomb et l'arseni	C
sur le matériel utilisé dans l'étude	47
4.2 Expériences de cinétique de sorption	49
4.3 Concentrations des métaux traces dissous et des composants après	
le temps d'équilibration	49
4.4 Valeurs des constantes K ₄ pour As, Cu et Pb	55
4.5 Valeurs des constantes K ₃ pour As, Cu et Pb	62
4.6 Valeurs des constantes K ₂ pour As, Cu et Pb	66
4.7 Valeurs des constantes K ₁ pour As, Cu et Pb	70
CHAPITRE 5. DISCUSSION DES RÉSULTATS	75
5.1 Comparaison des valeurs des constantes de sorption avec celles	
de la littérature	75
5.1.1 Sorption sur la matière organique	77
5.1.2 Sorption sur les oxyhydroxydes de Fe	81
5.1.3 Sorption sur les oxyhydroxydes de Mn	92
5.1.4 Sorption sur les carbonates	101
5.2 Distribution de As, Cu et Pb entre les différents composants des	
sédiments lacustres oxydés	102
CONCLUSION	111
BIBLIOGRAPHIE	115
ANNEXE A.1	125
ANNEXE A.2	133
ANNEXE A.3	143

.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1	Exemples de réactions à la surface d'oyhydroxydes	
	de métaux	15
Tableau II.2	Expressions pour le calcul des constantes conditionnelles de	
	sorption	27
Tableau III.1	Localisation et caractéristiques des stations	
	d'échantillonnage des sédiments	30
Tableau III.2	Ajouts des métaux traces dans les expériences de	
	sorption. Cuivre	39
Tableau III.3	Ajouts des métaux traces dans les expériences de	
	sorption. Plomb	40
Tableau III.4	Ajouts des métaux traces dans les expériences de	
	sorption. Arsenic	41
Tableau III.5	Conditions d'analyse des métaux par absorption	
	atomique	43
Tableau IV.1	Concentrations des composants mesurées et utilisées	
	pour le calcul des constantes d'équilibre conditionnelles	
	de sorption pour le Cu, Pb et As	50
Tableau IV.2	Concentrations de cuivre mesurées à la fin des expériences	
	de sorption	51
Tableau IV.3	Concentrations de plomb mesurées à la fin des expériences	
	de sorption	52
Tableau IV.4	Concentrations d'arsenic mesurées à la fin des expériences	
	de sorption	53
Tableau IV.5	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu,	
	Pb et As sur la matière organique	57
Tableau IV.6	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu,	
	Pb et As sur la matière organique réactive	60
Tableau IV.7	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu,	
	Pb et As sur les oxyhydroxydes de fer	63
Tableau IV.8	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu,	
	Pb et As sur les oxyhydroxydes de manganèse	67
Tableau IV.9	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu,	
	Pb et As sur les carbonates	71
Tableau V.1	Informations concernant l'utilisation de la version couche	
	diffuse du modèle de complexation de surface	83

Tableau V.2	Informations concernant l'utilisation de la version triple	
	couche du modèle de complexation de surface	96
Tableau V.3	Valeurs des constantes conditionnelles utilisées pour calculer	
	la distribution de As, Cu et Pb entre les différents	
	composants des sédiments	104

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1	Cheminement des expériences de sorption	34
Figure 4.1	Concentrations de As, Cu et Pb en fonction du temps de	
	contact avec les récipients et l'électrode de pH utilisés pour	
	les expériences de sorption. (A): pH 3.0; (B): pH 5.0;	
	(C): pH 7.0	48
Figure 4.2	Constantes d'équilibre conditionnelles de la sorption de	
	Cu(A), Pb(B) et As(C) sur la Matière Organique en	
	fonction du pH	58
Figure 4.3	Constantes d'équilibre conditionnelles de la sorption de	
	Cu(A), Pb(B) et As(C) sur la Matière Organique Réactive	
	en fonction du pH	61
Figure 4.4	Constantes d'équilibre conditionnelles de la sorption de	
	Cu(A), Pb(B) et As(C) sur les Oxyhydroxydes de Fer en	
	fonction du pH	64
Figure 4.5	Constantes d'équilibre conditionnelles de la sorption de	
	Cu, Pb et As sur les Oxyhydroxydes de Manganèse	
	en fonction du pH	68
Figure 4.6	Constantes d'équilibre conditionnelles de la sorption de	
	Cu et Pb sur les Carbonates en fonction du pH	72
Figure 5.1	Constantes d'équilibre conditionnelles K ₄ pour Cu (A) et Pb (B)	
	•:nos valeurs; o :valeur calculée de Oakley et al. (1981)	
	Courbes 1 et 3 sont obtenues des donnés de Wang et	
	Stumm (1987) et les courbes 2 et 4, des donnés de	
	Kendorff et Schindler (1980)	79
Figure 5.2	Constantes d'équilibre conditionnelles K ₃ pour As. •: nos	
	valeurs; o :valeurs de Johnson (1984); • :valeurs de	
	Belzile et al., (1990); Δ :valeurs de De Vitre et al. (1991)	86
Figure 5.3	Constantes d'équilibre conditionnelles K ₃ pour Cu (A) et	
-	Pb (B). • :nos valeurs;∆et □ :valeurs calculées avec la	
	version couche diffuse du modèle de complexation de	
	surface pour les ajouts a (△) et b (□)	87
Figure 5.4	Constantes d'équilibre conditionnelles K3 pour Cu. • :nos	
-	valeurs; • :valeurs de Johnson (1986); • :valeurs de	
	Tessier (1992)	89
Figure 5.5	Constantes d'équilibre conditionnelles K ₃ pour Pb. A :nos	
	valeurs; 4 :valeurs de Tessier (1992)	90

Figure 5.6	Constantes d'équilibre conditionnelles K ₂ pour Cu (A) et	
(3)	Pb (B). • :nos valeurs; △ et □ :valeurs calculées avec la	
	version triple couche du modèle de complexation de	
	surface respectivement pour les ajouts a (Δ) et b (\Box).	
	A valeur calculée à nartir des données de Oaklev <i>et al</i>	
	(1081) , \pm values calculáes de Davies Collav et al (1081).	
	(1901) ; \pm .values cancels de Davies-Concy et dt. (1901),	
	ies courdes 1 et 5 sont obtenues de Mickenzie (1980) et la	
and the second se	courbe 2 de Rao Gadde et Laitinen (1974)	95
Figure 5.7	Distribution de As entre différents composants d'un sédiment	
	lacustre pour lequel $\{MO\} = 7.17 \times 10^{-3}$ mole g ⁻¹ ,	
	${Fe-ox} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ mole g}^{-1} \text{ et}$	
	${Mn-ox} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mole } g^{-1} \dots \dots \dots \dots \dots$	105
Figure 5.8	Distribution de Cu entre différents composants d'un sédiment	
	lacustre pour lequel $\{MO\} = 7.17 \times 10^{-3}$ mole g ⁻¹ ,	
	${Fe-ox} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ mole g}^{-1} \text{ et}$	
	${Mn-ox} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mole g}^{-1} \dots \dots \dots \dots \dots$	106
Figure 5.9	Distribution de Pb entre différents composants d'un sédiment	
	lacustre pour lequel $\{MO\} = 7.17 \times 10^{-3} \text{ mole g}^{-1}$,	
	${\rm Fe-ox}$ = 3.30x10 ⁻⁴ mole g ⁻¹ et	
	${Mn-ox} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mole g}^{-1} \dots \dots \dots \dots$	107

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Il est bien connu que les métaux traces se concentrent dans les sédiments lacustres, suite à des réactions complexes. Deux mécanismes de transport sont responsables pour l'accumulation des métaux dans les sédiments lacustres: (*i*) leur transport par sédimentation en association avec la matière particulaire (Sigg *et al.*, 1982) et (*ii*) la diffusion du métal dissous à travers l'interface eau-sédiment dans les lacs acides (Carignan et Nriagu, 1985). De plus plusieurs réactions contribuent à l'association des métaux avec le matériel sédimentaire. Par exemple, la comparaison des profils de concentrations de métaux traces dissous avec ceux d'éléments nutritifs dans la colonne d'eau (Murray, 1987) et la comparaison des concentrations de métaux avec celles des éléments nutritifs pour le matériel recueilli dans des trappes à sédiments (Sigg, 1987; Sigg *et al.*, 1982) suggèrent que certains métaux (Cd, Cu, Pb Zn) peuvent être captés par le phytoplancton et être entraînés vers les sédiments. Le métal trace est associé au phytoplancton par des réactions d'adsorption à la surface et d'absorption (transport à travers la membrane et fixation dans la cellule; Bates *et al.*, 1982; Xue et Sigg, 1988). L'analyse comparative des éléments dans le matériel recueilli dans les trappes à sédiments a aussi montré que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse peuvent être en partie responsables pour piéger les métaux traces dans la colonne d'eau et les entraîner vers les sédiments (Sigg, 1987).

Par ailleurs, d'autres travaux menés dans des lacs acides suggèrent que le transport diffusif des métaux traces dissous à travers l'interface sédiment-eau peut être responsable de l'accumulation d'une partie importante des métaux dans les sédiments (Cu, Ni, Zn; Carignan et Nriagu, 1985; Carignan et Tessier, 1985); les métaux traces sont alors fixés surtout par les sulfures, dans la zone anoxique où se forment les sulfures, mais ils peuvent aussi réagir avec les oxyhydroxydes de fer et de manganèse qui se forment par diagénèse dans la zone oxique ou avec d'autres composants des sédiments qui y sont présents. Les réactions avec les sulfures sont probablement des réactions de précipitation ou de co-précipitation, alors que celles qui se produisent dans la zone oxique peuvent être des réactions d'adsorption, de co-précipitation, de précipitation de surface ou d'absorption. Comme il n'est pas possible actuellement de distinguer ces réactions qui ont lieu dans les sédiments oxiques, on les regroupe collectivement sous le terme "sorption" (Honeyman et Sanstchi, 1988) que nous utiliserons dans ce document. Par contre, il est peu probable que la précipitation des phases solides discrètes des métaux traces soient responsables de l'accumulation de ces métaux dans les sédiments lacustres oxiques étant donné que les solutions sont toujours largement insaturées par rapport aux phases solides connues (Krauskopf, 1956; Schindler, 1967; Tessier *et al.*, 1985; Tessier, 1992).

Il est important d'étudier comment se répartissent les métaux traces entre l'eau et les différents composants des sédiments. Il est en effet nécessaire de bien connaître comment s'effectue cette répartition si on veut être en mesure de prédire les effets de changements de pH ou de pE ou des diminutions ou des augmentations de rejets sur la qualité de l'eau ou des sédiments. De plus, quelques études ont montré que la toxicité des métaux pour des organismes benthiques dépend de leur association avec les composants du sédiment. Par exemple, Luoma et Jenne (1977) ont montré que l'entrée de ^{110m}Ag dans le bivalve *Macoma balthica* par ingestion de particules était 1000 fois plus grande lorsque le métal était associé à la calcite que lorsqu'il était associé à la matière organique.

Il est particulièrement important d'étudier la zone oxique des sédiments située près de l'interface eau-sédiments, où se passent des échanges de métaux (fixation, remobilisation, etc.). Ces échanges sont reliés aux cycles des composants importants des sédiments tels que les oxydes de Fe et Mn et aux

3

transformations de la matière organique (Agget et O'Brien, 1985; Oscarson *et al.* 1981). C'est aussi la zone avec laquelle beaucoup d'organismes aquatiques sont en contact. Même ceux qui vivent enfouis dans les sédiments ont souvent des tubes ou des galeries pour aspirer l'eau et les particules de la zone oxique (Luoma et Davis, 1983).

La nature des sédiments oxiques est complexe. Ils sont constitués de matériel détritique (argiles, aluminosilicates), de matière organique (des organismes vivants, détritus, substances humiques), de composés inorganiques formés dans la colonne d'eau (carbonates, phosphates, silice, oxydes de fer et aluminium) et de produits diagenétiques (oxyhydroxydes de fer et manganèse). Plusieurs de ces composants des sédiments peuvent sorber des éléments traces; cependant, des études récentes (Lion *et al.*, 1982; Luoma, 1986; Luoma et Bryan, 1981) suggèrent que quelques composants peuvent être plus importants que d'autres.

Lion et ses collaborateurs (1982) ont utilisé des sédiments estuariens oxiques pour examiner la sorption des métaux traces avant et après avoir enlevé, par attaque chimique, des composants du sédiment. Leurs résultats suggèrent que les oxydes de Fe et de Mn, et la matière organique sont importants pour la sorption de Pb et Cd.

D'autre part, Luoma et Bryan (1981) ont prélevé des sédiments superficiels oxiques à 50 sites estuariens. Ils ont déterminé les concentrations de métaux traces (Ag, Cd, Co, Cu, Pb et Zn) extraits avec différents réactifs plus ou moins sélectifs, ainsi que celles de composants des sédiments (matière organique; oxyhydroxydes de fer et de manganèse; carbonates dans ces Une analyse statistique des résultats a montré: (i) que les sédiments). concentrations de Ag, Cd, Cu, et Zn étaient mieux corrélées avec les concentrations de fer extractible avec 1 M HCl ou avec 0.2 M acide oxalique -0.2 M oxalate (vraisemblablement les oxyhydroxydes de fer) qu'avec les concentrations de fer total; (ii) que les concentrations de Ag et Cu étaient fortement corrélées avec celles de la matière organique extraite avec NaOH. vraisemblablement la matière humique, ce qui suggère que celle-ci joue un rôle important pour lier ces métaux; (*iii*) que les oxyhydroxydes de manganèse jouent aussi un tel rôle, quoique moins important que celui des oxyhydroxydes de fer et de la matière organique, pour associer Cd, Co, Cu, Pb et Zn; (iv) que les concentrations de Ag, Cd, Cu, Pb et Zn sont corrélées négativement avec celles des carbonates, suggérant que ce composant joue un rôle de diluant plutôt qu'un rôle de sorbant pour ces métaux. L'analyse statistique suggère aussi que les différents composants du sédiment compétitionnent entre eux pour un métal donné.

Sigg (1985) et (1987) a utilisé des données des trappes des sédiments de deux lacs préalpins (lacs Zurich et Constance) pour calculer la répartition de Cu, Zn, Cd et Pb entre les phases sédimentaires et la colonne d'eau. Ses résultats indiquent que la tendance des éléments traces à être liés aux particules suit la séquence $Pb(II) > Zn(II) \approx Cd(II) > Cu(II)$. Cette séquence dépend de l'abondance relative des composants et de l'affinité des ions métalliques pour les composants des particules (matériel biologique, carbonates, oxydes de fer et de manganèse, etc.). Cependant, la contribution relative de chacun des composants des particules à lier des éléments trace dépend aussi de la surface spécifique des composants. En se basant d'une part sur la teneur en oxyhydroxydes de Fe et Mn, en carbonates et sur les dimensions des algues et, d'autre part, sur la surface spécifique de ces composants des particules qui sédimentent, Sigg a calculé la surface représentée par chacun de ces composants dans les particules retenues dans les trappes à sédiments. Les résultats montrent que les oxyhydroxydes de Fe ($\approx 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$) et la matière organique ($\approx 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$) présentaient les plus grandes surfaces par gramme de particules qui sédimentaient. Les carbonates représentaient une fraction importante des particules mais n'offraient qu'une petite surface comparativement aux autres composants, dû à leur faible surface spécifique. Les oxyhydroxydes de manga-

6

nèse, malgré leur grande surface spécifique, représentaient une surface négligeable dans les particules qui sédimentaient.

Sigg (1987) a obtenu des corrélations négatives entre les éléments traces Cd, Cu, Pb, Zn et le Ca dans les particules retenues dans les trappes; l'extrapolation des droites de régression à 100% CaCO₃(s) menait à des concentrations de Cu, Pb et Zn \approx 0 dans CaCO₃ pur. Elle a conclu que le carbonate de calcium agit plutôt comme diluant par une phase inerte (voir aussi Luoma et Bryan, 1981). D'autre part, elle a trouvé de bonnes corrélations entre Cu, Zn et P (P est utilisé comme une mesure du matériel biologique parce que sa composition stoechiométrique est presque constante), et entre Pb, Cu, Zn et Fe. Ces observations suggèrent que certains métaux traces sont associés à la matière organique et aux oxyhydroxydes de fer dans les particules qui sédimentent.

D'autres auteurs suggèrent que la sorption des cations divalents métalliques (Me²⁺) à la surface de la calcite influence la concentration des métaux dans les environnements calcaires (Davis *et al.*, 1987; Franklin et Morse, 1983; Morse, 1986; Zachara *et al.*, 1988; Zachara *et al.*, 1991). Des études de sorption de cations métalliques Cd²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, et Zn²⁺ suggèrent que la sorption implique d'abord l'adsorption des cations à des sites spécifiques de surface suivie d'une précipitation de surface (Davis *et al.*, 1987; Franklin et Morse, 1983; Zachara *et al.*, 1988; Zachara *et al.*, 1991). Les résultats de Zachara *et al.* (1991) suggèrent que la sorption des cations métalliques divalents est influencée par le rayon ionique du métal trace. Ils ont aussi trouvé une corrélation entre la constante de sorption des métaux traces et le produit de solubilité des carbonates solides de ces métaux. Stumm (1992) suggère que les carbonates possèdent des groupements fonctionnels de surface -CO₃H et M-OH qui peuvent réagir avec des métaux traces.

De ce qui précède, il semble donc que la matière organique, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse et peut-être les carbonates sont les composants les plus importants pour sorber les métaux traces et qu'ils peuvent compétitionner pour s'approprier le métal. Des modèles de sorption compétitive ont été proposés, basés sur le principe que plusieurs composants des sédiments compétitionnent pour sorber un métal (Luoma et Davis, 1983; Oakley *et al.*, 1981). Mathématiquement, ces modèles sont semblables à ceux utilisés pour calculer la spéciation d'un métal dissous, c'est-à-dire sa distribution entre différents ligands. Ils comprennent des équations de balance de masse et des équations d'action de masse (constantes d'équilibre). Les données nécessaires pour le calcul de la répartition d'un métal avec ce type de modèle devraient comprendre la composition de l'eau (pH, concentrations de ligands, cations), la concentration de chacun des composants (matière organique, oxyhydroxydes de fer et de manganèse, carbonates) responsables de la sorption et leurs densités de sites d'adsorption et les constantes d'acidité et de sorption pour chacun des composants. En principe, ces modèles constituent une approche intéressante pour étudier la répartition des métaux dans les sédiments. En pratique, leur application rigoureuse s'avère impossible actuellement, étant donné que les valeurs de densités de sites et des constantes de sorption et d'acidité sont mal connues pour les composants des sédiments.

Peu d'études ont été réalisées pour appliquer les modèles de sorption compétitive (même simplifiés) à des milieux complexes comme les sédiments. Wiley et Nelson (1984) ont d'abord déterminé au laboratoire des constantes d'adsorption conditionnelles de Cd sur des substrats synthétiques (oxyhydroxydes de Fe et Mn, matière organique, argiles) dans de l'eau de lac. En utilisant ces constantes conditionnelles et une estimation de l'abondance de ces substrats dans les sédiments lacustres, ils ont calculé la distribution de Cd entre ces substrats. Ils ont conclu que les oxyhydroxydes de fer devraient dominer la sorption de Cd en milieu lacustre. Davies-Colley *et al.* (1984) ont effectué le même genre de mesures pour Cd et Cu en milieu estuarien. Ils ont conclu que la sorption de Cd devrait être dominée, dans les milieux estuariens, par les oxyhydroxydes de fer et celle de Cu, par les acides humiques. Leurs résultats n'ont cependant jamais été confrontés avec une mesure de la répartition des métaux dans les sédiments. Tessier *et al.* (1993) ont plutôt trouvé, à partir de mesures *in situ* que la sorption de Cd était dominée par la matière organique.

Luoma (1986) a tenté une telle comparaison pour la répartition de Cu entre les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et la matière organique pour 24 sédiments estuariens. Pour le calcul avec le modèle de sorption compétitive, il a utilisé les constantes de Davies-Colley *et al.* (1984), ainsi que les concentrations des composants obtenues par extractions chimiques. Ces résultats des calculs étaient comparés avec la répartition de Cu obtenue de façon empirique par des extractions chimiques. Les résultats obtenus par les deux méthodes montrent que les composants inorganiques et la matière organique compétitionnent pour Cu en fonction de leurs concentrations relatives. La concordance entre les calculs et les mesures était meilleure lorsque les composants inorganiques dominaient.

Toutes les études d'application des modèles de sorption compétitive souffrent du fait que les constantes de sorption ont été déterminées pour des substrats synthétiques et non des composants des sédiments naturels. Les constantes de sorption de métaux traces sur les oxyhydroxydes de fer naturels ont été déterminées par des mesures *in situ* dans quelques études (Belzile et Tessier, 1990; Johnson, 1986; Tessier, 1992; Tessier *et al.*, 1989). Les constantes de sorption ainsi mesurées diffèrent souvent de celles obtenues en laboratoire pour des oxyhydroxydes de fer synthétiques, ce qui n'est pas surprenant puisque les oxyhydroxydes de fer utilisés pour les expériences en laboratoire sont eux-mêmes différents de ceux trouvés dans les sédiments lacustres (Fortin *et al.*, 1992). Il existe donc un besoin d'évaluer les constantes de sorption pour les substrats naturels majoritairement responsables de la sorption.

Objectifs. Les objectifs du présent travail sont: (*i*) d'estimer les constantes de sorption de métaux traces (arséniate, cuivre, plomb) sur les principaux composants des sédiments lacustres responsables de la sorption; (*ii*) d'utiliser ces constantes pour prédire la répartition de ces métaux traces entre les sédiments et l'eau surnageante.

Les métaux choisis sont retrouvés en concentrations relativement élevées dans les sédiments de lacs des régions minières de Rouyn-Noranda et de Sudbury. Ils devraient aussi présenter des comportements géochimiques variés: As(V) est un anion qui devrait avoir une grande affinité pour les oxyhydroxydes de Fe; Cu et Pb sont des cations qui sont reconnus pour leur affinité respectivement pour la matière organique et les oxyhydroxydes de fer.

CHAPITRE 2

ESTIMATIONS DES CONSTANTES DE SORPTION CONDITIONNELLES. CONCEPTS THÉORIQUES

L'extrapolation des valeurs des constantes de sorption de métaux traces estimées dans des études de laboratoire à des substrats naturels est incertaine. Comme conséquence, quelques études (Belzile et Tessier, 1990; Johnson, 1986; Tessier *et al.* 1985, et 1989) ont estimé ces constantes à partir de mesures *in situ*. Dans ces études, des concepts de la théorie de Complexation de Surface ont été utilisés. Même si ces modèles ont été développés pour décrire l'adsorption des éléments traces sur les oxyhydroxydes métalliques, ils devraient permettre d'estimer des constantes de sorption pour ces éléments en milieu naturel, puisque les particules naturelles ont des groupements de surface (-OH, -NH₂, -SH ou $-C_{OH}^{=0}$; Stumm, 1982; Tipping, 1986; Thanabalasingam et Pickering, 1986) qui peuvent réagir avec H⁺, OH⁻, des ions métalliques ou des ligands. Ces considérations nous ont permis d'estimer des constantes de sorption conditionnelles de métaux traces sur des composants des sédiments dans cette étude.

2.1 Application des concepts de complexation de surface aux hydroxydes métalliques naturels.

Selon le modèle de complexation de surface, la surface des oxyhydroxydes de métaux en milieu aqueux a des groupements fonctionnels ionisables qui peuvent réagir avec des protons et des ions hydroxyls. Ils peuvent réagir aussi avec des cations autres que H⁺ pour former des complexes de surface (Benjamin *et al.*, 1982; Bourg, 1989; Schindler, 1981; Stumm *et al.*, 1976). Les groupements OH de surface peuvent également être échangés pour d'autres ligands. Des exemples de ces réactions sont donnés au Tableau II.1.

Il est difficile, pour le moment, de tenir compte de façon détaillée de toutes ces réactions lors d'expériences avec des oxyhydroxydes métalliques faisant partie d'un sédiment. C'est pourquoi on adopte les réactions globales suivantes pour décrire la sorption de cations et d'anions de façon simplifiée (Benjamin et Leckie, 1981; Johnson, 1986; Tessier, 1992). La sorption d'un cation M peut s'écrire:

$$= S_i - OH_x + M^{z+} \rightleftharpoons = S_i - OM + xH^+$$
(2.1)

où 'x' est le nombre apparent d'ions H^+ libérés par mole de M^{z+} adsorbé et $\equiv S_i$ -OH_x est un site d'adsorption d'un hydroxyde métallique 'i'. Par ailleurs, la sorption d'anions peut être expliquée par un échange de ligands; les

Tableau II.1 Exemples de réactions à la surface d'oxyhydroxydes de métaux

Réactions Acide-Base:

 $=S_{i}-OH_{2}^{+} \rightleftharpoons =S_{i}-OH + H^{+}; \qquad K_{a1} = \{\equiv S_{i}-OH\}[H^{+}] / \{\equiv S_{i}-OH_{2}^{+}\}$ $=S_{i}-OH \rightleftharpoons =S_{i}-O^{-} + H^{+}; \qquad K_{a2} = \{\equiv S_{i}-O^{-}\}[H^{+}] / \{\equiv S_{i}-OH\}$

Réactions de complexation avec les ions métalliques:

$$= S_{i} - OH + Cu^{+2} \neq = S_{i} - OCu^{+} + H^{+}; K_{Cu} = \{ = S_{i} - OCu^{+} \} [H^{+}] / \{ = S_{i} - OH \} [Cu^{2+}]$$

$$= S_{i} - OH \qquad = S_{i} - O \qquad$$

Réactions d'échange de ligand avec les groupements OH-:

$$= S_{i} - OH + F \neq = S_{i} - F + OH^{-}; \qquad K_{F} = \{ = S_{i} - F \} [OH^{-}] / \{ = S_{i} - OH \} [F^{-}]$$

$$= S_{i} - OH + H_{2}PO_{4}^{-} \neq = S_{i} - O + H_{2}O; \qquad K_{P} = \{ (= S_{i})_{2} - PO_{4}^{-} \} / \{ (= S_{i} - OH)_{2} \} [H_{2}PO_{4}^{-}]$$

15

groupements OH⁻ de surface sont échangés pour un autre ligand; cette réaction peut s'écrire:

$${}^{*}K_{A} \equiv S_{i}-OH_{x} + A^{n} + mH^{+} \rightleftharpoons \equiv S_{i}-OH_{m+x}-A^{m-n}$$
(2.2)

où 'm' est le nombre apparent d'ions H^+ consommés par mole de A^{n-} adsorbé; ${}^{*}K_M$ et ${}^{*}K_A$ sont des constantes d'équilibre globales apparentes dont les expressions sont:

$${}^{*}K_{M} = \frac{\{\equiv S_{i} - OM\}[H^{+}]^{x}}{\{\equiv S_{i} - OH_{x}\}[M^{z^{+}}]}$$

$${}^{*}K_{A} = \frac{\{\equiv S_{i} - OH_{m+x} - A^{m-n}\}}{\{\equiv S_{i} - OH_{x}\}[A^{n} -][H^{+}]^{m}}$$
(2.3)

où, '=' représente les sites de sorption; $\{\equiv S_i-OH_x\}$ représente la concentration des sites libres (mole.g⁻¹); $\{\equiv S_i-OM\}$ et $\{\equiv S_i-OH_{m+x}-A^{m-n}\}$ sont les concentrations (mole.g⁻¹) des sites occupés respectivement par le métal 'M' et l'anion 'A'; $[M^{z+}]$ est la concentration d'ion métallique libre et $[A^{n-}]$ est la concentration de l'anion libre (mole.L⁻¹).

Si nous considérons que la concentration de sites de sorption occupés est faible en comparaison avec la concentration de sites disponibles pour la sorption:

$$\{\equiv S_iOH_x\} \approx \{\equiv S_i-O_i\}_T$$
 (2.5)

que
$$\{\equiv S_i - OM\} = \{S_i - OM\}$$
 (2.6)

et
$$\{\equiv S_i - OH_{m+x} - A^{m-n}\} = \{S_i - A\}$$
 (2.7)

et que,
$$\{\equiv S_i - O_{T}\}_{T} = N_i \cdot \{S_i - o_X\}$$
 (2.8)

où, pour les hydroxydes métalliques, N_i est le nombre des moles des sites par mole de substrat, $\{\equiv S_i \text{-}O_i\}_T$ est la concentration totale des sites de sorption, $\{S_i\text{-}OM\}$ et $\{S_i\text{-}A\}$ sont les concentrations respectives de métal 'M' et d'anion 'A' associés à l'hydroxyde métallique, et $\{S_i\text{-}ox\}$ est la concentration en mole.g⁻¹ de l'hydroxyde métallique. En substituant (2.5) à (2.8) dans (2.3) et (2.4) nous pouvons tirer les équations:

$$K_{M} = \frac{N_{i} K_{M}}{[H^{+}]^{x}} = \frac{\{S_{i} OM\}}{\{S_{i} ox\}[M^{z^{+}}]}$$
(2.9)

$$K_{A} = N_{i} K_{A}[H^{+}]^{m} = \frac{\{S_{i}-A\}}{\{S_{i}-ox\}[A^{n}]}$$
(2.10)

La mesure des paramètres apparaissent dans le côté droit des équations (2.9) et (2.10) permet de déterminer K_A et K_M , qui sont des constantes globales apparentes qui varient avec le pH.

17

2.2 Extension des concepts développés pour les oxyhydroxydes métalliques aux principaux composants des sédiments.

D'après plusieurs études (Lion *et al.*, 1982; Luoma, 1986; Luoma et Bryan, 1981; Luoma et Davis, 1983), quelques substrats dans les sédiments oxiques sont plus importants que d'autres pour la sorption des éléments traces (voir chapitre I). Ce sont les oxyhydroxydes de fer, de manganèse, la matière organique et les carbonates. Nous avons donc considéré dans cette étude ces quatre substrats importants des sédiments pour lesquels nous pouvons décrire la sorption des métaux trace de la façon suivante en nous inspirant des concepts discutés à la section 2.1:

$$= CO_{3}H + M^{z^{+}} \stackrel{*K_{MI}}{\rightleftharpoons} = CO_{3}-M + H^{+}; \ ^{*}K_{MI} = \frac{\{\equiv CO_{3}-M\}[H^{+}]}{\{\equiv CO_{3}H\}[M^{z^{+}}]}$$
(2.11)

 $\equiv Mn-OH_{x} + M^{z^{+}} \stackrel{*K_{M2}}{\rightleftharpoons} \equiv Mn-OM + xH^{+}; \ ^{*}K_{M2} = \frac{\{\equiv Mn-OM\}[H^{+}]^{x}}{\{\equiv Mn-OH_{x}\}[M^{z^{+}}]}$ (2.12)

$$\equiv \text{Fe-OH}_{y} + M^{z+} \stackrel{*K_{M3}}{\rightleftharpoons} \equiv \text{Fe-OM} + yH^{+}; \ {}^{*}K_{M3} = \frac{\{\equiv \text{Fe-OM}\}[H^{+}]^{y}}{\{\equiv \text{Fe-OH}_{y}\}[M^{z+}]}$$
(2.13)

$$= \text{MO-H}_{z} + \text{M}^{z^{+}} \rightleftharpoons = \text{MO-M} + z\text{H}^{+}; \ ^{*}\text{K}_{M4} = \frac{\{\equiv \text{MO-M}\}[\text{H}^{+}]^{z}}{\{\equiv \text{MO-H}_{z}\}[\text{M}^{z^{+}}]}$$
(2.14)

où:

 $\{=CO_3H\}$ est la concentration de sites d'adsorption libres sur les carbonates

dans le sédiment en mole.g⁻¹; {=Mn-OH_x} est la concentration de sites libres d'adsorption sur les oxyhydroxydes de manganèse; {=Fe-OH_y} est la concentration de sites libres d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer; {=MO-H_z} est la concentration de sites libres d'adsorption sur la matière organique; {=CO₃-M} est la concentration en mole.g⁻¹ de sites des carbonates occupés par 'M'; {=Mn-OM} est la concentration de sites des oxyhydroxydes de manganèse occupés par 'M'; {=Fe-OM} est la concentration de sites des oxyhydroxydes de fer occupés par 'M'; et, {=MO-M} est la concentration de sites de la matière organique occupés par M; [M^{z+}] représente la concentration de l'ion libre du métal trace en moles.L⁻¹.

En posant les approximations (2.5) à (2.8) et en les substituant dans (2.11) à (2.14) nous obtenons:

$$K_{M1} = \frac{N_{CO3} K_{M1}}{[H^+]} = \frac{\{CO_3 - M\}}{\{CO_3^-\}[M^{z+}]}$$
(2.15)

$$K_{M2} = \frac{N_{Mn} * K_{M2}}{[H^+]^x} = \frac{\{Mn-OM\}}{\{Mn-ox\}[M^{z^+}]}$$
(2.16)

$$K_{M3} = \frac{N_{Fe} K_{M3}}{[H^+]^y} = \frac{\{Fe-OM\}}{\{Fe-ox\}[M^{z+}]}$$
(2.17)

$$K_{M4} = \frac{N_{M0} K_{M4}}{[H^+]^z} = \frac{\{MO-M\}}{\{MO\}[M^{z+}]}$$
(2.18)

De façon similaire, nous pouvons représenter les réactions de sorption et les expressions de la constante pour les anions (A^n) et nous obtiendrons des expressions pour $K_{A1} \dots K_{A4}$. Pour simplifier, nous appellerons les constantes de sorption des cations et des anions de façon générale $K_1 \dots K_4$ et [Me] représentera à la fois [M^{z+}] et [A^n].

2.3 Approche utilisée pour déterminer les constantes de sorption.

Nous avons évalué $K_1...K_4$ comme des constantes de sorption conditionnelles au pH du milieu naturel, par des expériences de sorption des éléments trace sur des sédiments lacustres oxiques.

Pour ce faire, nous avons cherché à enlever un à un les substrats qui composent le sédiment et nous avons déterminé chaque fois la sorption des éléments traces sur les substrats résiduels après avoir effectué deux ajouts connus d'éléments traces (voir la section 3.3). Après équilibration des ajouts, nous pouvons exprimer la concentration totale de Me associé aux sédiments, {Me}, pour chaque étape de l'expérience selon les expressions suivantes:

1ère. étape. Sorption de l'élément sur le sédiment complet.

 $\{Me\}_{1}^{a} = \{CO_{3}-Me\}_{1}^{a} + \{CO_{3}-Me\}_{1}^{0,a} + \{Mn-OMe\}_{1}^{a} + \{Mn-OMe\}_{1}^{0,a} + \{Fe-OMe\}_{1}^{0,a} + \{Fe-OMe\}_{1}^{0,a} + \{MO-Me\}_{1}^{1,a} + \{MO-Me\}_{1}^{0,a} + \{Me\}_{r,1}^{a}$

20

$$\{Me\}_{1}^{b} = \{CO_{3}-Me\}_{1}^{b} + \{CO_{3}-Me\}_{1}^{0,b} + \{Mn-OMe\}_{1}^{b} + \{Mn-OMe\}_{1}^{0,b} + \{Fe-OMe\}_{1}^{b} + \{Fe-OMe\}_{1}^{0,b} + \{MO-Me\}_{1}^{b} + \{MO-Me\}_{1}^{0,b} + \{Me\}_{r,1}^{b}$$

où:

les indices supérieurs a et b réfèrent à des concentrations relatives aux ajouts
a ou b;

- l'indice [•] réfère à la concentration de l'élément déjà présente dans le composant du sédiment avant l'ajout, mais non disponible pour la sorption ou la désorption durant le temps alloué pour l'expérience;

les indices inférieurs 1, 2, 3 et 4 réfèrent respectivement au sédiment complet(1)
et amputées successivement des carbonates(2), des oxyhydroxydes de manganèse(3) et de ceux de fer(4)

- {Me}, est la concentration de l'élément associé à la matrice cristalline (silicates, matière organique réfractaire, pyrite) et qui n'est pas disponible pour l'adsorption ou la désorption.

2ème. étape. Sorption de l'élément sur le sédiment auquel nous avons enlevé les carbonates:

$$\{Me\}_{2}^{a} = \{Mn-OMe\}_{2}^{a} + \{Mn-OMe\}_{2}^{0,a} + \{Fe-OMe\}_{2}^{a} + \{Fe-OMe\}_{2}^{0,a} (2.20a) + \{MO-Me\}_{2}^{a} + \{MO-Me\}_{2}^{0,a} + \{Me\}_{r,2}^{a} \}$$
$$\{Me\}_{2}^{b} = \{Mn-OMe\}_{2}^{b} + \{Mn-OMe\}_{2}^{0,b} + \{Fe-OMe\}_{2}^{b} + \{Fe-OMe\}_{2}^{0,b} (2.20b) + \{MO-Me\}_{2}^{b} + \{MO-Me\}_{2}^{0,b} + \{Me\}_{r,2}^{b} \}$$

21

(A 10L)

3ème étape. Sorption de l'élément sur le sédiment auquel nous avons enlevé les carbonates et les oxyhydroxydes de manganèse:

$$\{Me\}_{3}^{a} = \{Fe-OMe\}_{3}^{a} + \{Fe-OMe\}_{3}^{0,a} + \{MO-Me\}_{3}^{a} + \{MO-Me\}_{3}^{0,a} + \{Me\}_{r,3}^{a,a} + \{Me\}_{r,3}^{a,a} + \{MO-Me\}_{r,3}^{a,a} +$$

$$\{Me\}_{3}^{b} = \{Fe-OMe\}_{3}^{b} + \{Fe-OMe\}_{3}^{0,b} + \{MO-Me\}_{3}^{b} + \{MO-Me\}_{3}^{0,b} + \{Me\}_{r,3}^{b} + \{Me\}_{r,3}^{b} \}$$
(2.21b)

4ème. étape. Sorption de l'élément sur le sédiment auquel nous avons enlevé les carbonates, et les oxyhydroxydes de manganèse et de fer:

$$\{Me\}_{4}^{a} = \{MO-Me\}_{4}^{a} + \{MO-Me\}_{4}^{0,a} + \{Me\}_{r,4}^{a}$$
(2.22a)

$$\{Me\}_{4}^{b} = \{MO-Me\}_{4}^{b} + \{MO-Me\}_{4}^{0,b} + \{Me\}_{r,4}^{b}$$
(2.22b)

2.4 Calcul des constantes

2.4.1 Calcul de K₄

Des équations (2.18), (2.22a) et (2.22b), nous pouvons tirer les expressions de K₄ correspondant aux ajouts 'a' et 'b':

$$K_{4} = \frac{\{MO-Me\}_{4}^{a}}{\{MO\}_{4}^{a}[Me]_{4}^{a}} = \frac{\{Me\}_{4}^{a} - \{MO-Me\}_{4}^{0,a} - \{Me\}_{r,4}^{a}}{\{MO\}_{4}^{a}[Me]_{4}^{a}}$$
(2.23)
$$K_{4} = \frac{\{MO-Me\}_{4}^{b}}{\{MO\}_{4}^{b}[Me]_{4}^{b}} = \frac{\{Me\}_{4}^{b} - \{MO-Me\}_{4}^{0,b} - \{Me\}_{r,4}^{a}}{\{MO\}_{4}^{b}[Me]_{4}^{b}}$$
(2.24)

où:

 $\{MO-Me\}_4^a$ et $\{MO-Me\}_4^b$ sont les concentrations (mole Me/g de sédiment) du métal sorbé à la matière organique après avoir effectué les ajouts 'a' et 'b', lorsque l'équilibre est atteint; elles représentent chacune la somme de la fraction de l'ajout du métal qui fut sorbé et du métal déjà lié à la matière organique et qui était disponible pour l'équilibre entre la phase solide et liquide; $\{MO\}_4^a$ et $\{MO\}_4^b$ sont les concentrations (mole C/g de sédiment) de matière organique à la fin de l'expérience mesurées dans les résidus ayant reçu les ajouts 'a' et 'b'. En principe $\{MO\}_4^a = \{MO\}_4^b$ étant donné que les échantillons de résidus (sédiment amputés des carbonates et des oxyhydroxydes de fer et de manganèse) ayant servi aux ajouts 'a' et 'b' proviennent du même résidu bien mélangé (voir la section 3.3 et la Figure 3.1).

De l'équation (2.24), on peut tirer:

$$- \{MO-Me\}_{4}^{0,b} - \{Me\}_{r,4}^{b} = K_{4} \cdot [Me]_{4}^{b} \cdot \{MO\}_{4}^{b} - \{Me\}_{4}^{b}$$
(2.25)

et si
$$\{MO-Me\}_4^{0,b} + \{Me\}_{r,4}^{b} = \{MO-Me\}_4^{0,a} + \{Me\}_{r,4}^{a}$$
 (2.26)

en substituant (2.25) et (2.26) dans (2.23), nous obtenons:

$$K_{4} = \frac{\{Me\}_{4}^{a} - \{Me\}_{4}^{b} + K_{4} \cdot [Me]_{4}^{b} \cdot \{MO\}_{4}}{\{MO\}_{4}^{a} \cdot [Me]_{4}^{a}}$$

En réarrangeant, on obtient:

$$K_{4} = \frac{\{Me\}_{4}^{b} - \{Me\}_{4}^{a}}{\{MO\}_{4}^{b} \cdot [Me]_{4}^{b} - \{MO\}_{4}^{a} \cdot [Me]_{4}^{a}} = \frac{\{MO-Me\}_{4}^{b} - \{MO-Me\}_{4}^{a}}{\{MO\}_{4}^{b} \cdot [Me]_{4}^{b} - \{MO\}_{4}^{a} \cdot [Me]_{4}^{a}}$$
(2.27)

Si la condition (2.26) est vérifiée, le numérateur ($\{MO-Me\}_4^b - \{MO-Me\}_4^a$) peut alors s'estimer par la différence, pour les deux ajouts, des concentrations de Me ajouté qui se sont adsorbées. Rappelons que l'expression (2.27) n'est vraie que si la condition (2.26) est respectée.

2.4.2 Calcul de K₃

Des équations (2.17), (2.21a) et (2.21b), nous pouvons tirer les expressions de K₃ correspondant aux ajouts 'a' et 'b':

$$K_{3} = \frac{\{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{a}}{\{\text{Fe-ox}\}_{3}^{a}.[\text{Me}]_{3}^{a}}$$

$$K_{3} = \frac{\{\text{Me}\}_{3}^{a} - \{\text{MO-Me}\}_{3}^{a} - \{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{0,a} - \{\text{MO-Me}\}_{3}^{0,a} - \{\text{Me}\}_{r,3}^{a}}{\{\text{Fe-ox}\}_{3}^{a}.[\text{Me}]_{3}^{a}}$$
(2.28)

$$K_{3} = \frac{\{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{b}}{\{\text{Fe-ox}\}_{3}^{b}.[\text{Me}]_{3}^{b}}$$

$$K_{3} = \frac{\{\text{Me}\}_{3}^{b} - \{\text{MO-Me}\}_{3}^{b} - \{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{0,b} - \{\text{MO-Me}\}_{3}^{0,b} - \{\text{Me}\}_{r,3}^{b}}{\{\text{Fe-ox}\}_{3}^{b}.[\text{Me}]_{3}^{b}}$$
(2.29)

où:

 ${Fe-OMe}_{3}^{a}$ et ${Fe-OMe}_{3}^{b}$ sont les concentrations de Me sorbé aux oxyhydroxydes de fer lorsque l'équilibre est atteint; ${Fe-ox}_{3}^{a}$ et ${Fe-ox}_{3}^{b}$ (mol Fe/g de sédiment) sont les concentrations d'oxyhydroxydes de fer dans les résidus solides ayant reçu les ajouts 'a' et 'b'.

De l'équation (2.29), nous pouvons tirer:

$$-\{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{0,b} - \{\text{MO-Me}\}_{3}^{0,b} - \{\text{Me}\}_{r,3}^{b} = K_{3}.\{\text{Fe-ox}\}_{3}^{b}.[\text{Me}]_{3}^{b} - \{\text{Me}\}_{3}^{b} + \{\text{MO-Me}\}_{3}^{b}$$
(2.30)

et si

$$\{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{0,b} + \{\text{MO-Me}\}_{3}^{0,b} + \{\text{Me}\}_{r,3}^{b} = \{\text{Fe-OMe}\}_{3}^{0,a} + \{\text{MO-Me}\}_{3}^{0,a} + \{\text{Me}\}_{r}^{a}$$
(2.31)

en substituant (2.30) et (2.31) dans (2.28), on obtient:

$$K_{3} = \frac{\{Me\}_{3}^{a} - \{Me\}_{3}^{b} - \{MO-Me\}_{3}^{a} + \{MO-Me\}_{3}^{b} + K_{3} \cdot \{Fe-ox\}_{3}^{b} \cdot [Me]_{3}^{b}}{\{Fe-ox\}_{3}^{a} \cdot [Me]_{3}^{a}}$$

En réarrangeant, nous obtenons:

$$K_{3} = \frac{\{Me\}_{3}^{b} - \{Me\}_{3}^{a} - \{MO-Me\}_{3}^{b} + \{MO-Me\}_{3}^{a}}{\{Fe-ox\}_{3}^{b}.[Me]_{3}^{b} - \{Fe-ox\}_{3}^{a}.[Me]_{3}^{a}}$$
(2.32)

En substituant (2.27) où nous avons remplacé l'indice 4 par l'indice 3, nous obtenons:

$$K_{3} = \frac{\{Me\}_{3}^{b} - \{Me\}_{3}^{a} - K_{4}([Me]_{3}^{b}.\{MO\}_{3}^{b} - [Me]_{3}^{a}.\{MO\}_{3}^{a})}{\{Fe-ox\}_{3}^{b}.[Me]_{3}^{b} - \{Fe-ox\}_{3}^{a}.[Me]_{3}^{a}}$$
(2.33)

Si la condition (2.31) est vérifiée, la différence ($\{Me\}_3^b - \{Me\}_3^a$) peut s'estimer par la différence des concentrations, pour les deux ajouts, de Me ajouté qui se sont adsorbés.

2.4.3 Calcul de K₂ et K₁.

La déduction des constantes K_2 et K_1 , dont les expressions sont présentées au Tableau II.2 s'est faite de façon similaire au calcul de K_4 et K_3 .
(2.27)
(2.2.)
(2.34
(2.3

Tableau II.2. Expressions pour le calcul des constantes conditionnelles de sorption

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

3.1 Zone d'étude.

Les lacs d'où proviennent les échantillons de sédiments ont été sélectionnés afin d'avoir une gamme de pH et de concentrations des métaux (Tableau III.1, Annexes A.2.1 et A.2.2). Les lacs McFarlane et Silver, situés dans la région de Sudbury (Ontario), sont influencés par les activités minières et de raffinage des métaux dans cette région. Le lac Brady, situé dans la région de Muskoka (Ontario), est situé loin de sources de pollution en métaux (200 km au sud-est de Sudbury; 250 km au nord de Toronto). Les lacs Saint-Joseph et Tantaré, situés près de Québec, et le lac Memphrémagog situé en Estrie, sont aussi localisés loin de sources de pollution par les métaux. Dans ces quatre lacs, les apports de métaux traces résultent surtout du transport atmosphérique à longue distance et des processus naturels d'altération.

Station	Lac	Localisation	pH*	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cinorg.	SO₄=	Cl	NO ¹	Ib
			-				(μ	M) ^a	•			(mM)
ME-01	Memphrémagog	45°05'N 72°10'W	7.92	165	20.5	379	93.5	944	80.9	N.D.	35.1	1.65
MC-02	McFarlane	46°25'N 80°57'W	7.70	1400	25.6	373	209	723	215	1700	17.0	3.45
BY-01	Brady	45°05'N 79°50'W	6.70	54.4	20.5	117	32.8	168	76.6	76.7	2.3	0.58
SJ-01	Saint-Joseph	46°55'N 71°40'W	6.74	39.1	2.6	96.9	19.8	156	42.2	15.9	10.9	0.40
TA-04	Tantaré	47°04'N 71°32'W	5.65	N.D.	N.D.	25.0	11.0	61.3	50.1	7.1	2.0	0.18
SI-01	Silver	46°25'N 81°01'W	4.16	1920	37.8	232	151	32.2	461	2330	17.3	3.80

Tableau III.1. Localisation et caractéristiques des stations d'échantillonage des sédiments. N.D. signifie non disponible.

* pH mesuré dans l'eau du lac au même endroit où les échantillons de sédiments ont été prélevés

*: Tessier et al., 1993. Valeurs mesurées dans l'eau surnageante des cinq premiers centimètres au dessus de l'interface sédiment-eau

^b: Valeur calculée à partir des concentrations de cations et des anions avec le programme HYDRAQL (Papelis et al., 1988)

3.2 Prélèvement des échantillons d'eau et des sédiments pour les expériences.

Des sédiments oxiques ont été prélevés aux stations mentionnées au Tableau III.1. Ces stations étaient situées dans la zone littorale des lacs où l'épaisseur du sédiment oxique est plus importante.

Le prélèvement des échantillons s'est fait par un plongeur. Environ 8 carottes de sédiments ont été prises à chaque station avec un cylindre de Plexiglas de 9 cm de diamètre. Afin de perturber le moins possible les échantillons, les cylindres ont été fermés lors de leur transport à la rive du lac où les carottes ont été extrudées. Seulement les premiers 5 mm du sédiment ont été gardés. Des profils de Fe dissous et de $SO_4^=$, obtenus précédemment dans l'eau interstitielle de ces lacs (Belzile et Tessier, 1990; Tessier *et al.*, 1989), suggèrent qu'au moins les 5 mm supérieurs de ces sédiments sont situés dans la zone oxique. C'est aussi la zone où des dépôts d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques furent observés sur des plaquettes de Teflon insérées verticalement dans les sédiments (Belzile *et al.*, 1989; De Vitre *et al.*, 1991; Tessier *et al.*, 1993).

Les sédiments ont été mis dans des bouteilles à centrifuge de 500 mL remplies à moitié avec de l'eau du lac, et préservés à 4°C durant leur transport au laboratoire. Au laboratoire, les échantillons ont été centrifugés, mélangés et divisés en plusieurs sous-échantillons dans des contenants; ensuite ils ont été congelés jusqu'au moment de leur utilisation. Les échantillons d'eau (environ 15 litres) nécessaires pour effectuer les expériences de sorption ont été prélevés au même site que les sédiments.

Le pH a été mesuré sur le terrain dans l'eau prélevée avec un pH-mètre de terrain Fisher-Accumet, Modèle 640A.

3.3 Expériences de sorption des métaux traces.

Nous avons déterminé la sorption de Cu, Pb et As sur les sédiments prélevés dans les différents lacs après avoir enlevé ou non, par extraction chimique, différents composants soupçonnés d'être responsables de la sorption des éléments traces dans ces sédiments. Comme composants présumément responsables de la sorption, nous avons retenu les carbonates, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse et la matière organique, pour des raisons expliquées dans le chapitre I. Pour un lac donné, une quantité suffisante du sédiment était décongelée; le sédiment était bien mélangé et séparé en 4 portions égales. À trois de ces portions, nous enlevions les carbonates, alors qu'à deux portions, nous enlevions aussi les oxyhydroxydes de manganèse; finalement, à la dernière portion, nous enlevions également les oxyhydroxydes de fer. Chacune de ces portions, amputée ou non de certaines composants, était divisée en six échantillons (poids humide équivalent à 0.25 g poids sec) dans des récipients de polypropylène à haute densité contenant 500 mL d'eau du lac; trois de ces échantillons recevaient un ajout de métaux traces 'a' et les trois autres un ajout 'b'. La Figure 3.1 montre un schéma du cheminement suivi.

Les échantillons étaient agités constamment (à environ 75 rpm), de l'air leur était barboté quotidiennement et le pH était ajusté au moins quotidiennement à ± 0.05 unités près de celui du lac pendant toute la durée de l'équilibration. L'expérience se déroulait à l'obscurité et à la température de la pièce pendant 10 jours. À la fin de l'expérience, les échantillons étaient centrifugés (Sorval; 12 000 g; 10 min). Les concentrations de As, Cu et Pb dissous étaient mesurées dans l'eau après la période d'équilibration. Les concentrations des composants (matière organique, oxyhydroxydes de fer et de manganèse, et carbonates) étaient également déterminées pour chaque essai.

Dans cette section, nous décrivons les méthodes utilisées pour enlever les composants des sédiments, déterminer le temps d'équilibration, déterminer les concentrations des ajouts de métaux traces à faire et les concentrations de composants.



Figure 3.1. Cheminement des expériences d'adsorption

3.3.1 Extractions chimiques pour enlever les composants.

L'extraction des composants responsables de la sorption se fait en séquence; ces méthodes ont été décrites précédemment (Chao, 1972; Tessier *et al.*, 1979).

3.3.1.1 Carbonates.

L'extraction des carbonates se fait par dissolution en milieu acide. Placer un échantillon de sédiment humide (décongelé) et bien homogénéisé équivalent à 0.5 g de sédiment sec dans un éprouvette à centrifugation de Teflon de 50 mL. Additionner 8 mL d'une solution tampon 1 M d'acétate de sodium à pH 5.0. Agiter pendant 5 heures à la température de la pièce, avec un agitateur mécanique et centrifuger 30 min à 12 000 g; filtrer au besoin. Garder le surnageant et l'acidifier avec 0.5 mL de HNO₃ concentré ultrapur. Laver le résidu avec 8 mL d'eau (déminéralisée Millipore; Barnstead B-Pure) en agitant pendant 10 min et centrifuger 30 min à 12 000 g. Jeter le surnageant.

3.3.1.2 Oxyhydroxydes de manganèse.

L'extraction des oxyhydroxydes de manganèse se fait par réduction du Mn(IV) en Mn(II). Ajouter au résidu de l'étape précédente, 20 mL d'une solution réductrice de NH₂OH.HCl 0.1 M dans HNO₃ 0.01 M. Agiter pendant 30 min à la température de la pièce, et centrifuger à 12 000 g pendant 30 min. Récupérer le surnageant en filtrant au besoin. Acidifier avec 200 μ l de HNO₃ concentré ultrapur. Laver le résidu comme à la section 3.3.1.1.

3.3.1.3 Oxyhydroxydes de fer.

L'extraction des oxyhydroxydes de fer se fait par réduction du Fe(III) en Fe(II). Additionner au résidu précédent 20 mL d'une solution réductrice de $NH_2OH.HCI0.04$ M préparée dans 25% (v/v) acide acétique. Chauffer à $96\pm3^{\circ}C$ pendant 6 heures en agitant régulièrement. Refroidir, peser et ajouter le volume d'eau perdue; centrifuger pendant 30 min à 12 000 g. Récupérer le surnageant et le garder. Filtrer au besoin. Laver le résidu comme à la section 3.3.1.1.

Après chaque lavage, il est nécessaire de peser le résidu pour déterminer le poids d'eau retenu par le sédiment et pour corriger pour la dilution dans l'extrait suivant.

3.3.2 Détermination du temps d'équilibration.

Des expériences cinétiques ont été faites en triple afin de déterminer le temps d'équilibre de réaction nécessaire pour les expériences de sorption. Le protocole décrit pour les expériences de sorption (section 3.3; Figure 3.1) a été suivi essentiellement. La différence principale était que des échantillons ont été prélevés, après les ajouts, à des intervalles de temps de 2, 5 et 10 heures, 1, 3, 5, 10, et 20 jours et centrifugés. Les surnageants ont été préservés avec HNO_3 (pH \approx 2). Ces expériences ont été effectuées pour les sédiments des lacs aux extrêmes de la gamme de pH testée, soient le sédiment du lac Silver (pH 4.16) et celui du lac Memphrémagog (pH 7.92).

3.3.3 Détermination des concentrations d'ajouts de métaux traces.

Afin de nous guider dans le choix des concentrations d'ajouts, nous avons estimé les concentrations des métaux traces déjà associées aux différents composants des sédiments. Les mesures des concentrations de métaux associés aux carbonates, aux oxyhydroxydes de Mn et de Fe ont été effectuées dans les extraits obtenus pour l'extraction des carbonates, des oxyhydroxydes de Mn et Fe (voir section 3.3.1). La concentration des métaux traces associés à la matière organique a été déterminée en digérant le résidu obtenu à la section 3.3.1.3 avec H_2O_2 30% dans une solution de HNO₃ 0.02 M (Tessier *et al.*, 1979). Nous devons noter que les concentrations de métaux obtenues de cette façon ont un certain caractère opérationnel, puisque les réactifs utilisés ne sont pas complètement sélectifs (Rapin *et al.*, 1986; Tessier *et* Campbell, 1988). Les concentrations de métaux traces obtenues de cette façon sont données à l'Annexe A.2 (Tableau A.2.1). Nous avons cherché à effectuer, lors des expériences de sorption, des ajouts de métaux traces qui étaient du même ordre de grandeur que les concentrations de ces métaux présentes dans les sédiments amputés ou non de certains composants, de façon à respecter le plus possible les concentrations naturelles. Par exemple, le choix des ajouts à effectuer au sédiment complet s'est inspiré de la somme de {CO₃-Me}, {Mn-OMe}, {Fe-OMe} et {MO-Me} données au Tableau A.2.1; le choix des ajouts à effectuer aux sédiments amputés des carbonates et des oxyhydroxydes de manganèse était basé sur la somme de {Fe-OMe} et {MO-Me} données au Tableau A.2.1. Le choix des ajouts a aussi été guidé par la nécessité d'obtenir une concentration de métal trace en solution qui soit mesurable à la fin de l'expérience de sorption. Les concentrations des ajouts 'a' et 'b' utilisés dans les expériences de sorption sont données aux Tableaux III.2 à III.4; elles varient entre 0.5 et 40 fois les concentrations déjà présentes dans les phases des sédiments.

3.3.4 Vérification des contaminations et pertes.

Des essais en triple ont été faits pour tester l'adsorption de As, Cu et Pb sur le matériel utilisé pour les expériences (récipients de polypropylène à hau- te densité et électrode de pH). Des solutions de faibles concentrations de Cu, Pb et As, ajustées aux pHs 3, 5 et 7, ont été mises en contact avec le matériel pour

Sédiment	Sédiment	t complet:	Sédiment	sans $\{CO_3^=\}$:	Sédiment et {Mi	sans {CO ₃ ⁼ } n-ox}:	Sédiment sa {Mn-ox} et	uns {CO ₃ ⁼ }, t {Fe-ox}:
	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)
Silver					5.83	11.5	4.94	9.73
Tantaré					0.449	1.71	0.415	1.61
Brady	0.501	0.992	0.461	0.917	0.453	0.895	0.408	0.809
Saint-Joseph	0.768	1.51	0.750	1.47	0.745	1.46	0.695	1.37
McFarlane	8.09	15.8	7.27	14.2	7.27	14.2	7.24	14.4
Memphrémagog	0.782	1.53	0.730	1.43	0.712	1.40	0.649	1.29

Tableau III.2. Ajouts des métaux trace dans les expériences de sorption. Cuivre.

N.B. Les concentrations sont celles dans les récipients où se déroulaient les expériences et qui contenaient 0.25 g de sédiment ou de résidu (poids sec) dans 500 mL d'eau du lac.

Sédiment	Sédiment	t complet:	Sédiment	sans {CO ₃ ⁼ }:	Sédiment et {	sans {CO ₃ ⁼ } Mn-ox}:	Sédiment sa {Mn-ox} et	ans {CO ₃ =}, t {Fe-ox}:
	Ajout a (μM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)
Silver					0.117	0.464	0.066	0.259
Tantaré					0.110	0.419	0.031	0.119
Brady	0.248	0.490	0.204	0.402	0.178	0.353	0.020	0.039
Saint-Joseph	0.461	0.904	0.412	0.809	0.395	0.776	0.076	0.151
McFarlane	0.740	1.45	0.605	1.18	0.601	1.18	0.080	0.158
Memphrémagog	0.597	1.17	0.457	0.896	0.433	0.853	0.124	0.245

Tableau III.3. Ajouts des métaux trace dans les expériences de sorption. Plomb.

N.B. Les concentrations sont celles dans les récipients où se déroulaient les expériences et qui contenaient 0.25 g de sédiment ou de résidu (poids sec) dans 500 mL d'eau du lac.

Sédiment	Sédiment complet:		Sédiment sans {CO ₃ ⁼ }: Sé		Sédiment	Sédiment sans $\{CO_3^=\}$ et $\{Mn-ox\}:$ Ajout aAjout b (μM) (μM) 0.9293.700.4021.530.1880.3710.5481.080.4910.9620.4200.826	Sédiment sa {Mn-ox} et	uns {CO3 ⁼ }, t {Fe-ox}:
	Ajout a (μM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)	Ajout a (µM)	Ajout b (µM)
Silver					0.929	3.70	0.331	0.980
Tantaré					0.402	1.53	0.151	0.579
Brady	0.341	0.674	0.336	0.665	0.188	0.371	0.088	0.175
Saint-Joseph	0.586	1.15	0.574	1.13	0.548	1.08	0.360	0.710
McFarlane	0.504	0.986	0.496	0.967	0.491	0.962	0.090	0.184
Memphrémagog	0.449	0.875	0.441	0.866	0.420	0.826	0.185	0.368

Tableau III.4. Ajouts des métaux trace dans les expériences de sorption. Arsenic.

N.B. Les concentrations sont celles dans les récipients où se déroulaient les expériences et qui contenaient 0.25 g de sédiment ou de résidu (poids sec) dans 500 mL d'eau du lac.

des durées plus longues que celles des expériences de sorption. Les solutions ont été soumises à une agitation constante en gardant l'électrode de pH dans la solution et des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps.

3.3.5 Mesure des concentrations de métaux traces.

Les concentrations de Cu, Pb et As ont été déterminées dans l'eau ou dans les différents extraits par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique avec flamme (Varian Techtron, Modèle 575 ABQ) ou sans Flamme (Varian Techtron, Modèle Spectra AA30; GTA-96). Les courbes d'étalonnage ont été préparées dans les solutions d'extraction. Le Tableau III.5 résume les conditions employées, les modificateurs de matrice, ainsi que les limites de détection obtenues. Les limites de détection correspondent à 2.5 fois l'écart type obtenu pour une faible concentration de l'élément.

La spéciation des métaux traces (Cu et Pb) dans l'eau a été calculée à l'aide du programme HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988) en tenant compte des concentrations de ligands inorganiques dissous. Ces dernières concentrations ont été obtenues des mesures effectuées précédemment dans l'eau de ces lacs (Tableau III.1; Tessier *et al.*, 1993). La spéciation de l'arséniate a été calculée avec la concentration de As dissous total et les constantes de dissociation de l'acide arsénique ($K_1 = 10^{-2.2}$; $K_2 = 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-11.6}$).

Métal	Longueur	AA à	la flamme	AA a	u four au graphite
	d'onde (nm)	gaz	limite de détection [*] (µg/g)	modificateur de matrice	limite de détection [*] (µg/g)
Ca	422.7	N ₂ O-acétylène	1.8 (CO ₃ -Me)		
Mn	279.5	Air-acétylène			
Fe	248.3	Air-acétylène	0.36-0.55** (Mn-OMe) 0.02-0.05** (Fe-OMe)		
Cu	324.8	Air-acétylène	0.12 (toutes) 0.011** (HNO ₃ 0.065%)	aucun	0.024 (Mn-OMe) 0.12-0.21***(HNO ₃ 0.065%)
Pb	217.0	Air-acétylène	1.88 (MO-Me)	NH ₄ H ₂ PO ₄	0.075 (Mn-OMe) 0.58*** (HNO ₃ 0.065%)
As	193.7			Pd/Ni 1:1	0.16 (Mn-OMe) 0.10 (Fe-OMe) 0.12 (MO-Me) 2.14*** (HNO: 0.065%)
				Pd/Ni/La 1:1:1	2.73*** (HNO ₃ 0.065%)

Tableau III.5. Conditions d'analyse des métaux par spectrophotométrie d'Absorption Atomique

* la limite de détection a été mesurée dans les fractions spécifiées entre parenthèses

** concentration en mg/L

*** concentration en $\mu g/L$

3.3.6 Mesure des concentrations de composants.

Pour estimer les concentrations de composants nécessaires pour les calculs avec les équations données dans le Tableau II.2, nous avons procédé de la façon suivante:

- {MO}: mesurée avec un analyseur de CNS Carlo Erba (N-1500) après avoir enlevé le carbone inorganique (100 mL de H_2SO_4 0.1 N/g de sédiment ou résidu, pendant 15 min). La procédure pour enlever le carbone inorganique dissout un peu de matière organique. La concentration de matière organique ainsi extraite a été dosée (oxydation du carbone organique dissous par persulfate-UV et mesure du CO₂ par conductivité) et additionnée à la concentration déterminée avec l'analyseur CNS.

- {Fe-ox} et {Mn-ox}: estimées par les concentrations de Fe et Mn dans les extraits des sédiments (voir les sections 3.3.1.2 et 3.3.1.3).

- {CO₃⁼}: estimée par la concentration de Ca dans les extraits des sédiments (voir la section 3.3.1.1).

Les concentrations de Fe, Ca et Mn dans les extraits des sédiments ont été mesurées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique à la Flamme (SAAF; Varian Techtron, Modèle 575 ABQ). Les courbes d'étalonnage ainsi que les dilutions appropriées des extraits ont été préparées en utilisant comme diluant les solutions des réactifs d'extraction. Un suppresseur d'ionisation de La-Cs (3.16 g CsCl/100 mL de LaCl₃ 10% p/v en lanthane) fraîchement préparé a été utilisé lors de l'analyse de Ca, dans les proportions de 2 mL/100 mL d'échantillon.

La concentration de matière organique réactive (MOR) a été déterminée tel que suggéré par Jenne (1984): les sédiments ont été extraits avec 200 mL de KOH 0.5 N/g de sédiment sec portés à ébullition pendant 30 min, puis 200 mL d'eau froide ont été ajoutés. Les suspensions ont été filtrées (filtres en microfibre de verre 934-4H), neutralisées avec H_2SO_4 jusqu'à pH 7 et leur volume a été ajusté à 500 mL. Cette méthode extrait surtout les acides humiques (et fulviques) selon Jenne (1984). La concentration de carbone organique extrait a été ensuite mesurée par une oxydation au persulfate en présence de radiations UV, suivie par une mesure par conductométrie du CO₂ produit.

CHAPITRE 4

DESCRIPTION DES RÉSULTATS

Dans ce Chapitre nous présentons les résultats de la vérification des contaminations et pertes de métaux, des expériences de cinétique de sorption, ainsi que ceux pertinents aux expériences de sorption.

4.1 Test d'adsorption/contamination pour le cuivre, le plomb et l'arsenic sur le matériel utilisé dans l'étude.

Les résultats des tests de contamination/adsorption sont montrés à la Figure 4.1. D'après ces résultats nous constatons que l'adsorption des éléments traces sur le matériel (récipients de polypropylène à haute densité et électrode de pH) utilisé pour les expériences de sorption, de même que la contamination apportée par ce matériel, ne sont pas importantes dans la gamme de pH de l'étude.



Figure 4.1 Concentrations de As, Cu et Pb (\pm écart type; n = 3) en fonction du temps de contact avec les récipients et l'électrode de pH utilisés pour les expériences de sorption. (A): pH 3.0; (B): pH 5.0; (C): pH 7.0.

4.2 Expériences de cinétique de sorption.

L'étude cinétique de sorption est nécessaire pour déterminer "le temps d'équilibre de réaction" pour les expériences de sorption des éléments trace sur les sédiments naturels. Les résultats, exprimés sous forme de % de métal sorbé sont présentés à l'Annexe A.1. Dans cette étude les concentrations de métaux traces dissous ont été suivies pendant 20 jours. De ces résultats, une période de 10 jours de temps d'équilibration a été choisie pour les expériences de sorption.

4.3 Concentrations des métaux traces dissous et des composants après le temps d'équilibration.

Les concentrations des métaux traces dissous et des composants ont été déterminées à la fin des expériences de sorption. Ces valeurs, qui sont nécessaires pour calculer les constantes de sorption avec les équations (2.27) et (2.34) à (2.36) (voir Tableau II.2), sont données aux Tableaux IV.1 à IV.4. La façon dont ont été obtenues ces valeurs est expliquée ci-dessous.

 $[Me]_{1}^{a}$ $[Me]_{4}^{b}$ pour Cu et Pb (Tableaux IV.2 et IV.3) ont été calculées avec le programme HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988) à partir des mesures des concentrations totales des métaux traces (Cu et Pb) dissous mesurées à la fin de chaque expérience de sorption et des concentrations de ligands inorganiques dissous mesurées précédemment dans ces lacs (Tessier *et al.*, 1993). Faute de

Tableau IV.1.	Concentrations	(± écart	type;	n = 3) des	composants	mesurées et
	utilisées pour	le calcu	l des (constantes	d'équilibre	condition-
	nelles de sorp	tion pour	le Cu	, Pb et As		

Lac:								
Silver	Tantaré	Brady	Saint-Joseph	McFarlane	Memphrémagog			
		1.27±0.03	3.43±0.00	12.9±0.3	4.67±0.11			
		0.63±0.01	1.99±0.00	4.45±0.16	0.86±0.01			
		0.63±0.01	1.99±0.00	4.45±0.16	0.86±0.01			
		1.55±0.04	3.15±0.06	2.88±0.07	1.04±0.03			
		1.55±0.04	3.15±0.06	2.88±0.07	1.04±0.03			
7.31±0.06	4.23±0.05	1.50±0.04	3.04±0.10	2.79±0.07	0.95±0.03			
		2.12±0.42	5.97±0.22	11.7±0.2	3.99±0.22			
		3.12±0.70	6.36±0.35	13.7±0.3	4.68±0.58			
8.37±0.36	9.96±0.30	3.48±0.25	6.32±0.26	14.1±0.2	4.69±0.52			
7.26±0.25	8.78±0.16	2.45±0.17	5.90±0.29	15.0±0.3	3.69±0.06			
2.81±0.30	2.93±0.09	1.41±0.02	2.52±0.05	5.85±0.12	1.47±0.08			
	Silver 7.31±0.06 8.37±0.36 7.26±0.25 2.81±0.30	Silver Tantaré 7.31±0.06 4.23±0.05 8.37±0.36 9.96±0.30 7.26±0.25 8.78±0.16 2.81±0.30 2.93±0.09	Lac Silver Tantaré Brady 1.27±0.03 0.63±0.01 0.63±0.01 1.55±0.04 1.55±0.04 1.55±0.04 7.31±0.06 4.23±0.05 1.50±0.04 2.12±0.42 3.12±0.70 8.37±0.36 9.96±0.30 3.48±0.25 7.26±0.25 8.78±0.16 2.45±0.17 2.81±0.30 2.93±0.09 1.41±0.02	Silver Tantaré Lac: Brady Saint-Joseph 1.27±0.03 3.43±0.00 0.63±0.01 1.99±0.00 0.63±0.01 1.99±0.00 0.63±0.01 1.99±0.00 0.63±0.01 1.99±0.00 1.55±0.04 3.15±0.06 7.31±0.06 4.23±0.05 1.50±0.04 3.04±0.10 2.12±0.42 5.97±0.22 3.12±0.70 6.36±0.35 8.37±0.36 9.96±0.30 3.48±0.25 6.32±0.26 7.26±0.25 8.78±0.16 2.45±0.17 5.90±0.29 2.81±0.30 2.93±0.09 1.41±0.02 2.52±0.05	SilverTantaréBradySaint-JosephMcFarlane1.27±0.033.43±0.0012.9±0.30.63±0.011.99±0.004.45±0.160.63±0.011.99±0.004.45±0.161.55±0.043.15±0.062.88±0.071.55±0.043.15±0.062.88±0.077.31±0.064.23±0.051.50±0.043.04±0.102.12±0.425.97±0.2211.7±0.23.12±0.706.36±0.3513.7±0.38.37±0.369.96±0.303.48±0.256.32±0.267.26±0.258.78±0.162.45±0.175.90±0.2915.0±0.32.81±0.302.93±0.091.41±0.022.52±0.055.85±0.12			

Tableau IV.2. Concentrations (± écart type; n = 3) de cuivre mesurées à la fin des expériences de sorption

Paramètre:	Lac:						
	Silver	Tantaré	Brady	Saint-Joseph	McFarlane	Memphrémagog	
$\{Cu\}_{1}^{b} - \{Cu\}_{1}^{a} (x10^{-6} \text{ mole } g^{-1})$			0.92±0.01	1.40±0.004	14.53±0.04	1.436±0.012	
$\{Cu\}_2^b - \{Cu\}_2^a (x10^{-6} \text{ mole } g^{-1})$			0.71±0.01	1.33±0.01	12.66±0.01	1.336±0.004	
$\{Cu\}_{3}^{b} - \{Cu\}_{3}^{a} (x10^{-6} \text{ mole } g^{-1})$	1.52±0.45	2.47±0.02	0.70±0.01	1.35±0.02	12.64±0.04	1.316±0.005	
$\{Cu\}_4^b - \{Cu\}_4^a (x10^{-6} \text{ mole } g^{-1})$	1.23±0.15	2.18±0.05	0.61±0.02	1.12±0.26	13.30±0.10	1.202±0.005	
$[Cu^{2+}]_1^*$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			4.36±0.23	2.60±0.16	1.80±0.26	0.260±0.037	
$[Cu^{2+}]_{1}^{b}$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			6.77±0.39	5.20±0.06	2.02±0.07	0.440±0.006	
$[Cu^{2+}]_{2}^{a}$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			3.54±0.04	2.99±0.22	1.78±0.04	0.274±0.004	
$[Cu^{2+}]_{2}^{b}$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			6.79±0.52	7.72±0.19	2.79±0.06	0.450±0.011	
$[Cu^{2+}]_{3}^{a}$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	346±21	0.82±0.09	2.80±0.05	2.20±0.16	0.83±0.06	0.197±0.009	
$[Cu^{2+}]_{3}^{b}$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	811±7	4.18±0.92	5.15±0.32	5.43±0.68	2.05±0.22	0.338±0.012	
$[Cu^{2+}]_4^a$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	292±6	2.24±0.33	3.41±0.63	7.18±1.01	2.35±0.38	0.211±0.006	
$[Cu^{2+}]_4^b$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	684±3	15.8±2.2	6.90±0.98	16.5±5.1	4.28±0.80	0.381±0.015	

Tableau IV.3.	Concentrations (± écart type; n = 3) d	le plomb mesurées à la fin
	des expériences de sorption	

Paramètre:			Lac:			
	Silver	Tantaré	Brady Sa	aint-Joseph	McFarlane	Memphrémagog
$\{Pb\}_{1}^{b} - \{Pb\}_{1}^{a} (x10^{-6} \text{ mole } g^{-1})$			0.48±0.001	0.87±0.001	1.34±0.001	1.14±0.001
${Pb}_{2}^{b} - {Pb}_{2}^{a}$ (x10 ⁻⁶ mole g ⁻¹)			0.34±0.001	0.76±0.003	1.06±0.001	0.87±0.001
${Pb}_{3}^{b} - {Pb}_{3}^{a}$ (x10 ⁻⁶ mole g ⁻¹)	0.48±0.05	0.62±0.001	0.29±0.002	0.74±0.01	1.05±0.001	0.83±0.002
${Pb}_4^b - {Pb}_4^a$ (x10 ⁻⁶ mole g ⁻¹)	0.14±0.05	0.18±0.001	0.031±0.001	0.12±0.02	0.15±0.002	0.24±0.001
$[Pb^{2+}]_1^*$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)			6.83±2.52	3.01±1.86	0.26±0.01	0.032±0.021
$[Pb^{2+}]_{1}^{b}$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)			9.08±1.42	17.5±2.1	0.31±0.07	0.103±0.043
$[Pb^{2+}]_{2}^{4}$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)			6.29±0.78	0.75±0.17	0.16±0.01	0.058±0.014
$[Pb^{2+}]_{2}^{b}$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)			8.92±0.90	79.9±7.5	0.30±0.04	0.113±0.011
$[Pb^{2+}]_3^*$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)	890±60	8.63±3.52	10.8±2.5	5.18±3.45	0.25±0.03	0.042±0.018
$[Pb^{2+}]_{3}^{b}$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)	1 713±186	13.9±5.2	16.8±4.4	58.2±22.6	0.85±0.19	0.424±0.112
$[Pb^{2+}]_4^*$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)	79.3±39.8	21.4±4.6	1.28±0.45	24.4±6.3	0.76±0.25	0.048±0.033
$[Pb^{2+}]_4^b$ (x10 ⁻¹⁰ mole L ⁻¹)	1 070±228	28.8±1.7	4.47±0.97	80.1±34.8	1.00±0.02	0.108±0.042

Tableau IV.4. Concentrations (± écart type; n = 3) d'arsenic mesurées à la fin des expériences de sorption

Paramètre:		Lac:						
	Silver	Tantaré	Brady	Saint-Joseph	McFarlane	Memphrémagog		
${As}_{1}^{b} - {As}_{1}^{a} (x10^{-7} \text{ mole g}^{-1})$			4.98±0.31	9.45±0.19	7.28±0.28	2.84±0.33		
${As}_{2}^{b} - {As}_{2}^{a} (x10^{.7} \text{ mole } g^{.1})$			3.54±0.13	7.79±0.43	7.36±0.23	4.60±0.38		
${As}_{3}^{b} - {As}_{3}^{a} (x10^{-7} \text{ mole } g^{-1})$	52.8±0.1	13.1±0.3	2.77±0.08	8.18±0.60	6.14±0.29	3.02±0.39		
${As}_{4}^{b} - {As}_{4}^{a} (x10^{.7} \text{ mole } g^{.1})$	4.66±0.79	1.12±0.92	0.60±0.47	6.37±0.40	0.032±0.005	5 0.94±0.23		
$[H_2AsO_4^{-}]_1^*$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			1.61±0.13	3.12±0.33	1.49±0.16	2.25±0.15		
$[H_2ASO_4^-]_1^b$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			7.07±1.02	8.59±0.53	3.07±0.17	5.17±0.09		
$[H_2AsO_4^{-}]_2^*$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			4.33±0.42	6.87±0.39	1.29±0.19	2.40±0.06		
$[H_2AsO_4]_2^b$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)			12.2±0.3	17.1±0.1	2.41±0.07	4.39±0.19		
$[H_2AsO_4]_3^*$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	0.90±0.27	9.39±0.69	1.30±0.26	3.68±0.34	1.42±0.21	2.69±0.10		
$[H_2ASO_4]_3^b$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	7.41±0.22	55.2±1.2	2.50±0.19	11.2±0.2	3.61±0.13	5.30±0.17		
$[H_2ASO_4]_4^*$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	11.8±1.9	4.53±0.45	3.19±1.48	16.5±0.1	1.44±0.00	1.51±0.04		
$[H_2ASO_4^-]_4^b$ (x10 ⁻⁸ mole L ⁻¹)	51.9±3.6	40.0±4.2	6.57±1.08	18.2±0.1	2.92±0.00	2.89±0.11		

constantes d'équilibre adéquates, on n'a pu tenir compte de la complexation par la matière organique. La concentration de As comme $[H_2AsO_4]$ (Tableau IV.4) a été obtenue de la concentration de As total dissous et des constantes de dissociation de l'acide arsénique ($K_1 = 10^{-2.2}$; $K_2 = 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-11.6}$; Ferguson et Gavis, 1972). Les valeurs de {Me}^b - {Me}^a (Tableaux IV.2 à IV.4) ont été estimées par différence, pour les deux ajouts, des concentrations de Me ajouté qui se sont adsorbées. Nous faisons alors l'hypothèse que les concentrations ayant un indice (⁶) et (_r) sont identiques pour les sédiments (ou résidus) ayant servi aux ajouts 'a' et 'b'. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les échantillons de sédiments (ou de résidus) ayant reçu les ajouts provenaient d'un même lot de sédiment (ou de résidu) bien mélangé avant d'être séparé pour effectuer les expériences (voir Figure 3.1).

Les mesures de {MO} (Tableau IV.1) ont été effectuées avec l'analyseur CNS sur le sédiment ({MO}₁) ou sur les résidus. {MO}₂, {MO}₃ et {MO}₄ ont été mesurés sur les solides récupérés à la fin des expériences de sorption.

Les valeurs de {Fe-ox} (Tableau IV.1) ont été obtenues de la façon suivante: {Fe-ox}₃ était donnée par la concentration de Fe dans l'extrait obtenu à la section 3.3.1.3; {Fe-ox}₂ et {Fe-ox}₁ étaient données par la somme des concentrations de Fe dans les extraits obtenus aux sections 3.3.1.2 et 3.3.1.3. On suppose que le fer ectractible avec l'agent réducteur correspond essentiellement à des oxyhydroxydes de fer et qu'il ne comprend pas de Fe(II) ou Fe(III) adsorbé; l'adsorption de Fe(II) et Fe(III) devrait être faible et une bonne partie de Fe(II) ou Fe(III) adsorbés devrait être enlevée à l'étape décrite à la section 3.3.1.1.

Les valeurs de {Mn-ox}₁ et {Mn-ox}₂ (Tableau IV.1) ont été estimées par la somme des concentrations de Mn dans les extraits obtenus aux sections 3.3.1.2. et 3.3.1.3. On suppose ici que le manganèse extrait avec NH₂OH.HCl correspond essentiellement à des oxyhydroxydes de Mn et qu'il ne comprend que peu de Mn(II) adsorbé. L'adsorption de Mn(II) sur les oxyhydroxydes de Fe est faible (Dzombak et Morel, 1990) et le manganèse adsorbé aurait dû être enlevé majoritairement à l'étape décrite à la section 3.3.1.1. Les valeurs de {CO₃}₁ (Tableau IV.1) ont été obtenues de la concentration de Ca mesurée dans l'extrait obtenu à la section 3.3.1.1.

L'erreur sur les constantes d'équilibre conditionnelles a été estimée par une analyse de la propagation des erreurs qui est expliquée à l'Annexe A.3.

4.4 Valeurs des constantes K₄ pour As, Cu et Pb.

Le Tableau IV.5 montre les résultats des calculs de K₄ obtenus pour As,

Cu et Pb en utilisant l'équation (2.27) donnée dans le Tableau II.2 avec $\{MO\}_4^a = \{MO\}_4^b$; les valeurs des variables utilisées pour le calcul apparaissent dans le Tableaux IV.1 à IV.4. Les résultats de K₄ sont également trouvés à la figure 4.2 en fonction du pH. On doit noter que les valeurs de K₄ obtenues pour Pb aux lacs Tantaré, McFarlane et Memphrémagog doivent être rejetées parce que les valeurs de $[Me]_4^b$ et de $[Me]_4^a$ ne sont pas significativement différentes (comparaison de deux moyennes par le test *t* de Student; p = 0.10) pour ces lacs. Cette situation est due au fait que les ajouts a et b n'étaient pas suffisamment différents l'un de l'autre. C'est ce qui explique aussi les grandes erreurs dont sont affectées les valeurs de K₄ pour Pb dans ces lacs. Les régressions linéaires obtenues pour ces lacs sont (si on néglige les K mentionnés ci-dessus pour Pb):

$$log K_4(Cu) = 0.87(\pm 0.12)pH - 2.00(\pm 0.38)$$
(4.1)
(n = 6; r² = 0.93; p = <0.01)

$$log K_4 (Pb) = 0.70(\pm 0.36)pH - 0.62(\pm 0.75)$$
(4.2)
(n = 3; r² = 0.79; p = <0.40)

Pour As, la pente de log $K_4(As)$ n'est pas significativement différente de zéro (test de distribution *t* de Student; p = 0.05). La valeur moyenne de $K_4(As)$ (± écart type) est:

$$K_4(As) = 1500(\pm 2210)$$

Tableau IV.5.	Constantes d'équilibre condit	tionnelles de sorption de Cu, Ph	2
	et As sur la matière organiq	ue. Le calcul des erreurs est	
	expliqué à l'Annexe A.3.		

Lac: _	Cu		Pb		As		
	K ₄ L mole ⁻¹	log K ₄	K ₄ L mole ⁻¹	log K ₄	K ₄ L mole ⁻¹	log K ₄	
Silver	43.25(±5.40)	1.64	192(±87.4)	2.28	160(±32)	2.20	
Tantaré	$1.83(\pm 0.30) \times 10^3$	3.26	2.78(±1.85)x104	4.44	35.9(±29.81)	1.56	
Brady	7.08(±2.43)x10 ³	3.85	3.97(±1.36)x104	4.60	722(±691)	2.86	
Saint-Joseph	2.05(±1.24)x10 ³	3.31	3.75(±2.43)x10 ³	3.57	6.24(±0.68)x10 ³	3.80	
McFarlane	4.60(±2.11)x10 ⁴	4.66	3.97(±4.15)x10 ⁶	5.60	14.4(±0.64)	1.16	
Memphrémagog	1.92(±0.19)x10 ⁵	5.28	1.07(±0.95)x10 ⁷	7.03	1.85(±0.48)x10 ³	3.27	



Figure 4.2. Constantes d'équilibre conditionnelles (n = 3) pour la sorption de Cu (A), Pb (B) et As (C) sur la Matière Organique en fonction du pH. Les barres d'erreurs sont pour $\log(K+\sigma)$ et $\log(K-\sigma)$; voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

et la valeur moyenne de log $K_4(As)$ (± écart type) est:

 $\log K_4(As) = 2.48(\pm 1.02)$

Le Tableau IV.6 et la figure 4.3 montrent les résultats des calculs lorsqu'on remplace {MO} par {MOR} dans l'équation (2.27) donnée au Tableau II.2. Les valeurs de {MOR} utilisées sont données dans le Tableau IV.1. Les régressions linéaires obtenues sont:

$$log K_4(Cu) = 0.86(\pm 0.13)pH - 1.53(\pm 0.42)$$
(4.3)
(n = 6; r² = 0.91; p = <0.01)

$$log K_4(Pb) = 0.66(\pm 0.31)pH - 0.02(\pm 0.66)$$
(4.4)
(n = 3; r² = 0.81; p = <0.40)

On constate peu de changement dans la variance expliquée (ou la pente) avec l'équation (4.1) et (4.2).

Pour As, la pente de log $K_4(As)$ de la sorption sur la matière organique réactive n'est pas significativement différente de zéro (test de distribution *t* de Student; p = 0.05). La valeur moyenne de $K_4(As)$ (± écart type) est:

 $K_4(As) = 3510(\pm 5210)$

et la valeur moyenne de log $K_4(As)$ (± écart type) est:

 $\log K_4(As) = 2.86(\pm 0.98)$

Tableau IV.6.	Constantes d'équilibre conditionnel	les	de sorp	tion	de	Cu,	Pb	et	As
	sur la matière organique réactive. expliqué à l'Annexe A.3.	Le	calcul	des	err	eurs	e	st	

K ₄ L mole ⁻¹	log K ₄	K4	log K.	v	1
		L mole ⁻¹	109 14	L mole ⁻¹	IOG K4
$1.12(\pm 0.18)\times 10^{2}$	2.05	4.96(±2.31)×10 ²	2.70	4.14(±0.93)x10 ²	2.62
5.51(±0.92)x10 ³	3.74	8.33(±5.54)x10 ⁴	4.92	1.08(±0.90)x10 ²	2.03
$1.23(\pm 0.41) \times 10^4$	4.09	6.91(±2.32)x10 ⁴	4.84	$1.26(\pm 1.20) \times 10^{3}$	3.10
4.80(±2.90)x10 ³	3.68	8.79(±5.68)x10 ³	3.94	1.46(±0.15)x10 ⁴	4.16
1.18(±0.54)x10 ⁵	5.07	1.02(±1.07)x10 ⁶	6.01	3.68(±0.17)x10 ¹	1.57
4.82(±0.53)x10 ⁵	5.68	2.68(±2.39)x10 ⁷	7.43	4.65(±1.24)x10 ³	3.67
	1.12(±0.18)×10 ² 5.51(±0.92)×10 ³ 1.23(±0.41)×10 ⁴ 4.80(±2.90)×10 ³ 1.18(±0.54)×10 ⁵ 4.82(±0.53)×10 ⁵	$1.12(\pm 0.18) \times 10^2$ 2.05 $5.51(\pm 0.92) \times 10^3$ 3.74 $1.23(\pm 0.41) \times 10^4$ 4.09 $4.80(\pm 2.90) \times 10^3$ 3.68 $1.18(\pm 0.54) \times 10^5$ 5.07 $4.82(\pm 0.53) \times 10^5$ 5.68	$1.12(\pm 0.18) \times 10^2$ 2.05 $4.96(\pm 2.31) \times 10^2$ $5.51(\pm 0.92) \times 10^3$ 3.74 $8.33(\pm 5.54) \times 10^4$ $1.23(\pm 0.41) \times 10^4$ 4.09 $6.91(\pm 2.32) \times 10^4$ $4.80(\pm 2.90) \times 10^3$ 3.68 $8.79(\pm 5.68) \times 10^3$ $1.18(\pm 0.54) \times 10^5$ 5.07 $1.02(\pm 1.07) \times 10^6$ $4.82(\pm 0.53) \times 10^5$ 5.68 $2.68(\pm 2.39) \times 10^7$	$1.12(\pm 0.18) \times 10^2$ 2.05 $4.96(\pm 2.31) \times 10^2$ 2.70 $5.51(\pm 0.92) \times 10^3$ 3.74 $8.33(\pm 5.54) \times 10^4$ 4.92 $1.23(\pm 0.41) \times 10^4$ 4.09 $6.91(\pm 2.32) \times 10^4$ 4.84 $4.80(\pm 2.90) \times 10^3$ 3.68 $8.79(\pm 5.68) \times 10^3$ 3.94 $1.18(\pm 0.54) \times 10^5$ 5.07 $1.02(\pm 1.07) \times 10^6$ 6.01 $4.82(\pm 0.53) \times 10^5$ 5.68 $2.68(\pm 2.39) \times 10^7$ 7.43	$1.12(\pm 0.18) \times 10^2$ 2.05 $4.96(\pm 2.31) \times 10^2$ 2.70 $4.14(\pm 0.93) \times 10^2$ $5.51(\pm 0.92) \times 10^3$ 3.74 $8.33(\pm 5.54) \times 10^4$ 4.92 $1.08(\pm 0.90) \times 10^2$ $1.23(\pm 0.41) \times 10^4$ 4.09 $6.91(\pm 2.32) \times 10^4$ 4.84 $1.26(\pm 1.20) \times 10^3$ $4.80(\pm 2.90) \times 10^3$ 3.68 $8.79(\pm 5.68) \times 10^3$ 3.94 $1.46(\pm 0.15) \times 10^4$ $1.18(\pm 0.54) \times 10^5$ 5.07 $1.02(\pm 1.07) \times 10^6$ 6.01 $3.68(\pm 0.17) \times 10^1$ $4.82(\pm 0.53) \times 10^5$ 5.68 $2.68(\pm 2.39) \times 10^7$ 7.43 $4.65(\pm 1.24) \times 10^3$



Figure 4.3. Constantes d'équilibre conditionnelles (n = 3) pour la sorption de Cu (A), Pb (B) et As (C) sur la Matière Organique Réactive en fonction du pH. Les barres d'erreurs sont pour $\log(K+\sigma)$ et $\log(K-\sigma)$; voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

4.5. Valeurs des constantes K₃ pour As, Cu et Pb.

Étant donné qu'on peut considérer que:

$$\{MO\}_{3}^{a} = \{MO\}_{3}^{b} = \{MO\}_{3}^{b}$$

 $\{Fe-ox\}_{3}^{a} = \{Fe-ox\}_{3}^{b} = \{Fe-ox\}_{3}^{b}$

d'après le mode opératoire suivi (voir la Figure 3.1), l'équation (2.34) du Tableau II.2 peut s'écrire:

$$K_{3} = \frac{\{Me\}_{3}^{b} - \{Me\}_{3}^{a}}{\{Fe-ox\}_{3}([Me]_{3}^{b} - [Me]_{3}^{a}])} \qquad \{Fe-ox\}_{3}$$
(4.5)
(Terme 1) (Terme 2)

Les résultats des calculs de K_3 obtenus pour As, Cu et Pb en utilisant l'équation (4.5) apparaissent au Tableau IV.7; les valeurs de K_3 obtenues sont également tracées à la figure 4.4 en fonction du pH. Les valeurs des variables utilisées pour le calcul sont données dans les Tableaux IV.1 à IV.4. Les valeurs de K_4 utilisées dans l'équation (4.5) sont celles apparaissant au Tableau IV.5 sauf pour K_4 (Pb) des lacs Tantaré, McFarlane et Memphrémagog; pour ces derniers cas, les valeurs de K_4 (Pb) ont été obtenues de l'équation de régression linéaire pour Pb (équation 4.2). On doit noter que la valeur de K_3 (Cu) obtenue pour le lac Silver est négative et qu'elle est entachée d'une très grande erreur. Ceci est probablement dû au fait que la sorption de Cu sur les oxyhydroxydes de fer est faible à pH 4.16. À cause des erreurs de mesure de K_4 , {MO}₃, [Me]₃^b, [Me]₃^a,

Tableau IV.7.	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu, Pb
	et As sur les oxyhydroxydes de fer. Le calcul des erreurs
	est expliqué à l'Annexe A.3.

Lac:	Cu		Pb		As		
	K ₃ L mole ⁻¹	log K ₃	K ₃ L mole ⁻¹	log K ₃	K ₃ L mole ⁻¹	log K ₃	
Silver	-49(±181)		5.77(±2.04)x10 ³	3.76	1.09(±0.06)x10 ⁵	5.04	
Tantaré	$1.30(\pm 0.48) \times 10^{5}$	5.12	2.74(±3.34)x10 ⁶	6.44	5.89(±0.27)x10 ³	3.77	
Brady	3.44(±2.80)x10 ⁴	4.54	2.31(±2.69)x10 ⁶	6.36	1.37(±0.42)x10 ⁵	5.14	
Saint-Joseph	9.44(±3.01)x10 ⁴	4.98	3.78(±1.97)x10 ⁵	5.58	2.45(±0.35)x104	4.39	
McFarlane	1.40(±0.70)x10 ⁶	6.15	6.03(±2.02)x10 ⁷	7.78	1.00(±0.13)x10 ⁵	5.00	
Memphrémagog	4.00(±10.9)x10 ⁵	5.60	2.24(±0.68)x10 ⁸	8.35	3.10(±1.85)x10 ⁴	4.49	



Figure 4.4. Constantes d'équilibre conditionnelles (n = 3) pour la sorption de Cu (A), Pb (B) et As (C) sur les Oxyhydroxydes de Fer en fonction du pH. Les barres d'erreurs sont pour $\log(K+\sigma)$ et $\log(K-\sigma)$; voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs.
${Me}_{3}^{a}$ et ${Me}_{3}^{b}$, le terme 2 dans l'équation (4.5) peut alors devenir plus grand que le terme 1, ce qui conduit à une valeur négative de K₃. On doit noter que les valeurs de K₃ obtenues pour Pb aux lacs Tantaré, Brady et Saint-Joseph doivent être rejetées parce que les valeurs de $[Me]_{3}^{b}$ et de $[Me]_{3}^{a}$ ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre (comparaison de deux moyennes par le test *t* de Student; p = 0.05) pour ces lacs, c'est ce qui explique les erreurs appréciables de K₃ pour Pb dans ces lacs. Les régressions linéaires obtenues pour log K₃(Cu) et log K₃(Pb) en fonction du pH sont:

$$log K_3(Cu) = 0.43(\pm 0.30)pH + 2.29(\pm 0.55)$$
(4.6)
(n = 5; r² = 0.40; p = <0.4)

$$log K_3(Pb) = 1.18(\pm 0.07)pH - 1.17(\pm 0.22)$$
(4.7)
(n = 3; r² = 0.996; p = <0.05)

Pour As, la pente de log K₃(As) vs pH n'est pas différente de zéro (test de distribution t de Student; p = 0.05). La valeur moyenne de K₃(As) (\pm écart type) est:

 $K_3(As) = 6.79(\pm 4.93)x10^4$

et la valeur moyenne de log $K_3(As)$ (± écart type) est:

 $\log K_3(As) = 4.64(\pm 0.53)$

4.6. Valeurs des constantes K₂ pour As, Cu et Pb.

Étant donné qu'on peut considérer que:

$$\{MO\}_{2}^{a} = \{MO\}_{2}^{b} = \{MO\}_{2}^{2}$$
$$\{Fe-ox\}_{2}^{a} = \{Fe-ox\}_{2}^{b} = \{Fe-ox\}_{2}^{2}$$
$$\{Mn-ox\}_{2}^{a} = \{Mn-ox\}_{2}^{b} = \{Mn-ox\}_{2}^{2}$$

d'après le mode opératoire suivi (voir Figure 3.1), l'équation (2.35) du Tableau II.2 peut s'écrire:

$$K_{2} = \frac{\{Me\}_{2}^{b} - \{Me\}_{2}^{a}}{\{Mn-ox\}_{2}([Me]_{2}^{b} - [Me]_{2}^{a}])} + \frac{K_{3}\{Fe-ox\}_{2}}{\{Mn-ox\}_{2}} + \frac{K_{4}\{MO\}_{2}}{\{Mn-ox\}_{2}}$$
(4.8)
(Terme 1) (Terme 2) (Terme 3)

Les résultats obtenus du calcul de K_2 pour Cu, Pb et As en utilisant l'équation (4.8) apparaissent au Tableau IV.8 ainsi qu'à la figure 4.5 où les valeurs de K_2 (Pb) obtenues sont tracées en fonction du pH. Les valeurs des variables utilisées pour le calcul sont données dans les Tableaux IV.1 à IV.4. Les valeurs de K_3 utilisées pour le calcul sont données au Tableau IV.7 sauf pour K_3 (Pb) des lacs Brady, Saint-Joseph et Tantaré dont les valeurs ont été calculées de la régression linéaire pour Pb (équation 4.7); les valeurs de K_4 utilisées sont données dans le Tableau IV.5, sauf pour K_4 (Pb) des lacs Memphrémagog et McFarlane, calculées avec l'équation de régression (4.2). Le calcul de K_2 n'a pas

Tableau IV.8.	Constantes d'équilibre conditionnelles de sorption de Cu, Pb
	et As sur les oxyhydroxydes de manganèse. Le calcul des
	erreurs est expliqué à l'Annexe A.3.

Cu		Pb		As	
K ₂ L mole ⁻¹	log K ₂	K ₂ L mole ⁻¹	log K ₂	K ₂ L mole ⁻¹	log K ₂
-9.05(±16.89)x10 ⁵		4.19(±11.29)x10 ⁷	7.62	-3.03(±1.10)x10 ⁶	
-7.43(±6.28)x10 ⁵		-9.74(±0.33)x10 ⁷		-2.00(±0.25)x10 ⁶	
5.00(±8.28)x10 ⁶	6.70	1.21(±0.54)x10 ⁹	9.08	8.11(±2.89)x10 ⁵	5.91
-2.09(±2.20)x10 ⁷		9.56(±7.97)x10°	9.98	1.31(±0.51)x10 ⁶	6.12
	$\frac{Cu}{K_2}$ L mole ⁻¹ -9.05(±16.89)x10 ⁵ -7.43(±6.28)x10 ⁵ 5.00(±8.28)x10 ⁶ -2.09(±2.20)x10 ⁷	$\begin{array}{c c} Cu \\ \hline K_2 & \log K_2 \\ L \text{ mole}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c cccc} Cu & Pb \\ \hline K_2 & \log K_2 \\ L \ mole^{-1} & & & \\ \hline & K_2 \\ L \ mole^{-1} & & & \\ \hline \hline & & & \\ \hline \hline & & & \\ \hline \hline & & & $	$\begin{array}{c cccc} Cu & Pb \\ \hline K_2 & \log K_2 \\ L \ mole^{-1} & & & \\ \hline K_2 & \log K_2 \\ L \ mole^{-1} & & & \\ \hline K_2 & \log K_2 \\ L \ mole^{-1} & & \\ \hline 0.05 (\pm 16.89) \times 10^5 & & \\ -7.43 (\pm 6.28) \times 10^5 & & \\ -9.74 (\pm 0.33) \times 10^7 & \\ \hline 5.00 (\pm 8.28) \times 10^6 & 6.70 & \\ 1.21 (\pm 0.54) \times 10^9 & 9.08 \\ -2.09 (\pm 2.20) \times 10^7 & & \\ 9.56 (\pm 7.97) \times 10^9 & 9.98 \end{array}$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $



Figure 4.5. Constantes d'équilibre conditionnelles (n = 3) pour la sorption de Cu (\triangle), Pb (\bigcirc) et As (\square) sur les Oxyhydroxydes de Manganèse en fonction du pH. La regression linéaire a été calculée pour Pb. Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs.

été effectué pour les lacs Silver et Tantaré puisque les oxyhydroxydes de manganèse ne se forment dans ces lacs acides.

On doit noter que des valeurs négatives ont été obtenues pour $K_2(Cu)$ des lacs Brady, Saint-Joseph et Memphrémagog, $K_2(Pb)$ du lac Saint-Joseph et $K_2(As)$ des lacs Brady et Saint-Joseph. Ceci est dû à une faible sorption des éléments traces sur les oxyhydroxydes de manganèse dans ces cas; à cause des erreurs de mesure sur les variables ({Fe-ox}₂, {Mn-ox}₂, {MO}₂) et les constantes (K_3 , K_4) apparaissant dans les termes 2 et 3, la somme de ces deux derniers termes peut devenir plus grande que le terme 1, ce qui conduit à des valeurs négatives de K_2 .

L'équation de régression linéaire obtenue pour log $K_2(Pb)$ en fonction du pH est:

$$log K_2(Pb) = 1.79(\pm 0.40)pH - 4.41(\pm 0.36)$$
(4.9)
(n = 3; r² = 0.95; p = <0.20)

La valeur moyenne de K₂(As) est:

$$K_2(As) = 1.06 \times 10^6$$

et la valeur moyenne de log K₂(As) est:

$$\log K_2(As) = 6.02$$

4.7 Valeurs des constantes K₁ pour As, Cu et Pb.

On peut considérer que:

$$\{MO\}_{1}^{a} = \{MO\}_{1}^{b} = \{MO\}_{1}$$
$$\{Fe\text{-}ox\}_{1}^{a} = \{Fe\text{-}ox\}_{1}^{b} = \{Fe\text{-}ox\}_{1}$$
$$\{Mn\text{-}ox\}_{1}^{a} = \{Mn\text{-}ox\}_{1}^{b} = \{Mn\text{-}ox\}_{1}$$
$$\{CO_{3}^{=}\}_{1}^{a} = \{CO_{3}^{=}\}_{1}^{b} = \{CO_{3}^{=}\}_{1}$$

d'après le mode opératoire suivi (voir Figure 3.1), et l'équation (2.36) du Tableau II.2 peut s'écrire:

$$K_{1} = \frac{\{Me\}_{1}^{b} - \{Me\}_{1}^{a}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}([Me]_{1}^{b} - [Me]_{1}^{a}])} + \frac{K_{2}\{Mn-ox\}_{1}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} + \frac{K_{3}\{Fe-ox\}_{1}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} + \frac{K_{4}\{MO\}_{1}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} + \frac{K_{4}\{MO\}_{1}} + \frac{K_{4}\{MO\}_{1}} + \frac{K_{4}\{MO\}_{1}} + \frac{K_{$$

Les résultats obtenus du calcul de K_1 pour Cu, Pb et As en utilisant l'équation (4.10) apparaissent au Tableau IV.9 ainsi qu'à la Figure 4.6. Les valeurs des variables utilisées pour le calcul avec l'équation (4.10) sont données dans les Tableaux IV.1 à IV.4. La valeur de $K_2(Cu)$ utilisée dans tous les cas a été celle du lac McFarlane puisque des valeurs négatives de $K_2(Cu)$ ont été obtenues pour les sédiments des lacs Brady, Saint-Joseph et Memphrémagog. Les valeurs de $K_2(Pb)$ utilisées sont celles apparaissant au Tableau IV.8 sauf

Tableau IV.9.	Constantes d'équ	ilibre conditi	onnelles de	sorption de	e Cu, Pb
	et As sur les ca	rbonates. Le	calcul des	erreurs est	expliqué
	à l'Annexe A.3.				

Lac:	Cu		Pb		As	
	K ₁ L mole ⁻¹	log K ₁	K ₁ L mole ⁻¹	log K ₁	K ₁ L mole ⁻¹	log K ₁
Brady	-1.06(±1.17)x10 ⁶		1.13(±2.26)x10 ⁸	8.05	-1.60(±0.77)x10 ⁶	
Saint-Joseph	-2.55(±0.52)x10 ⁶		-1.20(±0.43)x10 ⁷		-1.42(±0.20)x10 ⁶	
McFarlane	4.15(±6.28)x10 ⁷	7.62 1.54(±2.95)x10 ⁹ 9.19 -1.47(±1.18)x		-1.47(±1.18)x10 ⁶		
Memphrémagog	-1.02(±6.21)x10 ⁶		2.63(±28.66)x10 ⁸	8.42	-2.60(±1.14)x10 ⁵	



pH

Figure 4.6. Constantes d'équilibre conditionnelles (n = 3) pour la sorption de Cu (\blacktriangle) et Pb (\blacklozenge) sur les carbonates en fonction du pH. Les barres d'erreurs sont pour log (K+ σ) (log (K- σ) n'est pas possible puisque la valeur de (K- σ) est négative); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs.

pour $K_2(Pb)$ du lac Saint-Joseph où la valeur a été obtenue de l'équation de régression linéaire pour Pb (équation 4.9). La valeur de $K_2(As)$ utilisée dans tous les cas a été la moyenne des valeurs apparaissant au Tableau IV.8 pour les lacs McFarlane et Memphrémagog étant donné que des valeurs négatives de $K_2(As)$ ont été obtenues pour les lacs Brady et Saint-Joseph.

On doit noter que des valeurs négatives ont été obtenues pour $K_1(Cu)$, $K_1(Pb)$ et $K_1(As)$ dû très probablement à une faible sorption des métaux sur les carbonates; l'incertitude sur les mesures des variables ({Mn-ox}₁, {CO₃⁻⁻}₁, {Fe-ox}₁, {MO}₁) et des constantes (K_2 , K_3 , K_4) apparaissant dans les termes 2, 3 et 4 de l'équation (4.10) peut faire que la somme de ces trois derniers termes peut devenir plus grande que le terme 1. La propagation des erreurs mène à une grande erreur sur K_1 comme on peut le voir au Tableau IV.9, même pour les valeurs positives de K_1 . On notera que les valeurs de [Me]₁^b et de [Me]₁^a ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre (comparaison de deux moyennes par le test *t* de Student; p = 0.05) pour les lacs McFarlane (Cu et Pb) et Brady (Pb), ce qui suggère que les valeurs de K_1 obtenues dans ces cas ont peu de sens physique. De même, l'erreur associée à K_1 (Pb) pour le lac Memphrémagog est très grande.

CHAPITRE 5

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans ce chapitre on compare d'abord les valeurs des constantes de sorption conditionnelles obtenues dans cette étude avec des valeurs de la littérature obtenues par d'autres méthodes pour des substrats naturels ou pour des phases synthétisées au laboratoire. On utilise ensuite les valeurs des constantes déterminées et les concentrations respectives des composants (Luoma et Davis, 1993) pour prédire la répartition de As, Cu, et Pb entre les différents composants d'un sédiment typique (Luoma et Davis, 1983; Oakley *et al.*, 1981).

5.1 Comparaison des valeurs des constantes de sorption avec celles de la littérature.

La comparaison des valeurs des constantes conditionnelles de sorption obtenues dans ce travail avec les données d'adsorption présentées dans la littérature peut se faire de plusieurs façons: Méthode 1. Si une version du modèle de complexation de surface (version couche diffuse; version triple couche) peut être utilisée, on calcule alors les constantes conditionnelles prédites par ce modèle pour nos conditions expérimentales et on les compare avec celles obtenues dans ce travail. Pour pouvoir utiliser une version du modèle de complexation de surface, il faut posséder les valeurs des constantes intrinsèques d'acidité du composant, les constantes intrinsèques d'adsorption de l'élément trace sur ce composant pour cette version du modèle, ainsi que les valeurs de surface spécifique et de densité de sites du composant.

Méthode 2. Certaines publications présentent des courbes de % d'adsorption de l'élément trace en fonction du pH pour une concentration totale de l'élément trace et pour une concentration d'adsorbant. Il s'agit d'exprimer ces résultats de la littérature sous la forme de constantes d'adsorption conditionnelles pour pouvoir les comparer avec les nôtres. Les concentrations de l'élément trace en solution et adsorbé sont estimées des courbes d'adsorption et de la concentration totale de M ajouté au milieu réactionnel. On calcule la concentration de M²⁺ en tenant compte des ligands inorganiques dissous mentionnés. Cette valeur de M²⁺ est utilisée, avec la concentration du composant et celle du métal adsorbé, dans les équations (2.15) à (2.18) pour calculer des valeurs de constantes conditionnelles. D'un point de vue théorique, cette

méthode est inférieure à la précédente, puisque les constantes conditionnelles de la littérature ne sont pas obtenues pour les conditions exactes (force ionique, concentration d'adsorbant et de métal) de nos expériences.

Méthode 3. Dans certains cas, les constantes conditionnelles obtenues dans ce travail peuvent être comparées avec celles obtenues par d'autres moyens, notamment par des mesures *in situ*. Encore ici, d'un point de vue théorique, cette méthode est inférieure à la première parce que les constantes conditionnelles de la littérature ne sont pas obtenues pour exactement les mêmes conditions expérimentales que celles de ce travail. Un point positif est cependant qu'elles ont été obtenues dans les deux cas pour des composants naturels des sédiments.

5.1.1 Sorption sur la matière organique.

À notre connaissance, il n'existe pas d'études nous permettant de calculer des constantes conditionnelles d'adsorption sur l'ensemble de la matière organique des sédiments. Aussi, nous nous limitons à comparer les constantes obtenues dans ce travail pour la matière organique réactive avec celles obtenues dans d'autres études pour la matière humique solide (AH).

As. À notre connaissance, la seule étude sur l'adsorption de As(V) par la matière humique est celle de Thanabalasingam et Pickering (1986). L'étude a porté sur des acides humiques commerciaux. À partir des résultats de ces auteurs, on peut estimer une valeur de K₄ entre 3 et 6x10⁷ litres mole⁻¹ à pH 5.5 si on fait l'hypothèse que la matière humique contient 56% de C (Buffle, 1988). Cette valeur est nettement plus élevée que celles que nous trouvons (entre 10^{1.6} et 10^{4.2} litres mole⁻¹; voir Tableau IV.6). Une si grande différence est difficile à expliquer, même si les résultats de Thanabalasingam et Pickering montrent des évidences de réaction de As(V) avec des impuretés dans leurs acides humiques.

Cu. Oakley *et al.* (1981) ont déterminé l'adsorption de Cu sur un acide humique commercial dans l'eau de mer (salinité = 32%; pH 8.0). En utilisant une équation semblable à l'équation (2.18) où [Cu²⁺] était remplacée par la concentration totale de Cu dissous ([Cu_T]), ils ont trouvé une valeur de constante conditionnelle de $10^{2.56}$ litre g⁻¹ d'acide humique. Si on utilise un rapport [Cu²⁺]/[Cu_T] = $10^{-1.5}$ pour l'eau de mer (Stumm et Morgan, 1980) et le rapport C/matière humique de 0.56 (Buffle, 1988), on calcule une valeur de K₄ = $10^{5.39}$ L mole⁻¹ C. Cette valeur est très semblable à celles trouvées dans ce travail pour les lacs de pH élevé (Figure 5.1 A; lacs McFarlane et Memphrémagog). Wang et Stumm (1987) ont étudié l'adsorption de Cu sur des acides humiques extraits de sédiment lacustres; la concentration de Cu était déterminée par polarographie (DPP). Pour leur part, Kerndorff et Schnitzer (1980) ont étudié l'adsorption de ce métal sur des acides humiques extraits de sols. Les résultats de ces deux



Figure 5.1. Constantes d'équilibre conditionnelles K_4 pour Cu (A) et Pb (B). •:nos valeurs;0:valeur calculée de Oakley et al. (1981). Courbes 1 et 3 sont obtenues des données de Wang et Stumm (1987) et les courbes 2 et 4, des données de Kendorff et Schnitzer (1980). Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

groupes, exprimés en terme de constantes conditionnelles (selon la méthode 2 décrite ci-dessus), sont montrés à la Figure 5.1A. Nos valeurs de K_4 pour les lacs de bas pH sont comprises entre celles obtenues en laboratoire par ces deux groupes.

Pb. L'adsorption de Pb a été étudiée concurremment à celle de Cu par Wang et Stumm (1987) et Kerndorff et Schnitzer (1980); ils ont utilisé les mêmes techniques et les mêmes acides humiques que dans le cas de Cu. Leurs résultats, exprimés en terme de constantes conditionnelles (selon la méthode 2 décrite cidessus) apparaissent à la Figure 5.1B. Notre valeur de K₄ pour le lac Silver est comprise entre les leurs. Pour celle du lac Tantaré, on ne peut vraiment se prononcer, parce que notre valeurs de K₄ n'a pas vraiment de signification, les valeurs de $[Pb]_4^a$ et $[Pb]_4^b$ n'étant pas significativement différentes l'une de l'autre (voir section 4.4).

On doit noter que les valeurs de K_4 que nous avons obtenues ont un certain caractère opérationnel. En effet, l'extraction avec $NH_2OH.HCl \ge 96^{\circ}C$ (voir la section 3.3.1.3) n'enlève probablement pas tous les oxyhydroxydes de fer. Fortin *et al.* (1992) ont en effet montré que cette extraction dissout des oxyhydroxydes de fer synthétiques comme la ferrihydrite et la lépidocrocite, mais peu la goethite. Une partie de la sorption attribuée à la matière organique dans ce travail peut donc être due à des oxyhydroxydes de fer plus cristallins ou plus résistants, comme la goethite.

La comparaison entre nos valeurs de K₄ et celles obtenues de la littérature ne doit être considérée qu'à titre indicatif, pour donner un ordre de grandeur de référence. En effet, plusieurs études ont montré que les constantes conditionnelles de complexation de la matière humique avec les métaux traces dépendent de plusieurs variables, dont la force ionique, le rapport des concentrations AH:Me, la présence de métaux qui peuvent compétitionner, etc. (Buffle, 1988). Dans les études de Wang et Stumm (1987) et de Kerndorff et Schnitzer (1980), les rapports molaires carbone organique:M (M=Cu ou Pb) étaient respectivement de 1.78×10^2 et 2.34×10^3 ; dans notre étude, ils ont varié entre 2×10^2 et 2.8×10^3 pour Cu et entre 3×10^3 et 4.7×10^4 pour Pb.

5.1.2 Sorption sur les oxyhydroxydes de Fe.

Les donnés concernant l'adsorption ou la sorption d'éléments traces sont beaucoup plus nombreuses pour les oxyhydroxydes de fer que pour la matière organique. Plusieurs expériences d'adsorption d'éléments traces sur des oxyhydroxydes de fer ont en effet été effectuées en laboratoire. L'ensemble des résultats d'adsorption en laboratoire sur les oxyhydroxydes de fer amorphe ont été interprétés récemment selon la version couche diffuse du modèle de complexation de surface et des tables des meilleurs valeurs ("best estimates") des constantes d'acidité et d'adsorption intrinsèques en ont été tirées (Dzombak et Morel, 1990). Ces auteurs ont montré que ces "meilleures valeurs" des constantes intrinsèques permettaient d'expliquer adéquatement les résultats d'adsorption de plusieurs éléments traces sur les oxyhydroxydes de fer amorphe préparés en laboratoire. Nous utilisons ci-dessous ces valeurs de constantes intrinsèques, ainsi que les valeurs choisies par Dzombak et Morel (1990) pour la densité de sites (0.005 mole/mole de Fe) et la surface spécifique (600 m^2/g) des oxyhydroxydes de fer amorphe, pour calculer des constantes conditionnelles d'adsorption de Cu et Pb s'appliquant à nos conditions expérimentales (méthode 1 ci-dessus). Les informations concernant l'utilisation du modèle sont données au Tableau V.1. Cette méthode n'est cependant pas utilisée pour As, parce que les "meilleures valeurs" des constantes intrinsèques d'adsorption suggérées par Dzombak et Morel (1990) ne semblent pas adéquates pour As, c'est-à-dire qu'elles n'expliquent bien aucun des résultats obtenus en laboratoire pour l'adsorption de As(V) sur les oxyhydroxydes de Fe amorphes (Dzombak et Morel, 1990). Ce problème est dû au fait qu'il y a eu que deux études de l'adsorption de As(V) sur la ferrihydrite (Leckie et al., 1980; Pierce et Moore, 1982) et que les deux présentent des résultats assez différents.

Tableau V.1.Informations concernant l'utilisation de la version
couche diffuse du modèle de complexation de sur-
face. Ces informations sont tirées de Dzombak et
Morel (1990).

Réactions:	K ^{int}
$= \text{FeOH}_2^+ \rightleftharpoons = \text{FeOH} + \text{H}^+$	10 ^{-7.29}
$= FeOH \rightleftharpoons = FeO^{-} + H^{+}$	10 ^{-8.93}
$\equiv FeOH + Cu^{2+} \rightleftharpoons \equiv FeOCu^{+} + H^{+}$	10 ^{2.89}
$\equiv FeOH + Pb^{2+} \rightleftharpoons \equiv FeOPb^+ + H^+$	10 ^{4.65}
Surface spécifique: 600 m ² /g	
Densité de sites: 0.005 mole/mole Fe	

Par ailleurs, des constantes conditionnelles de sorption de As, Cu et Pb sur des oxyhydroxydes de fer naturels ont été déterminées par quelques chercheurs avec l'équation (2.17) en utilisant des mesures in situ (Belzile et Tessier, 1990; De Vitre et al., 1991; Johnson, 1984; Tessier, 1992). Dans l'étude de Johnson (1984; 1986), des particules en suspension dans les eaux de rejet d'une mine, et dans la rivière Carnon (Angleterre) contaminée par les eaux de la mine, étaient collectées par filtration et extraites par HCl pour dissoudre les oxyhydroxydes de fer et les éléments traces (As et Cu) associés; ces particules étaient très riches en fer. La mesure des concentrations de Fe, As et Cu dans les extraits correspondaient à $\{Fe-ox\}$ et $\{Fe-OM\}$ dans l'équation (2.17). La valeur de [Me] était obtenue de la mesure de la concentration totale de l'élément trace dissous (après filtration) suivie du calcul de sa spéciation en tenant compte des ligands inorganiques dissous. Dans les études de Belzile et Tessier (1990) et de Tessier (1992), des échantillons de sédiments oxiques et d'eau surnageante (obtenus par dialyse *in situ*) ont été prélevés dans une série de lacs de pH et de contamination variés en As, Cu et Pb. Les valeurs de {Fe-ox} et {Fe-OM} ont été obtenues par extraction des sédiments oxiques avec NH₂OH.HCl et dosage de Fe, As, Cu et Pb dans les extraits; celle de [Me], par dosage des concentrations totales d'éléments traces dans les échantillons d'eau surnageante suivi d'un calcul de spéciation en tenant compte des concentrations de ligands inorganiques

dissous. Une approche semblable a été utilisée dans le travail de De Vitre *et al.* (1991) portant sur l'arsenic, sauf que le rapport {Fe-OM}/{Fe-ox} a été obtenu par dissolution des oxyhydroxydes de fer diagénétiques recueillis sur des collecteurs en Teflon et dosage de Fe et As dans la solution obtenue.

As. La Figure 5.2 montre la comparaison des constantes K_3 obtenues dans ce travail pour la sorption de As sur les oxyhydroxydes de fer avec celles obtenues par Johnson (1984), Belzile et Tessier (1990) et De Vitre *et al.* (1991). On a alors fait l'hypothèse que l'arsenic dissous et celui associé aux oxyhydroxydes de Fe était As(V). La Figure 5.2 montre que nos valeurs de K_3 sont semblables à celles obtenues dans les autres études. Le fait qu'on trouve que la pente n'est pas significativement différente de zéro est aussi consistante avec les résultats des autres études. Notons que cette dernière observation suggère que l'espèce sorbée est = FeOAsO₃H⁻ (Belzile et Tessier, 1990).

Cu. Nos valeurs de constantes conditionnelles K₃ pour le cuivre sont comparées à la Figure 5.3A avec celles calculées à l'aide de la version couche diffuse du modèle de complexation de surface. Pour ce calcul, on a utilisé les données du Tableau V.1 tirées de Dzombak et Morel (1990), ainsi que nos valeurs de [Me] données dans le Tableau IV.2, celles de {Fe-ox}₃ données dans le Tableau IV.1, ainsi que les caractéristiques de l'eau des lacs données au



Figure 5.2. Constantes d'équilibre conditionnelles K_3 pour As. \bullet :nos valeurs; \bullet :valeurs de Johnson (1984); **x**: valeurs de Belzile et al. (1990); \bullet : valeurs de De Vitre et al. (1991). Pour plus de clarté, étant donné le grand nombre de points, la comparaison est effectuée sur deux figures. Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.



Figure 5.3. Constantes d'équilibre conditionnelles K_3 pour Cu (A) et Pb (B).•:nos valeurs; Δ eto:valeurs calculées avec la version couche diffuse du modèle de complexation de surface pour les ajouts a (Δ) et b (σ). Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

Tableau III.1. Les valeurs calculées avec le modèle de complexation de surface sont en général semblables à celles que nous avons mesurées. Nos valeurs de K_3 sont également comparées à la Figure 5.4 avec celles obtenues par Johnson (Figure 5.4A) pour les eaux influencées par des rejets miniers et avec celles obtenues par Tessier (1992) pour plusieurs lacs canadiens (Figure 5.4B). De nouveau, nos valeurs de K_3 sont semblables à celles obtenues par ces auteurs.

Pb. La Figure 5.3B compare nos valeurs de K₃ avec celles calculées avec la version couche diffuse du modèle de complexation de surface. Les données nécessaires au calcul sont les mêmes que pour Cu sauf pour les valeurs de [Me] qui ont été ici obtenues du Tableau IV.3. Comme pour Cu, les valeurs de K₃ calculées avec le modèle de complexation de surface sont semblables à celles que nous avons mesurées. Nos valeurs de K₃ sont aussi comparées à la Figure 5.5 avec celles obtenues par Tessier (1992) pour quelques lacs. Ces dernières valeurs sont semblables à celles que nous obtenons.

Le fait que les constantes conditionnelles calculées pour Cu et Pb avec le modèle de complexation de surface soient semblables aux valeurs de K₃ que nous avons mesurées s'avère un résultat très intéressant. Rappelons que nous avons utilisé pour le calcul des données (surface spécifique, concentration de sites, constantes de complexation de surface intrinsèques) obtenues en laboratoire pour



Figure 5.4. Constantes d'équilibre conditionnelles K_3 pour Cu. \bullet :nos valeurs; \bullet : valeurs de Johnson (1986); \blacktriangle : valeurs de Tessier (1992). Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.



Figure 5.5. Constantes d'équilibre conditionnelles K_3 pour Pb. \blacktriangle :nos valeurs; \blacktriangle :valeurs de Tessier (1992). Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

l'adsorption sur de la ferrihydrite synthétique. Ceci suggère que les résultats d'adsorption en laboratoire de Cu et Pb sur les oxyhydroxydes de fer amorphes peuvent être raisonnablement utilisés pour calculer la sorption de ces métaux sur les oxyhydroxydes de fer naturels. Ce point mérite sûrement d'être vérifié de facon plus approfondie. S'il y a confirmation, ceci voudrait dire qu'on pourrait faire appel à toute la puissance de prédiction du modèle de complexation de surface pour prédire la sorption de ces deux métaux sur les oxyhydroxydes de fer naturels plutôt que d'utiliser des constantes globales conditionnelles qui ne s'appliquent que pour certaines conditions environnementales pas trop différentes de celles pour lesquelles les constantes conditionnelles ont été déterminées. Le caractère conditionnel de nos valeurs de K₃ explique probablement en partie le fait que les valeurs de K₃ montrent une assez grande variabilité autour de la relation log K₃ vs pH. Parmi les variables dans nos expériences, il semble que les concentrations de Cu et de Fe ont beaucoup d'influence sur les valeurs de K₃ obtenues. Par exemple, si on garde [Fe-ox]₃ constante a 10^{-3.82} (valeur utilisée pour le lac Saint-Joseph; voir Tableau IV.1) et qu'on varie [Cu²⁺] entre 10^{-8.52} et $10^{-7.22}$ (ce qui mene à des rapports $[Cu^{2+}]/{Fe-ox}$ représentatifs de ceux utilisés au cours des expériences) on calcule avec le modèle de complexation de surface des valeurs de K₃ à pH 7 respectivement de 10^{-6.00} et 10^{-4.89} L mole⁻¹. La force ionique (I), par contre, a un effet moindre; ainsi, on calcule que K₃ à pH 7 varie

entre 10^{-6.08} et 10^{-5.87} L mole⁻¹ pour des variations de I entre 0.18 mM et 3.8 mM comme celles qu'on avait au cours des expériences (Tableau III.1).

Un autre facteur qui pourrait expliquer la variabilité des relations log K₃ vs pH est la complexation en solution dont on ne tient pas compte et qui est probablement non négligeable et variable d'un lac à l'autre pour nos expériences. Le fait de ne pas tenir compte des intéractions entre Cu et Pb et la matière organique nous amène à surestimer Cu²⁺ et Pb²⁺ et donc à sous-estimer les valeurs de K₃. On peut s'attendre à que cet effet soit plus important aux valeurs de pH élevées.

Les valeurs de K_3 que nous obtenons ont aussi un certain caractère opérationnel. En effet, l'extraction avec NH₂OH.HCl à la température de la pièce n'enlève probablement pas tous les oxyhydroxydes de Mn. Une partie de la sorption attribuée aux oxyhydroxydes de Fe pourrait donc être due à des oxyhydroxydes de Mn. Ceci ne serait cependant un problème que pour les lacs de pH > 6 pour lesquels les oxyhydroxydes de Mn peuvent se former.

5.1.3 Sorption sur les oxyhydroxydes de Mn.

Les études d'adsorption d'éléments traces sur les oxyhydroxydes de Mn sont beaucoup moins nombreuses que celles sur les oxyhydroxydes de fer. À notre connaissance, il n'en existe pas pour As(V). En ce qui concerne les deux métaux traces, il existe quelques études. Fu et al. (1991) ont étudié en laboratoire l'adsorption de Cu sur la vernadite peu cristalline (δ -MnO₂; surface spécifique de 290 m² g⁻¹); ils présentent une courbe de % adsorption vs pH et ils ont aussi interprété leurs résultats selon la version triple couche du modèle de Leurs travaux fournissent donc les valeurs des complexation de surface. constantes intrinsèques d'acidité et d'adsorption, ainsi que celles de surface spécifique, de densité de sites et de capacitance C₁ et C₂ (inner et outer layers), nécessaires pour les calculs avec cette version du modèle de complexation de surface. Catts et Langmuir (1986) ont étudié l'adsorption de Cu et Pb sur la vernadite peu cristalline (surface spécifique de 296 m² g⁻¹); ils ont aussi interprété leurs résultats selon la version triple couche du modèle de complexation de surface et ils fournissent les valeurs des paramètres nécessaires pour l'utilisation du modèle. McKenzie (1980) a étudié l'adsorption de Cu et Pb sur plusieurs oxyhydroxydes de Mn synthétiques. Rao Gadde et Laitinen (1974) ont étudié l'adsorption de Pb sur des oxyhydroxydes de Mn amorphes en diffraction-X. Oakley et al. (1981) ont déterminé une valeur de constante de sorption conditionnelle de Cu sur des oxyhydroxydes de Mn amorphes dans l'eau de mer à pH 8.00. Davies-Colley et al. (1984) ont obtenu des constantes conditionnelles de sorption de Cu dans l'eau de mer (5%), pour des pH entre 6.5 et 8, sur des oxyhydroxydes de Mn peu cristallins (mentionnées par les auteurs comme étant de la birnessite; amorphe en diffraction-X; pas de forme définie en microscopie électronique) de surface spécifique de 250 m² g⁻¹.

Cu. Les valeurs que nous avons obtenues pour les constantes conditionnelles K₂ pour Cu sont comparées à la figure 5.6A avec celles calculées à l'aide de la version triple couche du modèle de complexation de surface. Pour ce calcul, on a utilisé les données du Tableau V.2 concernant la version triple couche du modèle de complexation de surface, nos valeurs de {Mn-ox}2 données dans le Tableau IV.1, les valeurs de [Cu²⁺] données dans le Tableau IV.2, et les caractéristiques de l'eau des lacs données au Tableau III.1. Nous n'avons pu simuler les courbes de pourcentage d'adsorption de Cu en fonction du pH présentés dans Fu et al. (1991) à l'aide de la version triple couche du modèle de complexation de surface et des paramètres d'adsorption fournis dans ce travail. Il semble donc y avoir une erreur dans un des paramètres qu'il nous a été impossible pour le moment d'identifier. Nous avons donc conservé les valeurs de densité de sites, de surface spécifique, de capacitance et de constantes d'acidité intrinsèque (K_{a2}^{int}) fournies par ces auteurs parce qu'elles nous semblaient plausibles et nous avons ajusté les meilleurs valeurs de constantes intrinsèques de formation de = MnOCu⁺ et = MnOCuOH (voir Tableau V.2) à leur courbe de pourcentage d'adsorption de Cu en fonction du pH. Les deux



Figure 5.6. Constantes d'équilibre conditionnelles K_2 pour Cu (A) et Pb (B). • :nos valeurs; Δ et \mathbf{n} :valeurs calculées avec la version triple couche du modèle de complexation de surface respectivement pour les ajouts a (Δ) et b (\mathbf{n}). Δ :valeur calculée à partir des données de Oakley et al. (1981); + :valeurs calculées de Davies-Colley et al. (1981); les courbes 1 et 3 sont obtenues de McKenzie (1980) et la courbe 2 de Rao Gadde et Laitinen (1974). Les barres d'erreurs sont pour log(K+ σ) et log(K- σ); voir l'Annexe A.3 pour le calcul des erreurs sur K.

Tableau V.2. Informations concernant l'utilisation de la versiontriple couche du modèle de complexation de surface.

Réactions: K ^{int}	
$= MnOH \iff = MnO^{-} + H^{+}$	10 ^{-5.34}
$=$ MnOH + Na ⁺ \rightleftharpoons $=$ MnONa + H ⁺	10 ^{-3.97}
$\equiv MnOH + Cu^{2+} \rightleftharpoons \equiv MnOCu^{+} + H^{+}$	10 ^{-0.18}
$= MnOH + Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons = MnOCuOH + 2H^+$	10 ^{-7.41}
$\equiv MnOH + Pb^{2+} \rightleftharpoons \equiv MnOPb^{+} + H^{+}$	10 ^{3.50}
$= MnOH + Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons = MnOPbOH + 2H^+$	10 ^{-7.50}
Surface spécifique: 290 m ² /g	
Densité de sites: 8.1 site nm ⁻²	
$C_1 = 240 \ \mu F \ cm^{-2}$	
$C_2 = 20 \ \mu F \ cm^{-2}$	

valeurs (une pour chaque ajout) de K2 calculées avec le modèle de complexation de surface pour le lac McFarlane sont très semblables à celles que nous avons mesurée. Pour les autres lacs, nous avons malheureusement obtenu des valeurs négatives de K₂ (voir la section 4.6). Oakley et al. (1981) ont déterminé une valeur de $K_D = 10^{-3.87}$ L g⁻¹, cette constante étant exprimée de la façon suivante: $K_D = [Cu-Mn]/[Cu_T] \{S_T\}$, où [Cu-Mn] est la concentration de Cu associée aux oxyhydroxydes de Mn en mole L^{-1} , [Cu_T] est la concentration totale de Cu dissous en mole L⁻¹ et $\{S_T\}$ est la concentration des oxyhydroxydes de Mn en g L⁻¹. Si on utilise un poids moléculaire de 87 g mole⁻¹ pour les oxyhydroxydes de Mn et le rapport $[Cu^{2+}]/[Cu_T] = 10^{-1.5}$ dans l'eau de mer à pH 8.00 (Stumm et Morgan, 1980), on calcule que le K_D de Oakley *et al.* correspond à une valeur de $K_2 =$ 10^{7.31}. Cette valeur est très semblable à celle qu'on observe pour le lac McFarlane (voir Figure 5.6A). Les travaux de Davies-Colley et al. (1984) fournissent des valeurs de K_D exprimées de la même façon que celle de Oakley et al. (1981). En utilisant un poids moléculaire de 87 g mole⁻¹ et en calculant le rapport [Cu²⁺]/[Cu_T] en fonction du pH pour leur milieu (en tenant compte des ligands inorganiques), on a calculé les valeurs de K2 correspondantes. La Figure 5.6A montre que ces valeurs sont très semblables à celles que nous avons déterminées dans ce travail pour le lac McFarlane et à celles que nous avons calculées avec le modèle de complexation de surface pour nos lacs. Les valeurs

de K₂ calculées avec les données de McKenzie (résultats obtenus avec une birnessite présentant une faible surface spécifique de 98 m² g⁻¹) semblent cependant inférieures aux autres valeurs, si on peut extrapoler la courbe à bas pH à des valeurs de pH plus élevées.

Pb. À la Figure 5.6B, on compare les valeurs de K_2 que nous avons mesurées pour Pb avec celles calculées avec la version triple couche du modèle de complexation de surface. Les données nécessaires pour le calcul sont données dans les Tableaux V.2, IV.1, IV.3 et III.1. Comme pour le cas de Cu, les valeurs des constantes intrinsèques de formation de = MnOPb⁺ et = MnOPbOH ont été obtenues par ajustement des données expérimentales d'adsorption de Pb en fonction du pH de Catts et Langmuir (1986). Les valeurs des constantes conditionnelles K₂ calculées avec le modèle de complexation de surface sont très semblables à celles que nous avons mesurées pour les lacs Brady, McFarlane et Memphrémagog. Par ailleurs, les valeurs de K2 calculées avec les données de Rao Gadde et Laitinen (1974) et avec celles de McKenzie (1980) semblent plus faibles que celles que nous avons observées. Les résultats de Rao Gadde et Laitinen (1974), obtenus avec des oxyhydroxydes de Mn amorphes montrent une plus grande adsorption de Pb que ceux de McKenzie (1980) obtenus avec un composé plus cristallin comme la birnessite.

Les constantes conditionnelles calculées pour Cu et Pb avec le modèle de complexation de surface sont semblables aux valeurs de K₂ que nous avons mesurées, ce qui suggère que les résultats d'adsorption de Cu et Pb sur des oxyhydroxydes de Mn peu cristallins peuvent être raisonnablement utilisés pour estimer la sorption de ces métaux sur les oxyhydroxydes de Mn naturels. Ce point mérite une étude plus approfondie. Il existe relativement peu d'études d'adsorption de métaux sur les oxyhydroxydes de Mn, comparativement à celles pour les oxyhydroxydes de Fe. De plus, l'adsorption sur les oxyhydroxydes de Mn est généralement étudiée en laboratoire à bas pH (typiquement à des pH < 5) parce que ces solides présentent une forte affinité pour adsorber les métaux traces (on observe près de 100% d'adsorption à des faibles valeurs de pH pour Cu et surtout Pb). Par contre, nos mesures de constantes apparentes ne sont obtenues que pour des lacs de pH élevé, puisque les oxyhydroxydes de Mn ne sont pas formés dans les sédiments de lacs de pH < 6 (colonne d'eau). Il existe actuellement un besoin d'étudier systématiquement en laboratoire l'adsorption d'éléments traces sur les oxyhydroxydes de Mn et d'interpréter ces résultats selon la théorie de complexation de surface, comme fut le cas pour les oxyhydroxydes de fer. Certaines de ces études devraient se dérouler dans des conditions (pH, concentrations de métal ajouté et concentrations d'oxyhydroxydes) ressemblant à celles rencontrées en milieu naturel.

Les valeurs de K₂ obtenues dans ce travail pour la sorption de As, Pb et Cu sur les oxyhydroxydes de Mn sont parfois négatives, probablement parce que les sédiments utilisés ne comprennent pas suffisamment d'oxyhydroxydes de Mn. Ceci mène à une faible contribution relative des oxyhydroxydes de Mn à la sorption des éléments traces. L'incertitude associée au calcul des termes 2 et 3 dans l'équation (4.8) peut alors mener à des valeurs négatives. Ce point est supporté par le fait qu'on retrouve dans tous les cas des valeurs positives de K₂ pour le lac McFarlane qui est celui qui présente les concentrations d'oxyhydroxydes de Mn les plus élevées (voir Tableau IV.1). L'utilisation de sédiments riches en Mn (où la sorption des éléments traces serait dominée par les oxyhydroxydes de Mn serait souhaitable pour obtenir des constantes plus fiables; ceci aurait pour effet de diminuer l'importance relative des termes 2 et 3 dans l'équation (4.8).

Les constantes K₂ obtenues ont aussi un certain caractère opérationel. En effet, la dissolution des oxyhydroxydes de Mn par l'hydroxylamine à température de la pièce (section 3.3.1.2) est incomplète puisqu'on extrait une partie du Mn réductible dans l'étape suivante (section 3.3.1.3; Tessier *et al.*, 1989). De plus, l'hydroxylamine à température de la pièce enlève une partie des oxyhydroxydes de Fe labiles (Tessier *et al.*, 1989). Une partie de la sorption attribuée aux oxyhydroxydes de Mn peut donc être due à des oxyhydroxydes de Fe.

L'utilisation de sédiments plus riches en oxyhydroxydes de Mn réduirait l'importance de cet artéfact.

5.1.4 Sorption sur les carbonates.

9

Les valeurs de K₁ obtenues pour la sorption de As, Cu et Pb sur les carbonates sont dans presque tous les cas négatives ou sans signification physique (parce que les valeurs de $[Me]_1^b$ et $[Me]_1^a$ ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre); la seule exception est la valeur de K1 pour la sorption de Pb dans les sédiments du lac Memphrémagog. Même dans ce dernier cas, la valeur de la constante est entachée d'une si grande erreur qu'elle devient à tout fin pratique inutilisable. La grande erreur associée en général à la détermination de K₁ vient du grand nombre de termes impliqués dans son calcul, ce qui amène une propagation des erreurs importante (Tableau A.3.1). L'importance des carbonates pour sorber les métaux traces étudiés est probablement faible, comparativement à celle d'autres composants des sédiments, tel que suggéré dans d'autres études (Luoma et Bryan, 1981; Sigg, 1987). Une mesure acceptable de leur constante de sorption selon l'approche que nous avons utilisée dans ce travail ne pourrait se faire que pour des sédiments riches en carbonates, c'est-à-dire où les carbonates seraient des constituents majeurs. Les sédiments que nous avons utilisés dans cette étude étaient trop pauvres en carbonates pour nous permettre d'obtenir des valeurs acceptables de K1.
5.2. Distribution de As, Cu et Pb entre les différents composants des sédiments lacustres oxydés.

Après avoir comparé les constantes de sorption conditionnelles que nous avons déterminées avec celles de la littérature, on utilise ces informations pour modéliser la répartition de As, Cu et Pb entre différents composants des sédiments lacustres oxiques. Le modèle que nous proposons suppose que ces éléments traces peuvent être sorbés à la matière organique, ainsi qu'aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. On néglige ici l'association des éléments traces avec des carbonates. La concentration totale de l'élément trace sorbé $\{Me_T\}$ s'écrit:

$${Me_{\rm T}} = {Mn-OMe} + {Fe-OMe} + {OM-Me}$$
 (5.1)

En substituant les équations (2.16) à (2.18) dans l'équation (5.1), on obtient pour $[Me_{\tau}]$:

$$\{Me_T\} = [Me] (K_2\{Mn-ox\} + K_3 \{Fe-ox\} + K_4 \{MO\})$$
 (5.2)

et pour la contribution de chaque composant à {Me_T}:

$$\frac{\{Mn-OMe\}}{\{Me_{T}\}} = \frac{K_{2} \{Mn-ox\}}{K_{2} \{Mn-ox\} + K_{3} \{Fe-ox\} + K_{4} \{MO\}}$$
(5.3)

{Fe-OMe}	K_3 {Fe-ox}	(5.4)
{Me _T }	$K_2 \{Mn-ox\} + K_3 \{Fe-ox\} + K_4 \{MO\}$	
{MO-Me}	-Me} _ K ₄ {MO}	
$\{Me_T\}$	$K_2 \{Mn-ox\} + K_3 \{Fe-ox\} + K_4 \{MO\}$	(5.5)

où K_2 , K_3 et K_4 sont les constantes conditionnelles discutées à la section 5.1. Rappelons que [Me] représente la concentration de l'ion libre et que les concentrations des composants sont exprimées en mole g⁻¹ sédiment sec.

On calcule ci-dessous la répartition de As, Cu et Pb entre la matière organique, les oxyhydroxydes de Fe et les oxyhydroxydes de Mn pour des valeurs de pH de 5, 6, 7 et 8. Le Tableau V.3 donne les valeurs de K_2 , K_3 et K_4 utilisées pour le calcul de la répartition. Les valeurs de {Mn-ox} (1.98x10⁻⁵ mole g⁻¹), {Fe-ox} (3.30x10⁻⁴ mole g⁻¹) et {MO} (7.17x10⁻³ mole C g⁻¹) utilisées dans le calcul correspondent aux valeurs moyennes (calculées à partir du Tableau IV.1) pour les sédiments étudiés. La prédiction obtenue pour la répartition de As, Cu et Pb en fonction du pH est montrée aux Figures 5.7 à 5.9. Cette répartition ne doit être considérée qu'à titre indicatif, étant donné que la distribution dépend fortement des concentrations relatives choisies pour les composants du sédiment, comme le montrent les équations (5.3) à (5.5). Pour le sédiment modèle choisi, la concentration moyenne d'oxyhydroxydes de Mn calculée est influencée par la

Élément trace:	pH	log K ₂	log K ₃	log K ₄
As	5		4.64	2.47
	6	6.02	4.64	2.47
	7	6.02	4.64	2.47
	8	6.02	4.64	2.47
Cu	5		3.24	2.35
	6	6.63	4.96	3.22
	7	7.11	5.59	4.09
	8	7.16	5.69	4.96
Pb	5	20 cm cm	5.00	2.88
	6	9.07	6.76	3.58
	7	9.21	7.54	4.28
	8	9.22	7.67	4.98

Tableau V.3.Valeurs des constantes conditionnelles utilisées pour
calculer la distribution de As, Cu et Pb entre les
différents composants des sédiments.^a

*: Les valeurs de K₂, K₃ et K₄ pour As sont données dans les sections 4.4 à 4.6. Les valeurs de K₄ pour Cu et Pb sont calculées avec les équations (4.1) et (4.2). Les valeurs de K, pour Cu et Pb sont calculées avec le modèle de complexation de surface (version triple couche); les valeurs de K₃ pour Cu et Pb sont calculées avec le modèle de complexation de surface (version couche diffuse). Pour les calculs avec le modèle de complexation de surface, on a utilisé: i) la composition en ions majeurs des lacs Tantaré (pour pH 5 et 6), Saint-Joseph (pH 7) et Memphrémagog (pH 8); *ii*) des concentrations respectives de Cu^{2+} et Pb²⁺ à l'équilibre de 10^{-8.00} et 10^{-10.00}; *iii*) des valeurs respectives de concentrations d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn, et de matière organique, de 1.65x10⁻⁴ mole L⁻¹, 10⁻⁵ mole L⁻¹ et 7.17x10⁻³ mole C g⁻¹ (valeurs moyennes calculées à partir du Tableau IV.1 et ramenées en moles L⁻¹ en tenant compte du volume de la suspension); iv) les valeurs de surface spécifique, de densité de sites, de capacitance et de constantes intrinsèques sont données dans les Tableaux V.1 et V.2.



Figure 5.7. Distribution de As entre différents composants d'un sédiment lacustre pour lequel $\{MO\} = 7.17 \times 10^{-3} \text{ mole C g}^{-1}$; $\{Fe-ox\} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ mole g}^{-1} \text{ et } \{Mn-ox\} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mole g}^{-1} \text{ (pour pH } \le 6.0).$



Figure 5.8. Distribution de Cu entre différents composants d'un sédiment lacustre pour lequel $\{MO\} = 7.17 \times 10^{-3} \text{ mole C g}^{-1}$; $\{Fe-ox\} = 3.30 \times 10^{-4} \text{ mole g}^{-1}$ et $\{Mn-ox\} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mole g}^{-1}$ (pour pH ≤ 6.0).



Figure 5.9. Distribution de Pb entre différents composants d'un sédiment lacustre pour lequel $\{MO\}=7.17\times10^{-3}$ mole C g⁻¹; $\{Fe-ox\}=3.30\times10^{-4}$ mole g⁻¹ et $\{Mn-ox\}=1.98\times10^{-5}$ mole g⁻¹ (pour pH \leq 6.0).

valeur élevée (4.45x10⁻⁵ mole g⁻¹) observée dans le lac McFarlane; cette valeur n'est pas habituelle dans les sédiments lacustres. De plus, la valeur des constantes conditionnelles K₂ et K₃ calculées pour Cu et Pb dépend des concentrations de composants et de la concentration de métal trace utilisée pour le calcul.

La Figure 5.7 montre que la sorption de As est dominée par les oxyhydroxydes de Fe et Mn, la matière organique jouant un rôle plutôt mineur. Plusieurs études ont montré le rôle important joué par ces oxyhydroxydes pour fixer As. Par exemple, Aggett et Roberts (1986) ont montré que les vitesses de dissolution de As et Fe de sédiments lacustres mis en présence d'une solution d'EDTA étaient très bien corrélées. Les profils de Fe et de As dissous dans les eaux interstitielles sont souvent bien corrélés, suggérant que la chimie de As est contrôlée en partie par celle du fer. Plusieurs chercheurs ont rapporté des corrélations entre As et Fe (Crecelius, 1975; Langston, 1983) ou Mn (Crecelius, 1975) dans les sédiments superficiels ou dans les suspensions. Takamatsu et al. (1985) ont trouvé que les profils sédimentaires de As et Fe total étaient très bien corrélés dans le lac Biwa, au Japon, suggérant l'association de ces deux éléments. L'importance des oxyhydroxydes de Mn pour la sorption de As en milieu lacustre suggérée par la Figure 5.7 est probablement exagérée pour la plupart des lacs, à cause de la forte concentration relative d'oxyhydroxydes de Mn utilisée pour le calcul de la répartition.

On prédit que la répartition de Cu est dominée à pH 5 et 8 par son association avec la matière organique et à pH 6 et 7 par son association aux oxyhydroxydes de Fe et Mn (Figure 5.8). L'importance de la matière organique pour s'associer le cuivre est bien connue. L'extraction des sédiments avec des réactifs "sélectifs" montre de façon constante une importante association de Cu avec la matière organique (Forstner et Wittmann, 1981); les mêmes études montrent aussi que les oxyhydroxydes de Fe et Mn peuvent lier Cu de façon efficace. Luoma (1986) a aussi montré que les oxyhydroxydes de Fe et Mn pouvaient compétitionner de façon efficace la matière organique pour Cu. Luoma et Bryan (1981) ont aussi montré que les concentrations de Cu dans les sédiments de 50 sites estuariens étaient corrélées avec les concentrations de fer extractible (vraisemblablement les oxyhydroxydes de Fe) de ces sédiments. La faible importance de la matière organique à pH 6 et 7 est probablement exagérée à cause de la valeur élevée de {Mn-ox} choisie pour le calcul.

La Figure 5.9 prédit que Pb est assocciée principalement aux oxyhydroxydes de Fe et Mn. La forte association de Pb avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn est reconnue. Les résultats d'extractions "sélectives" montrent généralement que Pb est associé à la fraction "easily reducible", suggérant qu'il est associé principalement avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn (Forstner et Wittmann, 1981). Lion *et al.* (1982) ont aussi montré que Pb s'associe de façon prépondérante avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn dans des sédiments estuariens. L'enlèvement des oxydes de Fe et Mn des sédiments avec un réactif réducteur diminuait de façon importante l'adsorption de Pb, alors que l'enlèvement de la matière organique n'avait qu'un effet minime. Encore une fois, l'importance prédite des oxyhydroxydes de Mn pour lier Pb dans les sédiments peut être exagérée à cause de la concentration d'oxyhydroxydes de Mn utilisée pour le calcul.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de déterminer des constantes pour la sorption de As, Cu et Pb sur les oxyhydroxydes de Fe, les oxyhydroxydes de Mn et la matière organique de sédiments naturels. Pour la première fois, des constantes pour la sorption sur des composants naturels des sédiments ont été obtenues en respectant les conditions naturelles d'origine (composition de l'eau du lac d'origine, en particulier le pH). Pour plusieurs des constantes obtenues, il était difficile de comparer nos valeurs avec celles de la littérature parce que la plupart d'entre elles ont été obtenues pour l'adsorption sur des substrats synthétiques; il est difficile pour le moment d'apprécier jusqu'à quel point les substrats synthétiques représentent bien les composants naturels des sédiments. Une autre difficulté pour la comparaison est que dans bien des cas (sauf pour l'adsorption de Cu et Pb sur les oxyhydroxydes de Fe et Mn), les constantes de la littérature sont conditionnelles, c'est à dire qu'elles n'ont pas été interprétées en terme d'un modèle qui permet de faire des généralisations. Il est difficile de comparer deux constantes conditionnelles obtenues pour des conditions différentes (pH, composition chimique de la solution, rapport élément trace:substrat). Cette difficulté a été rencontrée surtout pour la sorption sur la matière organique.

Par contre, les constantes conditionnelles mesurées pour la sorption de Cu et Pb sur les oxyhydroxydes naturels de Fe et Mn concordent assez bien avec celles prédites par le modèle de complexation de surface pour des conditions semblables à celles lors des mesures (pH, composition de l'eau en ions majeurs, concentration d'ion libre à l'équilibre, concentration de sorbant); l'accord entre les constantes conditionnelles mesurées et calculées est meilleur qu'un ordre de grandeur. Ce point s'avère très encourageant puisqu'il suggère qu'il y a espoir que les constantes intrinsèques obtenues en laboratoire pour l'adsorption d'éléments traces sur des oxyhydroxydes de Fe et Mn synthétiques puissent être utilisées pour prédire adéquatement la sorption de Cu et Pb sur les oxyhydroxydes de Fe et Mn sédimentaires. Ceci représenterait alors un avantage inestimable puisqu'on pourrait faire appel à toute la puissance du modèle de complexation de surface et prédire pour des conditions autres que celles qui ont été utilisées lors des mesures des constantes conditionnelles. Ce point mérite cependant d'être vérifié de façon plus élaborée, particulièrement pour les

oxyhydroxydes de Mn pour lesquels il y a peu de mesures qui peuvent être interprétés en terme du modèle de complexation de surface. La vérification devrait s'étendre aussi à d'autres éléments traces que Cu et Pb.

Le calcul de la répartition de As, Cu et Pb que nous avons présenté illustre l'importance de la matière organique et des oxyhydroxydes de Fe et Mn dans la sorption des éléments traces. Pour les éléments traces étudiés, la matière organique joue un rôle important surtout dans la fixation du cuivre, alors que les oxyhydroxydes de Fe et Mn dominent la fixation de As et Pb et compétitionnent efficacement la matière organique pour la fixation de Cu.

BIBLIOGRAPHIE

- AGGET, J., O'BRIEN, G.A., "Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in lake Ohakuri", <u>Environ.</u> <u>Sci. Technol.</u>, vol 19, no. 3, 1985, pp. 231-238.
- AGGET, J., ROBERTS, L.S., "Insight into the mechanism of accumulation of arsenate and phosphate in hydrolabe sediments by measuring the rate of dissolution with ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA)", <u>Environ. Sci.</u> <u>Technol.</u>, 20, 1986, pp. 183-186.
- BATES, S.S., TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BUFFLE, J., "Zinc adsorption and tr ansport by *Chlamydomonas variabilis* and *Scenedesmus subspicatus* (Chlorophyceae) grown in semiconstinuous culture", <u>J.</u> <u>Phycology</u>, vol. 18, 1982, pp. 521-529.
- BELZILE, N., TESSIER, A., "Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments", <u>Geochimica et Cosmochimica</u> <u>Acta</u>, vol. 54, 1990, pp. 103-109.
- BELZILE, N., DE VITRE, R., TESSIER, A., "In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments", <u>Nature</u>, vol. 340, 1989, pp. 376-377.
- BENJAMIN, M.M., LECKIE, J.O., "Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide", <u>Journal of Colloid and</u> <u>Interface Science</u>, vol. 79, no. 1, 1981, pp. 209-221.
- BENJAMIN, M.M., HAYES, K.F., LECKIE, J.O., "Removal of toxic metals from power-generation wastes streams by adsorption and coprecipitation", <u>Journal of the Water Pollution Control Federation</u>, vol. 54, no. 11, 1982, pp. 1472-1481.
- BOURG, A.C.M., "Adsorption of trace inorganic and organic contaminants by solid particulate matter" dans <u>Aquatic Ecotoxicology:</u> <u>Fundamental</u> <u>Concepts and Methodologies</u>, vol. 1, 1989, CRC Press.

BUFFLE, J., "Complexation reactions in aquatic systems", Ellis Horwood, 1988.

- CARIGNAN, R., NRIAGU, J.O., "Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 49, 1985, pp. 1753-1764.
- CARIGNAN, R., TESSIER, A., "Zinc deposition in acid lakes: The role of diffusion", <u>Science</u>, vol. 228, 1985, pp. 1524-1526.
- CATTS, J.G., LANGMUIR, D., "Adsorption of Cu, Pb and Zn by δ MnO₂: applicability of the site binding-surface complexation model", <u>Applied</u> <u>Geochem.</u>, vol. 1, 1986, pp. 255-264.
- CHAO, T.T., "Selective dissolution of selective oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride", <u>Soil Sci. Soc. Am. Proc.</u>, vol. 36, 1972, pp. 704-768.
- CRECELIUS, E.A., "The geochemical cycle of arsenic in lake Washington and its relation to the others elements", <u>Limnology and Oceanography</u>, vol. 20, 1975, pp. 441-451.
- DAVIES-COLLEY, R.J., NELSON, P.O., WILLIAMSON, K.J., "Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases", <u>Environmental Science</u> <u>and Technology</u>, vol. 18, no. 7, 1984, pp. 491-499.
- DAVIS, J.A., FULLER, CH.C., COOK, A.D., "A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 51, 1987, pp. 1477-1490.
- DE VITRE, R., BELZILE, N., TESSIER, A., "Speciation and adsorption of As on diagenetic iron oxyhydroxides", <u>Limnology and Oceanography</u>, vol. 36, 1991, pp. 1480-1485.
- DZOMBAK, D.A., MOREL, F., "Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide", A Wiley Interscience Publication, 1990.
- FERGUSON, J.F., GAVIS, J., "A review of the arsenic cycle in natural waters", <u>Water Research</u>, vol. 6, 1972, pp. 1259-1274.
- FORSTNER, V., WITTMANN, G.T., "Metal pollution in the aquatic environment", A Springer-Verlag Publication, 1981.

- FORTIN, D., LEPPARD, G.G., TESSIER, A., "Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, 1992 (soumis pour publication).
- FRANKLIN, M.L., MORSE, J.W., "The interaction of Mn(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater", <u>Marine Chemistry</u>, vol. 12, 1983, pp. 241-254.
- FU, G., ALLEN, H.E, COWAN, C.E., "Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide", <u>Soil Sci.</u>, vol. 152, 1991, pp. 72-81.
- HONEYMAN, B.D., SANTSCHI, P.H., "Metals in aquatic systems", <u>Environmental Sciences and Technology</u>, vol. 22, no. 8, 1988, pp. 862-871.
- JENNE, E.A., "Quantitative determination of sorption sinks" dans U.S. Nuclear Regulatory Comission, Washington, D.C., <u>Radionuclide Migration in</u> <u>Groundwater</u>, 1984, pp. 43-54.
- JOHNSON, C.A., "The regulation of trace element concentration in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides", <u>Geochimica et</u> <u>Cosmochimica Acta</u>, vol. 50, 1986, pp. 2433-2438.
- JOHNSON, C.A., "The sources, dispersion and speciation of trace elements derived from acid mine drainage in the Carnon river and Restronguet Creek Cornwall", <u>Ph.D. dissertation</u>, Imperial College, London University, 1984.
- KERNDORFF, H., SCHNITZER, M., "Sorption of metals on humic acids", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 44, 1980, pp. 1701-1708.
- KRAUSKOPF, K.B., "Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 9, 1956, pp. 1-32B.
- LANGSTON, W.I., "The behavior of arsenic in selected United Kingdom estuaries", <u>Can. J. Fish. Aquat. Sci.</u>, vol. 40, 1983, pp. 143-150.

- LECKIE, J.O., BENJAMIN, M.M., HAYES, K.F., KAUFMAN, G., ALTMANN, S., "Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxides", EPRI RP-901-1, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- LION, L.W., ALTMANN, R.S., LECKIE, J.O., "Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings", Environmental Science and Technology, vol. 6, no. 10, 1982, pp. 660-666.
- LUOMA, S.N., "A comparison of two methods for determining copper partitioning in oxidized sediments", <u>Marine Chemistry</u>, vol. 20, 1986, <u>p</u> 45-59.
- LUOMA, S.N., BRYAN, G.W., "A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractans", <u>The Science of the Total Environment</u>, vol. 17, 1981, pp. 165-196.
- LUOMA, S.N., DAVIS, J.A., "Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments", <u>Marine Chemistry</u>, vol. 12, 1983, pp. 159-181.
- LUOMA, S.N., JENNE, E.A., "The availability of sediment-bound cobalt, silver, and zinc to a deposit-feeding clam" dans R.E. Wildung, et H. Drucker, (Eds.), <u>Biological Implications of Metals in the Environment</u>, 1977, pp. 213-23.
- McKENZIE, R.M., "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron", <u>Aust. J. Soil Res.</u>, vol. 18, 1980, pp.61-73.
- MORSE, J.W., "The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview", <u>Marine Chemistry</u>, vol. 20, 1986, pp. 91-112.
- MURRAY, J.W., "Mechanisms controlling the distribution of trace elements in oceans and lakes", dans R.A. Hites et S.J. Einsenreich (Eds.), <u>Sources and Fates of Aquatic Pollutants</u>, (Washington, D.C.: Amer. Chem. Soc.), Adv. Chem. Ser., vol. 216, 1987, pp. 153-184.

- OAKLEY, S.M., NELSON, P.O., WILLIAMSON, K.J., "Model of trace metals partitioning in marine sediments", <u>Environmental Science and</u> <u>Technology</u>, vol. 15, 1981, pp. 474-480.
- OSCARSON, D.W., HUANG, P.M., DEFOSSE, C., HERBILLON, A., "Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments", <u>Nature</u>, vol. 291, 1981, pp. 50-51.
- PAPELIS, CH., HAYES, K.F., LECKIE, J.O., "HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface", Technical Report No. 306, <u>Environmental</u> <u>Engineering and Science</u>, Stanford University, 1988.
- PIERCE, M.L., MOORE, C.B., "Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide", <u>Water Research</u>, vol. 16, 1982, pp. 1247 -1253.
- RAO GADDE, R., LAITINEN, H.A., "Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides", <u>Analytical Chemistry</u>, vol. 46, no. 13, 1974, pp. 2022-2026.
- RAPIN, F., TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., CARIGNAN, R., "Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure", <u>Environmental Science and Technology</u>, vol. 20, 1986, pp. 836 - 840.
- SCHINDLER, P.W., "Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxides carbonates" dans W. Stumm (Ed.), <u>Equilibrium Concepts in Natural Waters Systems</u> (Washington, D.C.: American Chemical Society), Adv. Chem. Ser., vol. 67, 1967, pp. 196-221.
- SCHINDLER, P.W., "Surface complexes at oxide-water interfaces" dans M.A. Anderson et A.J. Rubin (Eds.), <u>Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid</u> <u>Interfaces</u>, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sciences Publishers, 1981, pp. 1-49.

- SIGG, L., "Metal transfer mechanisms in lakes: The role of settling particles" dans W. Stumm (Ed.), <u>Chemical Processes in Lakes</u>, Wiley Intersciences Publ., 1985, pp. 283-310.
- SIGG, L., "Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes" dans W. Stumm (Ed.), <u>Aquatic Surface Chemistry</u>, Wiley Intersciences Publ., 1987, pp. 319-349.
- SIGG, L., STURM, M., DAVIS, J., STUMM, W., "Metal transfer mechanism in lakes", <u>Thalassia Jucoslavica</u>, vol. 18, nos. 1-4, 1982, pp. 293-311.
- STUMM, W., "Surface chemical theory as an aid to predict the distribution and the fate of trace constituents and pollutants in the aquatic environment", <u>Water Science and Technology</u>, vol. 14, 1982, pp. 481-491.
- STUMM, W., "Carbonates and their reactivities", dans A Willey-Intersciences Publication, <u>Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the</u> <u>Mineral-Water and Particles Water Interface in Natural Systems</u>, 1992, pp. 289-308.
- STUMM, W., MORGAN, J.J., "Aquatic chemistry", A Wiley-Intersciences Publication, 1980.
- STUMM, W., HOHL, H., DALANG, F., "Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces", <u>Croat. Chim. Acta</u>, vol. 48, 1976, pp. 491-504.
- TAKAMATSU, T., KAWASHIMA, M., KOYAMA, M., "The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments", vol. 19, 1985, pp. 1029-1032.
- TESSIER, A., "Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments" dans J. Buffle et H.P. van Leeuwen (Ed.), <u>Environmental</u> <u>Particles</u>, vol. 1, 1992, pp. 425-453.
- **TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., "Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments", <u>Analytical Chemistry</u>, vol. 60, 1988, pp. 1475 1476.**

- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", <u>Analytical</u> <u>Chemistry</u>, vol. 51, no. 7, 1979, pp. 844-851.
- TESSIER, A., RAPIN, F., CARIGNAN, R., "Trace metals in oxic lake sediments: Possible adsorption onto iron oxyhydroxides", <u>Geochimica et</u> <u>Cosmochimica Acta</u>, vol. 49, 1985, pp. 183-194.
- TESSIER, A., CARIGNAN, R., DUBREUIL, B., RAPIN, F., "Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 53, 1989, pp. 1511-1522.
- TESSIER, A., COUILLARD, Y., CAMPBELL, P.G.C., AUCALIR, J.C., "Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd burdens in the freshwater bivalve Anodonta grandis", <u>Limnology and Oceanography</u>, 1993.
- THANABALASINGAM, P., PICKERING, W.F., "Arsenic sorption by humic acids", <u>Environmental Pollution (Serie B)</u>, vol. 12, 1986, pp. 233-246.
- TIPPING, E., "Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances", <u>Marine Chemistry</u>, vol. 18, 1986, pp. 161-169.
- WANG, Z., STUMM, W., "Heavy metal complexation by surfaces and humic acids: a brief discourse on assessment by acidimetric titration", <u>Neth. J.</u> <u>Agric. Sci.</u>, vol. 35, 1987, pp. 231-240.
- WILEY, J.O., NELSON, P.O., "Cadmium adsorption by aerobic lake sediments", Journal of Environmental Engineering, vol. 110, no. 1, 1984, pp. 226-243.
- XUE, H.B., SIGG, L., "The binding of heavy metals to algal surfaces", <u>Water</u> <u>Research</u>, vol. 22, no. 7, 1988, 917-926.
- ZACHARA, J.M., COWAN, C.E., RESCH, C.T., "Sorption of divalent metals on calcite", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 55, 1991, pp. 1549-1562.

ZACHARA, J.M., KITTRICK, J.A., HARSH, J.B., "The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite", <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u>, vol. 52, 1988, pp. 2281-2291.

ANNEXES

ANNEXE A.1

Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps sur les sédiments amputés ou non des carbonates, des oxyhydroxydes de manganèse et des oxyhydroxydes de fer.



Figure A.1.1 Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment complet du lac Silver. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As:1.2µM;Pb:0.4µM;Cu:8.1µM), et les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:2.3µM;Pb:0.6µM;Cu:16.2µM)



Figure A.1.2. Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment du lac Silver auquel nous avons enlevé les carbonates et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As:0.8µM;Pb:0.15µM; Cu:4µM); les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:1.6µM; Pb:0.2µM;Cu:7.9µM)



Figure A.1.3. Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment complet du lac Memphrémagog. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As:0.10µM;Cu:0.12µM;Pb:0.09µM); les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:0.13µM;Cu:0.15µM;Pb:0.12µM)



Figure A.1.4. Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment du lac Memphrémagog auquel nous avons enlevé les carbonates. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As:0.09µM;Cu:0.11µM; Pb:0.072µM); les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:0.12µM; Cu:0.15µM;Pb:0.10µM)



Figure A.1.5. Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment du lac Memphrémagog auquel nous avons enlevé les carbonates et les oxyhydroxydes de manganèse. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As: 0.09µM; Cu:0.14µM;Pb:0.07µM); les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:0.13µM; Cu:0.16µM;Pb:0.09µM)



Figure A.1.6. Sorption de As, Cu et Pb en fonction du temps pour le sédiment du lac Memphrémagog auquel nous avons enlevé les carbonates, et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Les symboles vides sont pour l'ajout a (As: 0.06µM; Cu:0.10µM;Pb:0.015µM); les symboles pleins sont pour l'ajout b (As:0.075µM;Cu:0.13µM;Pb:0.02µM)

ANNEXE A.2

Teneur en Cu, Pb et As des sédiments déterminées par extraction chimique.

Le Tableau A.2.1 et les Figures A.2.1 à A.2.4 montrent la répartition des éléments trace dans les différents composants des sédiments. Ces concentrations représentent la teneur naturelle de Cu, Pb et As dans les sédiments étudiés; elles ont servi de base pour le calcul des ajouts de ces éléments dans les expériences cinétiques, et dans les expériences pour le calcul des constantes conditionnelles de sorption. Le Tableau A.2.2 et les Figures A.2.5 et A.2.6 montrent les concentrations de Ca, Mn, Fe, carbone inorganique, carbone organique et matière organique réactive dans les sédiments utilisés dans l'étude.

Sédiment:	Élément:	COMe	Mn-OMe	Fe-OMe	MO-M	Σ
(lac)		(x10 ⁻⁸ mol g ⁻¹)				
Silver	Cu	120±1	38.7±4.0	373±10	611±13	1 143
	Pb	13.7±0.7	1.8±0.2	21.2±2.1	5.7±0.3	42.4
	As	N. D.	0.25±0.01	16.2±0.8	2.4±0.2	18.85
Tantaré	Cu	0.2±0.03	0.04±0.01	0.8±0.1	7.7±0.2	8.74
	Pb	14.5±0.3	0.2±0.01	32.4±1.4	12.0±0.2	59.1
	As	0.1±0.02	0.7±0.1	5.2±0.3	2.4±0.05	8.4
Brady	Cu	0.4±0.02	0.1±0.01	0.5±0.1	3.8±0.05	4.75
	Pb	1.8±0.1	1.0±0.01	6.4±0.4	0.6±0.2	9.8
	As	0.04±0.01	0.2±0.01	1.0±0.0	0.2±0.0	1.44
Saint-Joseph	n Cu	0.2±0.01	0.07±0.01	0.6±0.03	6.8±0.1	7.67
	Pb	3.3±0.2	1.2±0.05	22.1±1.4	5.3±0.1	31.9
	As	0.1±0.0	0.3±0.0	1.9±0.1	1.0±0.1	3.3
McFarlane	Cu	333±16	4.6±0.1	44.2±0.5	2 900±52	3 282
	Pb	14.2±0.4	0.5±0.03	53.3±1.0	7.5±0.1	75.5
	As	1.3±0.04	1.5±0.04	41.2±2.5	6.9±0.1	50.9
Memphrémagog	y Cu	1.1±0.05	0.4±0.1	1.4±0.1	12.2±0.03	15.1
	Pb	2.9±0.2	0.5±0.1	7.7±0.3	0.9±0.0	12.0
	As	0.2±0.0	0.4±0.1	4.8±0.2	2.2±0.1	7.6

Tableau A.2.1 Teneurs en Cu, Pb et As dans les différents composants des sédiments

Ces valeurs sont la moyenne de 3 extractions



Figure A.2.1 Cu. Distribution dans les différents composants des sédiments. I: écart-type; n = 3.

136



Figure A.2.2 Cu. Distribution dans les différents composants des sédiments. I: écart-type; n = 3.



Figure A.2.3 Pb. Distribution dans les différents composants des sédiments. I: écart-type; n = 3.

138



Figure A.2.4 As. Distribution dans les différents composants des sédiments. I: écart-type; n = 3.

Sédiment:	Ca^{*}	Mn^{b}	Fe^{c}	CT^d	COT°	$\frac{MOR^{f}}{(x \cdot 10^{-3} \text{ mol} $
(140)	(Alto Mol g)	(AIO MOI 9)	(xio moi g)	(xit moi g)	(xit morg)	(XIO MOIG)
Silver	0.4±0.0	0.08±0.0	5.7±0.1	8.6±.1	8.1±0.03	4.0±.1
Tantaré	2.3±0.04	10.0±0.7	3.3±0.04	8.5±0.1	7.6±0.04	4.9±0.6
Brady	1.5±0.03	32.5±1.9	1.7±0.1	3.0±0.1	1.5±0.0	1.1±0.0
Saint-Joseph	3.7±0.1	177±11	2.8±0.02	11.0±0.02	10.7±0.04	2.5±0.04
McFarlane	15.9±0.1	290±8	2.9±0.1	13.4±0.01	13.8±0.1	6.1±0.2
Memphrémagog	4.7±0.03	80.7±5.2	1.0±0.1	2.0±0.7	1.6±0.1	0.74±0.01

Tableau A.2.2 Teneurs en Ca, Mn, Fe, CT, COT et MOR des sédiments

(a) Ca mesuré dans la fraction CO_3 -Me, (b) Mn mesuré dans la fraction Mn-OMe et (c) Fe mesuré dans la fraction Fe-OMe de l'extraction chimique séquentielle; (d) est le Carbone Total; (e) est le Carbone Organique Total mesuré dans le sédiment auquel nous avons enlevé les Carbonates, les Oxyhydroxydes de manganèse et de fer; (f) est la Matière Organique Réactive.



Figure A.2.5 Contenu de Ca, Mn, Fe, COT et MO dans les sédiments. I: écart-type; n = 3.


Figure A.2.6 Relation entre les différentes formes de Carbone dans les sédiments

ANNEXE A.3

Test de Propagation des erreurs

Test de Propagation des erreurs

Nous avons utilisé un test de propagation des erreurs afin d'estimer comment l'incertitude de la détermination des paramètres se propage sur la valeur des constantes de sorption conditionnelles (K). Cette estimation est possible puisque nous connaissons l'écart type pour chacun des paramètres (Tableaux IV.1 à IV.4) intervenant dans le calcul de K. L'erreur sur la valeur de K, on peut l'estimer en faisant l'hypothèse qu'elle est proportionnelle aux erreurs sur chacun des paramètres. Ainsi, l'erreur sur la valeur de K sera l'addition des produits des erreurs individuelles.

En considérant K comme une fonction qui dépend de plusieurs variables, K = f(u,v,...) ou u, v, ... représentant chaque paramètre utilisé pour estimer K (voir Tableau II.2), l'erreur sur la valeur de K peut s'estimer si nous connaissons la variation des valeurs individuelles de ces paramètres intervenant dans le calcul de K (ou si nous connaissons l'écart type).

On suppose que la valeur la plus probable de K est donnée par,

$$\overline{\mathbf{K}} = \mathbf{f}(\overline{\mathbf{u}}, \overline{\mathbf{v}}, \ldots) \tag{1}$$

en conséquence, l'incertitude sur la valeur de \overline{K} sera la combinaison des mesures individuelles de u_i , v_i , ... dans la valeur de K_i

 $K_i = f(u_i, v_i, ...)$

de cette façon, nous pouvons utiliser la variance $(\sigma_{\rm K}^2)$ qui est le carré de l'écart type, pour connaître la variation sur la valeur de K, en considérant qu'à la limite d'un nombre infini des mesures, la moyenne de la distribution des valeurs coïncidera avec $\overline{\rm K}$ de l'équation (1).

$$\sigma_{\rm K}^{\ 2} = \lim_{\rm N \to \infty} 1/{\rm N} \ \Sigma({\rm K}_{\rm i} - {\rm \overline{K}})^2 \tag{2}$$

si nous exprimons la variation ($K_i - \overline{K}$) en fonction de la variation sur chaque paramètre ($u_i - \overline{u}$), ($v_i - \overline{v}$), ... on a:

$$\sigma_{K}^{2} \approx \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{v} \left[(u_{i} - \bar{u})(\partial K/\partial u) + (v_{i} - \bar{v})(\partial K/\partial v) + ... \right]^{2}$$

$$\approx \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{v} \left[(u_{i} - \bar{u})^{2}(\partial K/\partial u)^{2} + (v_{i} - \bar{v})^{2}(\partial K/\partial v)^{2} + 2(u_{i} - \bar{u})(v_{i} - \bar{v}) \right]$$

$$(\partial K/\partial u)(\partial K/\partial v) + ...] (3)$$

le deux premiers termes peuvent être exprimés en terme des variances σ_u^2 et σ_v^2 puisque,

$$\sigma_{u}^{2} = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{v} (u_{i} - \overline{u})^{2}; \quad \sigma_{v}^{2} = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{v} (v_{i} - \overline{v})^{2}$$
(4)

et le troisième terme exprime la covariance σ_{uv}^2 entre les variables u et v comme,

$$\sigma_{uv}^{2} = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum \left[(u_{i} - \bar{u})(v_{i} - \bar{v}) \right]$$
(5)

on obtient, ainsi, un estimé de l'écart type σ_K pour K qui peut être exprimé comme:

$$\sigma_{\rm K}^{2} = \sigma_{\rm u}^{2} (\partial {\rm K}/\partial {\rm u})^{2} + \sigma_{\rm v}^{2} (\partial {\rm K}/\partial {\rm v})^{2} + 2\sigma_{\rm uv}^{2} (\partial {\rm K}/\partial {\rm u})(\partial {\rm K}/\partial {\rm v}) + \dots \qquad (6)$$

si on suppose que les variations de u_i , v_i , ... ne dépendent pas l'une de l'autre, on a,

$$\sigma_{\rm K}^{2} = \sigma_{\rm u}^{2} (\partial {\rm K}/\partial {\rm u})^{2} + \sigma_{\rm v}^{2} (\partial {\rm K}/\partial {\rm v})^{2} + \dots$$
(7)

A partir des fonctions générales (6) et (7) on peut dériver des expressions individuelles:

1) si K est obtenue par addition et/ou soustraction des paramètres, u, v,... on a:

K = u ± v;
$$\sigma_{K}^{2} = \sigma_{u}^{2} + \sigma_{v}^{2} \pm 2\sigma_{uv}^{2}$$
 (8)

2) si K est obtenue par le produit de u et v, on a:

$$K = \pm uv; \quad \frac{\sigma_{K}^{2}}{\overline{K}^{2}} = \frac{\sigma_{u}^{2}}{\overline{u}^{2}} + \frac{\sigma_{v}^{2}}{\overline{v}^{2}} + \frac{2\sigma_{uv}^{2}}{(\overline{u}\overline{v})^{2}}$$
(9)

145

3) si K est obtenue en divisant $\pm u/v$, on a:

$$K = \pm u/v; \quad \frac{\sigma_{K}^{2}}{\bar{K}^{2}} = \frac{\sigma_{u}^{2}}{\bar{u}^{2}} + \frac{\sigma_{v}^{2}}{\bar{v}^{2}} - \frac{2\sigma_{uv}^{2}}{(\bar{u}\bar{v})^{2}}$$
(10)

En utilisant le principe de ces expressions simples, nous avons déduit les expressions au Tableau A.3.1 ayant servi au calcul des erreurs sur les valeurs de K₁, K₂, K₃ et K₄, dont leurs expressions pour le calcul sont au Tableau II.2. Nous avons estimé la variance (σ_{K}^{2}) sur la valeur de K et puis, nous avons pu calculer l'écart type en considérant que:

$$\sigma_{\rm K}^{2} = (\sigma_{\rm K})^2,$$

et que,

$$\sigma_{\rm K} = (\sigma_{\rm K}^2)^{1/2}$$

Nous n'avons pas considéré la covariance (σ_{uv}^2) dans nos expressions des erreurs puisque elle est très petite dans nos cas particulier et elle affecte très peu la valeur de l'erreur estimée à partir de telles expressions.

146

Tableau A.3.1 Expressions pour le calcul des erreurs sur la valeur des constantesde sorption conditionnelles

$$(\sigma K_{4})^{2} = \left[\overline{K}_{4} \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{b}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{a})^{2}}{(\{MO\}_{a})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b} - \{Me\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Fe-ox\}_{a})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Fe-ox\}_{a})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{MO\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{MO\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Ma\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Fe-ox\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(\{Ma}_{a}^{b})^{2} + \frac{\sigma(\{Me\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me\}_{a}^{b})^{2}} + \frac{\sigma(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}}{(\{Me-ox\}_{a}^{b})^{2}} \right] \right]$$

$$(\sigma K_{1})^{2} = \left[\frac{\{Me\}_{1}^{b} - \{Me\}_{1}^{a}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}([Me]_{1}^{b} - [Me]_{1}^{a})} \right] \left[\frac{\sigma(\{Me\}_{1}^{b})^{2} + \sigma(\{Me\}_{1}^{a})^{2}}{(\{Me\}_{1}^{b} - \{Me\}_{1}^{a})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma([Me]_{1}^{b})^{2} + \sigma([Me]_{1}^{a})^{2}}{(\{Me\}_{1}^{b} - [Me]_{1}^{a})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{2} \{Mn - ox\}_{1}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{2})^{2}}{(\overline{K}_{2})^{2}} + \frac{\sigma(\{Mn - ox\}_{1})^{2}}{(\{Mn - ox\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{3} \{Fe - ox\}_{2}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{3})^{2}}{(\overline{K}_{3})^{2}} + \frac{\sigma(\{Fe - ox\}_{1})^{2}}{(\{Fe - ox\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{\{CO_{3}^{-}\}_{1}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\{MO\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\{MO\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\{MO\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\{MO\}_{1})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{CO_{3}^{-}\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \left[\frac{\sigma(K_{4})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right] \\ + \left[\frac{\overline{K}_{4} \{MO\}_{1}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} + \frac{\sigma(\{MO\}_{1})^{2}}{(\overline{K}_{4})^{2}} \right]$$

Tableau A.3.1 (suite)