

**ADSORPTION DU PHOSPHATE SUR
DES OXYHYDROXYDES DE FER**

Mémoire

présenté comme exigence partielle de la

MAÎTRISE ÈS SCIENCES DE L'EAU

par

Isabelle Côté

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

Avril 1996

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier spécialement les personnes qui m'ont assistée et encouragée à persévérer tout au long de ce travail.

Spécialement, un énorme merci à mon directeur de recherche, André Tessier, pour sa patience, sa grande disponibilité et son soutien moral et financier.

A Lise Rancourt, pour ses conseils judicieux, sa collaboration à l'analyse des résultats et son amitié.

Au personnel de laboratoire, pour m'avoir fait bénéficier de près ou de loin de leur assistance technique.

A messieurs Peter G.C. Campbell et Leslie J. Evans, pour leurs corrections et leurs commentaires appropriés.

Au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et à l'Institut national de la recherche scientifique, pour leur soutien financier.

A mes parents et à Mario, pour leurs encouragements et leur soutien continu.

RÉSUMÉ

Le phosphate est un élément nutritif essentiel à la croissance de la vie végétale, utilisé dans le processus de la photosynthèse. En milieu lacustre, la production de la biomasse tend à être limitée par la quantité de PO_4 biodisponible, qui semble être contrôlée en partie par la minéralisation de la matière organique et la fixation du P libéré dans les sédiments. Plusieurs études suggèrent que la rétention du phosphate pourrait être attribuable à son adsorption par des oxyhydroxydes de fer. Puisque peu de données thermodynamiques sur l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer pertinents au milieu aquatique existent dans la littérature, et que ces données sont nécessaires pour comprendre le rôle de l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer naturels, nous avons choisi d'étudier l'adsorption de PO_4 sur la ferrihydrite, la Si-ferrihydrite, la goethite et la lépidocrocite. Ces résultats sont interprétés selon le modèle de complexation de surface (couche diffuse).

Les oxyhydroxydes de fer synthétiques étudiés ont été choisis d'après les oxyhydroxydes de fer relevés dans le milieu naturel (Fortin et al., 1993). Chaque oxyhydroxyde de fer a été synthétisé et caractérisé par diffraction-X. Les valeurs de surface spécifique (A) ont été déterminées pour la Si-ferrihydrite, la goethite et la lépidocrocite; elles sont respectivement de 255, 49 et 45 m^2/g . Pour la ferrihydrite 2 lignes, la valeur de 600 m^2/g suggérée par Dzombak et Morel (1990) a été retenue. Les constantes d'acidité (pK_{a1} , pK_{a2}) ont été déterminées par titrimétrie pour la Si-ferrihydrite et sont respectivement de 5,64 et 7,47. Les constantes d'acidité pour les autres oxyhydroxydes de fer proviennent des données expérimentales de Rancourt (résultats non publiés) et sont de 6,97 et 9,40 pour la ferrihydrite, 6,61 et 8,41 pour la goethite et 6,07 et 7,25 pour la lépidocrocite. Les temps d'équilibration nécessaires pour l'adsorption de PO_4 sur chaque oxyhydroxyde de fer ont été évalués. Un temps de 24 heures a été retenu pour la ferrihydrite, 48 heures pour la Si-ferrihydrite et la lépidocrocite, et 72 heures pour la goethite. L'adsorption du PO_4 en fonction du pH a été étudiée, pour un rapport molaire PO_4/Fe de 0,002. Ces résultats ont été utilisés pour extraire des constantes de complexation de surface pour chaque oxyhydroxyde de fer avec le logiciel GRFIT. Les paramètres N_s , A, $\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$, $\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$ et la stoechiométrie des réactions de complexation de surface étaient fournis au logiciel.

Les constantes de complexation de surface obtenues sont plus grandes pour la goethite et la lépidocrocite que pour la ferrihydrite et la Si-ferrihydrite. Par contre, lorsqu'on normalise sur une base pondérale d'oxyhydroxyde de fer, pour une même concentration de PO_4 ($2\mu\text{M}$) et une même force ionique, on constate que l'adsorption est plus importante pour la ferrihydrite et décroît selon l'ordre: goethite, lépidocrocite et Si-ferrihydrite. Ceci illustre le fait que les constantes intrinsèques de complexation de surface seules ne permettent pas de bien prédire l'efficacité relative d'adsorption des différents oxyhydroxydes de fer. Il faut aussi faire intervenir les constantes d'acidité, la surface spécifique et la concentration de sites. Nous avons aussi normalisé par rapport au pH_{zpc} de chaque oxyhydroxyde et nous avons observé que les forces électrostatiques ne semblent pas jouer un rôle déterminant dans l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour l'adsorption de PO_4 avec des mesures d'adsorption *in situ*. Les constantes de complexation de surface obtenues pour les différents

oxyhydroxydes de fer ont été utilisées pour prédire les rapports molaires $\text{PO}_4^{\text{ads}}/\text{Fe}$ pour les sédiments du lac Tantaré en fonction de la profondeur dans les sédiments. Les rapports prédits sont nettement plus faibles que ceux observés, sauf pour les premiers 5 centimètres du sédiment. Ces résultats ne supportent pas l'hypothèse que l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer sédimentaires est majoritairement responsable de la rétention de PO_4 pour le lac Tantaré.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
1 INTRODUCTION	1
1.1 Cycle du phosphore en milieu lacustre	1
1.2 Importance de connaître les processus de recyclage et d'immobilisation de P	2
1.3 Evidence du rôle du fer dans la rétention de PO ₄ dans les sédiments	3
1.4 Travaux antérieurs sur l'adsorption de PO ₄	4
1.5 Objectifs	6
2 CONCEPTS THÉORIQUES	7
2.1 Oxyhydroxydes de fer et charge de surface	7
2.2 Modèle de complexation de surface: couche diffuse	8
2.3 Complexation de surface du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer	11
3 MÉTHODOLOGIE	13
3.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer	13
3.1.1 Si-ferrihydrate	13
3.1.2 Ferrihydrate 2 lignes (5 Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O)	13
3.1.3 Goethite (α-FeOOH)	14
3.1.4 Lépidocrocite (γ-FeOOH)	14
3.2 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer	15
3.2.1 Diffraction-X	15
3.2.2 Surface spécifique	15
3.2.3 Titrage acide-base	15
3.3 Expériences d'adsorption	17
3.3.1 Protocole utilisé lors des expériences d'adsorption	17
3.3.2 Nettoyage du matériel de laboratoire	20
3.3.3 Vérification des pertes et de la contamination par le matériel	20
3.3.4 Détermination des temps d'équilibration	21
3.3.5 Méthodes analytiques	21
3.3.5.1 Dosage du phosphate	21
3.3.5.2 Dosage du fer	22
3.3.6 Calcul de la spéciation	23
3.3.7 Extraction des constantes d'acidité et des constantes d'adsorption	24
4 RÉSULTATS	25
4.1 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer	25
4.1.1 Diffraction-X	25
4.1.2 Surface spécifique	27

4.1.3 Titrages acide-base	28
4.2 Pertes et contamination par le matériel	29
4.3 Temps d'équilibration	30
4.4 Adsorption du PO ₄ en fonction du pH pour les différents oxyhydroxydes de fer....	32
5 DISCUSSION	35
5.1 Constantes d'acidité de la Si-ferrihydrite	35
5.2 Constantes de complexation du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer.....	36
5.3 Efficacité des différents oxyhydroxydes de fer pour l'adsorption de PO ₄	40
5.4 Importance de la contribution électrostatique	42
5.5 Comparaison des rapports PO _{4ads} /Fe prédits et mesurés <i>in situ</i> dans les eaux interstitielles du lac Tantaré	45
6 CONCLUSION	51
7 BIBLIOGRAPHIE	53
8 ANNEXE 1: DONNÉES EXPÉRIMENTALES POUR LES TITRAGES ACIDE- BASE DE LA SI-FERRIHYDRITE	61
9 ANNEXE 2: DONNÉES EXPÉRIMENTALES POUR LES EXPÉRIENCES D'ADSORPTION	67

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Paramètres d'utilisation de la fournaise au graphite pour le dosage du fer colloïdal	23
Tableau 4.1: Intensités relatives (I) des bandes principales (d_{hkl}) observées pour les oxyhydroxydes de fer synthétisés dans ce travail comparées aux bandes caractéristiques (JCPDS, 1992)	25
Tableau 4.2: Valeurs de surface spécifique (A) pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate 2 lignes, la goethite et la lépidocrocite	27
Tableau 4.3: Paramètres d'ajustement, a_0 et a_1 , et coefficient de corrélation, r^2 , pour les courbes de cinétique d'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer et temps d'équilibration calculé, t_c , pour les expériences d'adsorption	31
Tableau 4.4: Concentrations en phosphate total ($[PO_4]$) et en fer ($[Fe]$) utilisées lors des expériences d'adsorption avec chaque oxyhydroxyde de fer	32
Tableau 5.1: Constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}) pour la Si-ferrihydrate extraites pour deux titrages effectués à différentes forces ioniques (I) ...	35
Tableau 5.2: Constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}), pH de charge nulle (pH_{zpc}), surface spécifique (A), concentration de sites (N_s), constantes de complexation intrinsèques du phosphate avec les oxyhydroxydes de fer étudiés extraites avec GRFIT ($\log K_1^{int}$, $\log K_2^{int}$, $\log K_3^{int}$ et $\log K_4^{int}$) et écart résiduel moyen (ERM)	38
Tableau 5.3: Conditions géochimiques* pour les sédiments du lac Tantaré utilisées pour prédire les rapports PO_{4ads}/Fe pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate 2 lignes, la goethite et la lépidocrocite	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1:	Cycle des phosphates	2
Figure 2.1:	Surface d'un oxyhydroxyde de fer couverte de groupements hydroxyles amphotères ; • fer; o, oxygène. Modifié de Stumm (1992a)	7
Figure 2.2:	(a) Représentation schématique de l'adsorption sur un oxyde d'après le modèle de la couche diffuse. (b) Diminution du potentiel électrique dans la couche diffuse. Modifié de Dzombak et Morel (1990)	9
Figure 4.1:	Spectres de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer synthétisés dans ce travail; intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg. (a) Si-ferrihydrate, (b) ferrihydrate 2 lignes, (c) goethite et (d) lépidocrocite	26
Figure 4.2:	Titration acide-base de la Si-ferrihydrate pour les forces ioniques 0,001 M (o), 0,01 M (♦) et 0,1 M (●). Les courbes en trait plein sont celles prédites avec les valeurs moyennes de K_{a1} et K_{a2} extraites par FITEQL 3.1	28
Figure 4.3:	Concentration de PO_4 total dissous en fonction du temps pour les solutions en contact avec les bouteilles en HDPE (a) et l'électrode (b) à pH 4 (o) et pH 12 (●)	29
Figure 4.4:	Pourcentage de PO_4 en solution en fonction du temps pour l'adsorption de PO_4 sur la Si-ferrihydrate, la lépidocrocite et la goethite (a) et la ferrihydrate 2 lignes (b). Les courbes sont prédites par l'équation $y=a_0x^{a_1}$, où a_0 et a_1 sont des paramètres ajustables	30
Figure 4.5:	Courbes d'adsorption du PO_4 en fonction du pH pour la Si-ferrihydrate (a) et la ferrihydrate 2 lignes (b). Les courbes en trait plein ont été produites par HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption extraites avec GRFIT, des constantes d'acidité extraites avec FITEQL 3.1 et des valeurs de A et N_s	33
Figure 4.6:	Courbes d'adsorption du PO_4 en fonction du pH pour la goethite (a) et la lépidocrocite (b). Les courbes en trait plein ont été produites par HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption extraites avec GRFIT, des constantes d'acidité extraites avec FITEQL 3.1 et des valeurs de A et N_s	34

- Figure 5.1:** Adsorption de PO_4 sur la Si-ferrihydrate (a), la ferrihydrate 2 lignes (b), la goethite (c) et la lépidocrocite (d) en fonction du pH. ($[\text{PO}_4]= 2 \mu\text{M}$, $[\text{Fe}]= 1 \text{ mM}$). Répartition du PO_4 sous forme de complexes de surface. La zone ombragée indique la gamme de pH où l'adsorption a été étudiée 39
- Figure 5.2:** Courbes d'adsorption pour la ferrihydrate 2 lignes, la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate dans des conditions analogues de force ionique, de concentration de PO_4 et de Fe total 41
- Figure 5.3:** Répartition des espèces de surface en fonction du pH pour la Si-ferrihydrate (a), la ferrihydrate 2 lignes (b), la goethite (c) et la lépidocrocite (d) dans un système où seulement H^+ s'adsorbe spécifiquement. La zone ombragée montre la gamme de pH où l'adsorption de PO_4 a été étudiée 43
- Figure 5.4:** Pourcentages d'adsorption pour la ferrihydrate 2 lignes, la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate dans des conditions analogues de force ionique, de concentration de PO_4 et de concentration de sites ($[\text{XOH}]$) en fonction de pH (a) et de ΔpH (b) 44
- Figure 5.5:** Profils de PO_4 dissous (a), de NH_4^+ (b) et rapport molaire N:P calculé (c) dans l'eau interstitielle du lac Tantaré. Modifié de Carignan et al. (1994) 46
- Figure 5.6:** Profil du rapport PO_4/Fe obtenu par extractions sélectives pour la ferrihydrate 2 lignes et Si-ferrihydrate, \circ , la goethite, \blacklozenge , et la lépidocrocite, \bullet , en relation avec la profondeur dans les sédiments du Lac Tantaré (Carignan, résultats non-publiés) 47
- Figure 5.7:** Comparaison entre les profils des rapport $\text{PO}_{4\text{ads}}/\text{Fe}$ prédits et observés au lac Tantaré pour (a): la ferrihydrate 2 lignes, \circ , et la Si-ferrihydrate, Δ , (b): la goethite, \diamond , et (c): la lépidocrocite, \square , en relation avec la profondeur dans les sédiments du Lac Tantaré. Les symboles pleins, \bullet , correspondent aux rapports $\text{PO}_{4\text{ads}}/\text{Fe}$ observés *in situ* 49

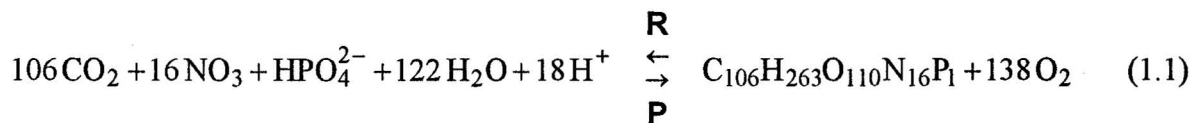
1 INTRODUCTION

1.1 Cycle du phosphore en milieu lacustre

Contrairement aux autres éléments nutritifs (C, N, S), le phosphore ne présente pas de composés volatils. Il s'ensuit que l'échange de phosphore entre le milieu lacustre et l'atmosphère se limite à la déposition de particules atmosphériques (provenant de l'érosion des sols ou d'embruns marins); cette source de phosphore est en général faible. Les sources majeures sont plutôt les déversements d'eaux usées domestiques et industrielles et l'érosion des sols, cette dernière source étant fortement influencée par l'utilisation de fertilisants en agriculture.

Le phosphore est un élément du groupe V dans le tableau périodique. En milieu aquatique, il n'apparaît que sous forme de composés, c'est à dire que ses atomes libres n'ont pas à être considérés; la classe prédominante de molécules à considérer est de loin le groupe des phosphates (Hutchinson, 1957). Les phosphates peuvent être présents sous plusieurs formes en milieu aquatique. Parmi les formes inorganiques, on compte l'orthophosphate ($o\text{-PO}_4$), les polyphosphates, les apatites et d'autres précipités avec Fe, Al et Ca. Les nombreuses formes organiques des phosphates sont largement générées par les organismes vivants, mais aussi par l'homme; elles comprennent des glycoposphates, phospholipides, phosphoprotéines, etc.

La figure 1.1 montre de façon schématique et simplifiée le cycle du phosphore en milieu lacustre. Les orthophosphates dissous sont assimilés par les plantes lors de la photosynthèse, pour former essentiellement le réservoir de PO_4 particulaire, selon la réaction:



L'équation 1.1 montre que les rapports C/P et N/P dans la matière organique autochtone produite sont respectivement de 106 et 16. Plusieurs études montrent que le phosphore est l'élément nutritif qui limite cette productivité primaire en milieu lacustre alors que c'est souvent l'azote en milieu marin (Schindler, 1977; Caraco et al., 1990; Oviatt et al., 1995).

Le phytoplancton qui sédimente libère dans la colonne d'eau des orthophosphates dissous et des phosphates organiques, qui eux-mêmes se transforment en orthophosphates. Ce recyclage des orthophosphates se poursuit dans les sédiments lors de la minéralisation de cette matière organique. La partie des phosphates qui n'est pas recyclée constitue le réservoir de PO_4 réfractaire.

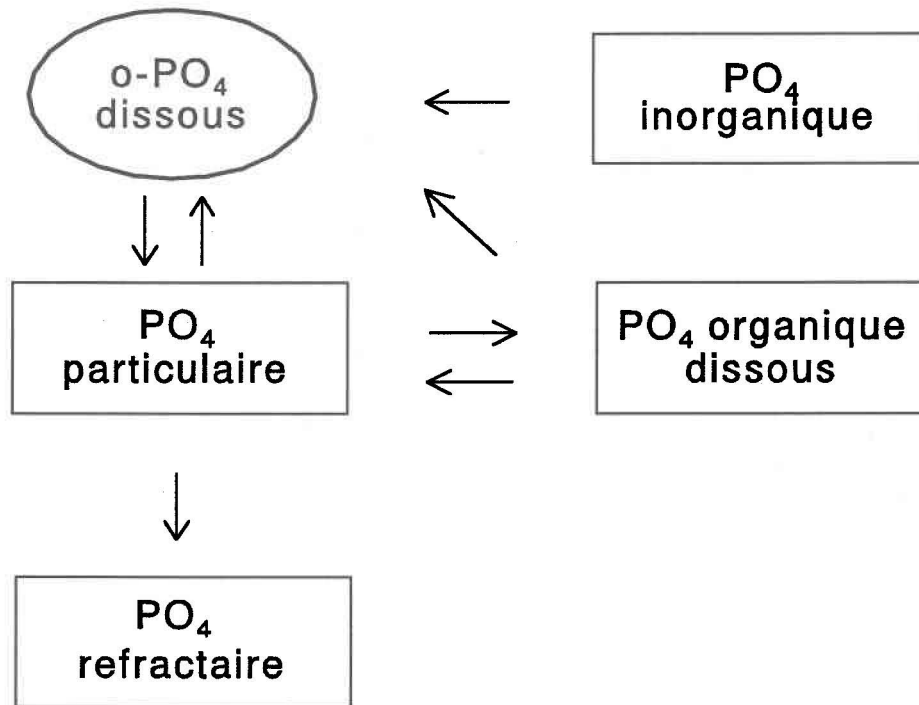


Figure 1.1: Cycle des phosphates

Le cycle des phosphates en milieu lacustre est complexe. Il comprend plusieurs transformations impliquant des variables chimiques et biologiques qui sont encore mal caractérisées.

1.2 Importance de connaître les processus de recyclage et d'immobilisation de P

Le désir de contrôler la fertilité des lacs a suscité, depuis les débuts de la limnologie, des travaux de recherche sur les réactions chimiques et biologiques impliquant les éléments nutritifs en milieu lacustre (Hutchinson, 1957). Ces travaux se sont accentués lorsqu'on a pris conscience des problèmes aigus d'eutrophisation des lacs, dû à un apport accru de substances nutritives. L'identification de P comme élément nutritif qui limite souvent la

production primaire en milieu lacustre a stimulé les études sur les réactions impliquant cet élément. Le but immédiat ou lointain de ces travaux est souvent de prédire le succès de programmes de récupération des lacs, suite à des réductions d'apports externes de phosphates. On cherche en fait à prédire comment une réduction des apports externes peut réduire la concentration interne de P utilisable pour la productivité primaire. Il est clair que si on veut atteindre ce but, il est nécessaire de bien comprendre les processus responsables du recyclage de P et de son immobilisation dans les sédiments.

Plusieurs études montrent qu'une partie importante de la productivité primaire est reminéralisée dans les sédiments (Hargrave, 1980; Nixon, 1981; Caraco et al., 1990). Ces processus de minéralisation libèrent les éléments nutritifs qui peuvent soit s'accumuler sous forme dissoute dans les sédiments et être transportés éventuellement dans la colonne d'eau, soit être repris par des particules sédimentaires minérales ou biologiques et immobilisés. Ainsi, il semble qu'il est primordial de comprendre la rétention de P dans les sédiments pour prédire la concentration de P dans la colonne d'eau (Vollenweider, 1969; Dillon et Rigler, 1974).

1.3 Evidence du rôle du fer dans la rétention de PO_4 dans les sédiments

Mortimer (1941) a suggéré que, dans des conditions oxygènes à l'interface sédiment-eau, les oxyhydroxydes de fer présents près de la surface piègent PO_4 , empêchant sa diffusion dans l'eau surnageante. Par contre, lorsque les conditions deviennent anoxygènes, ces oxyhydroxydes sont réduits et le PO_4 est remis en solution dans les eaux surnageantes, souvent l'hypolimnion. La quantité de PO_4 accumulé dans les eaux anoxygènes pendant la période de stratification peut être aussi importante ou même plus grande que celle apportée de l'extérieur (Caraco et al. 1990). Ce phosphore accumulé dans les eaux anoxygènes pendant la période de stratification peut devenir disponible pour la production primaire lors du mélange des eaux. Par contre, le mélange des eaux oxygène aussi le fer et mène à la formation d'oxyhydroxydes de fer qui peuvent aussi s'associer PO_4 . Ces idées ont été reprises régulièrement par plusieurs chercheurs, par exemple Fonselius (1970) et Lean et al. (1986).

Plusieurs observations suggèrent que les oxyhydroxydes de fer pourraient jouer un rôle important dans la rétention de PO_4 dans les sédiments. Par exemple, Caraco et al. (1989) ont montré, pour 23 milieux aquatiques différents, que la remobilisation du PO_4 sédimentaire est fonction de la concentration de sulfates. Une interprétation de ces

résultats (Caraco et al.; 1989; 1990; 1993) est que l'augmentation de la concentration de sulphates favoriserait la formation de FeS solide, diminuant ainsi la diffusion de Fe(II) vers le haut de la colonne sédimentaire pour former des oxyhydroxydes de fer. Selon cette interprétation, la diminution de la concentration des oxyhydroxydes de fer serait responsable de la diminution de la rétention de PO_4 . Cette interprétation a été retenue pour expliquer que l'accumulation d'AVS (Acid Volatile Sulphide; essentiellement FeS(s)) dans les sédiments était corrélée avec l'accumulation de P dans l'hypolimnion d'un lac (Murray, 1995). Quelques études ont aussi montré que PO_4 était associé aux oxyhydroxydes de fer lacustres. Ainsi, Fortin et al. (1993) ont mesuré des ratios PO_4/Fe élevés (0,003-0,09) dans des particules d'oxyhydroxydes de fer diagenétiques recueillies de sédiments lacustres. Ces observations sont en accord avec les études en laboratoire qui montrent que différents oxyhydroxydes de fer peuvent adsorber efficacement PO_4 (voir la section 1.4). Manning et al. (1983; 1984) ont aussi observé une association de PO_4 avec des oxyhydroxydes de fer amorphes dans les sédiments des lacs Ontario et Erié. De même, une étude sur la dynamique des éléments nutritifs d'un lac de Norvège (Hongve, 1994) a montré une forte corrélation ($p < 0,001$) entre les taux de sédimentation (g/m^2) du PO_4 et du fer particulaire, alors qu'aucune corrélation significative entre les taux de sédimentation du PO_4 et du manganèse n'a été observée. Finalement, Aggett et Roberts (1986) ont comparé les vitesses de dissolution d'anions et d'éléments représentatifs de phases importantes des sédiments lacustres (Fe, Mn, Al, Ca et Si) par EDTA au pH naturel des sédiments. Ils ont observé une très bonne corrélation entre les vitesses de dissolution de PO_4 et celle du fer, suggérant que PO_4 était associé aux oxyhydroxydes de fer.

Malgré toutes les observations qui suggèrent que les oxyhydroxydes de fer jouent un rôle important dans le cycle du phosphate, on ne connaît pas précisément ce rôle. Des réactions qui pourraient être importantes sont la précipitation de minéraux, la coprécipitation et l'adsorption. On s'intéresse dans ce travail à l'adsorption.

1.4 Travaux antérieurs sur l'adsorption de PO_4

Les réactions entre PO_4 et les oxyhydroxydes de fer, les sols et les sédiments ont souvent été décrits mathématiquement par des isothermes de Langmuir, Freundlich ou autres isothermes (par exemple, Hingston et al., 1968, 1970, 1972; Ryden et al. 1977a, 1977b; Sibbesen, 1981). Cette approche ne permet pas une compréhension mécaniste de l'adsorption de PO_4 . De plus, les paramètres obtenus de l'ajustement des données, par exemple, les constantes d'équilibre et les concentrations de sites, ne peuvent être utilisés avec confiance pour prédire l'adsorption de PO_4 dans des milieux autres que celui pour

lequel l'ajustement des données a été fait. C'est dû au fait que les paramètres extraits sont des fonctions inconnues du pH, de la force ionique et d'autres facteurs. Cette approche doit être regardée comme un exercice d'ajustement de données strictement empiriques (Goldberg et Sposito, 1984) présentant un pouvoir de prédiction très limité.

Le modèle de complexation de surface (SCM) introduit dans les années 1970 (Stumm et al., 1976; Schindler et al., 1976; voir la section 2.2 pour une brève description), a constitué une avance conceptuelle importante pour aider à comprendre le mécanisme d'adsorption de PO_4 sur des solides comme les oxyhydroxydes de métaux. De plus, comme il est basé sur des principes chimiques reconnus et qu'il tient compte explicitement des variables importantes pour l'adsorption de PO_4 , il devrait permettre de prédire adéquatement l'adsorption de PO_4 dans des conditions autres que celles de sa calibration. Curieusement, malgré les avantages évidents du SCM sur les autres modèles, l'importance de PO_4 en milieu aquatique, et la reconnaissance d'un rôle important des oxyhydroxydes de fer dans le cycle de PO_4 , peu d'études ont été réalisées pour décrire avec le SCM l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer. Les seules études ont été effectuées avec la goethite (Sigg et Stumm, 1980; Stumm et al., 1980; Goldberg et Sposito, 1984; Hawke et al., 1989; Nilsson et al., 1992; Lumsdon et Evans, 1994).

D'autres oxyhydroxydes de fer peuvent être importants en milieu aquatique. Ainsi, Fortin et al. (1993) ont montré que la ferrihydrite et la lépidocrocite étaient des oxyhydroxydes de fer diagénétiques importants dans plusieurs lacs. De plus, leurs résultats suggèrent que la ferrihydrite contient du silicium. Pourtant, on ne retrouve aucune étude d'adsorption de PO_4 sur ces oxyhydroxydes de fer interprétée dans le cadre du SCM. Ceci démontre qu'il existe un besoin important de déterminer les constantes d'adsorption de PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer ressemblant à ceux retrouvés dans les sédiments naturels.

Quelques auteurs ont tenté de caractériser les complexes que forme PO_4 à la surface de la goethite. Le groupe le plus actif dans ce domaine a été celui de Parfitt (Parfitt et al., 1975; Parfitt et Atkinson, 1976). Ils ont entre autre montré par spectroscopie infrarouge que les complexes de surface se font par remplacement des groupements $-\text{OH}$ à la surface des oxyhydroxydes de fer, que les complexes de surface de PO_4 existent dans plusieurs états de protonation et qu'il y a formation de complexes binucléaires (de la forme Fe-O-P-O-Fe). Sigg et Stumm (1980) ont aussi trouvé que l'ajout d'un complexe binucléaire améliorait l'ajustement de leurs données d'adsorption de PO_4 sur la goethite traitées avec le SCM. La présence de complexes binucléaires de PO_4 à la surface de la goethite est cependant contredite par d'autres chercheurs qui n'ont pas eu à invoquer ces complexes pour expliquer

leurs résultats par le SCM (Goldberg et Sposito, 1984; Hawke et al., 1989; Nilsson et al., 1992).

D'autres études concernant l'adsorption de PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer ont porté sur la vitesse d'adsorption (Anderson et al., 1985; Bolan et al., 1985; Parfitt, 1989) et sur la compétition des ions majeurs de l'eau de mer et des substances humiques pour l'adsorption de PO_4 sur la goethite (Hawke et al., 1989). Ces études mettent en relief que la cinétique d'adsorption montre deux phases: l'une, rapide, impliquant la formation de complexes de surface et l'autre, lente, impliquant la diffusion de PO_4 dans les pores. Elles montrent aussi que les substances humiques, Mg^{2+} , SO_4^{2-} et F^- diminuent l'adsorption de PO_4 sur la goethite (Hawke et al., 1989).

1.5 Objectifs

Considérant ce qui précède, les objectifs du travail sont motivés par i) le peu de données thermodynamiques sur l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer pertinents au milieu aquatique, interprétées dans les termes du SCM et ii) le besoin de telles données pour comprendre le rôle de l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer naturels. Ils sont:

- ❖ D'étudier l'adsorption de PO_4 sur la ferrihydrite, la Si-ferrihydrite, la goethite et la lépidocrocite qui sont des oxyhydroxydes de fer importants en milieu aquatique
- ❖ D'interpréter les résultats selon le modèle SCM

Dans le reste du texte, l'utilisation du terme phosphate (ou PO_4) signifie orthophosphates.

2 CONCEPTS THEORIQUES

2.1 Oxyhydroxydes de fer et charge de surface

Parmi les solides les plus importants pour l'adsorption des anions, on retrouve les oxyhydroxydes de fer. Dans ce document, le terme "oxyhydroxyde" désigne l'ensemble des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes. Ils possèdent de grandes surfaces spécifiques et contribuent largement à la capacité d'adsorption des sédiments (Belzile et Tessier, 1990; Fortin et al., 1993).

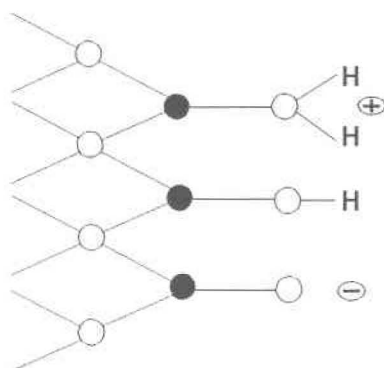
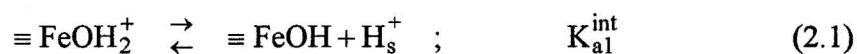
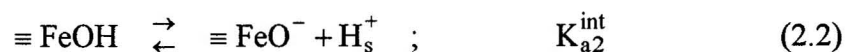


Figure 2.1: Surface d'un oxyhydroxyde de fer couverte de groupements hydroxyles amphotères ;
•, fer; ○, oxygène. Modifié de Stumm (1992a)

Lorsque la surface d'un oxyhydroxyde de fer est exposée à un environnement aqueux, elle se couvre de groupements hydroxyles (Stumm, 1992a). Les ions Fe(III) se trouvant en surface se lient à des molécules d'eau qui se dissocient en groupes -OH amphotères; ils peuvent alors s'associer à un proton et acquérir une charge positive ($\equiv\text{FeOH}_2^+$), ou perdre un proton et devenir chargés négativement ($\equiv\text{FeO}^-$), comme l'illustre la figure 2.1. Souvent, la charge globale de l'oxyhydroxyde de fer résulte en grande partie du transfert de protons à la surface et dépend donc du pH. L'atome de fer lié au groupement hydroxyle peut agir comme un acide de Lewis et échanger son groupe -OH contre un autre ligand comme PO_4^{3-} par exemple (Atkinson et al., 1974; Russell et al., 1974; Martin et Smart, 1987).

On peut représenter les transferts de protons à la surface des oxyhydroxydes de fer par les réactions suivantes:





où $\equiv \text{FeOH}_2^+$, $\equiv \text{FeOH}$ et $\equiv \text{FeO}^-$ désignent des sites à la surface chargés positivement, neutres et chargés négativement et H_s^+ représente la concentration des ions H^+ près de la surface. K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} sont des constantes d'acidité intrinsèques.

2.2 Modèle de complexation de surface: couche diffuse

Tous les modèles de complexation de surface (SCM) sont basés sur des concepts fondamentaux (Dzombak et Morel, 1990):

- L'adsorption sur les oxyhydroxydes se fait sur des groupements hydroxyles en surface.
- Les réactions de complexation sur les oxyhydroxydes peuvent être décrites quantitativement par la loi d'action de masse et la balance de matière.
- La charge et le potentiel électrique de surface résultent des réactions de complexation de surface et les influencent.
- L'effet de la charge sur l'adsorption peut être pris en compte par un facteur de correction dérivé de la théorie de la double couche électrique (EDL).

Ce qui distingue les SCM l'un de l'autre, c'est le modèle physique de l'interface, c'est-à-dire la représentation qu'on se fait de l'interface. Ceci affecte les types de réactions de surface qu'on considère et les corrections électrostatiques appliquées aux ions. Les charges à la surface des solides sont contrebalancées dans la solution près de la surface par des contre-ions de charge inverse afin que le système soit globalement neutre. La théorie de l'EDL (zone où la concentration des ions près de la surface est plus élevée que dans le coeur de la solution), a été proposée par Gouy et Chapman et développée ultérieurement par d'autres chercheurs. Plusieurs modèles de complexation de surface (couche diffuse, triple couche...) font intervenir l'EDL.

Dans le modèle de la couche diffuse, on représente l'interface eau-oxyde comme étant l'ensemble de deux couches chargées différentes; une couche de surface et une couche diffuse de contre-ions en solution. Tous les ions adsorbés spécifiquement font partie de la couche de surface et les ions adsorbés non spécifiquement sont assignés à la couche diffuse (Fig.2.2). Les ions de la couche diffuse suivent une distribution de Gouy-Chapman (Dzombak et Morel, 1990).

Nous avons choisi d'utiliser le modèle de la couche diffuse pour modéliser nos résultats car il est plus simple et requiert moins de paramètres d'ajustement que les autres modèles SCM. De plus, il est applicable pour une large gamme de conditions chimiques, contrairement au modèle de capacité constante qui s'applique seulement pour les forces ioniques élevées et il décrit bien le comportement d'adsorption du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer. C'est d'ailleurs ce modèle que Dzombak et Morel (1990) ont utilisé pour créer une table de constantes d'adsorption de différents anions et cations sur les oxydes de fer amorphes, à partir de données expérimentales.

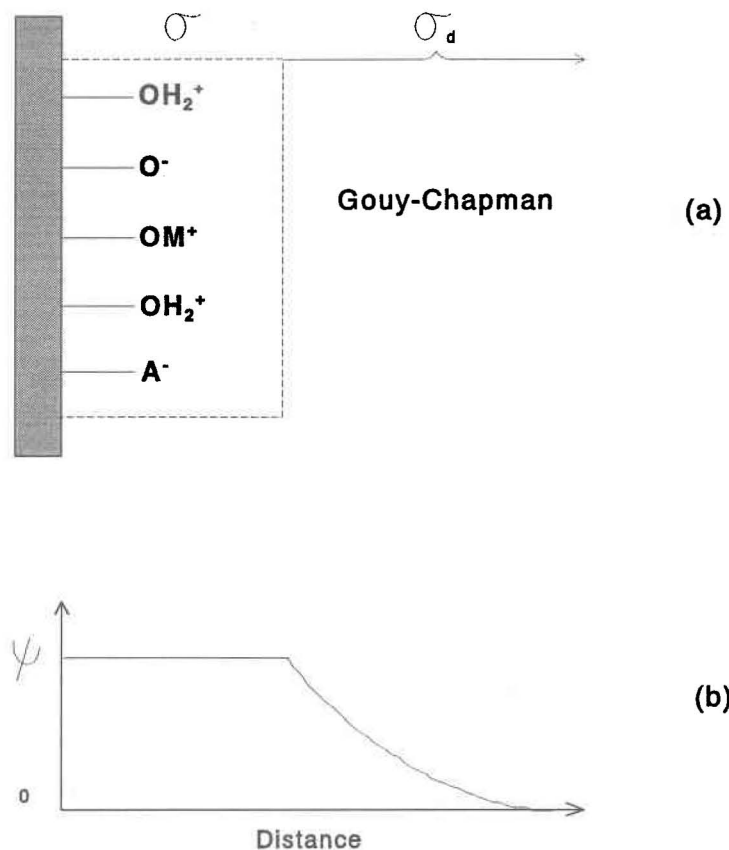


Figure 2.2: (a) Représentation schématique de l'adsorption sur un oxyde d'après le modèle de la couche diffuse. (b) Diminution du potentiel électrique dans la couche diffuse. Modifié de Dzombak et Morel (1990)

Dans les modèles de complexation de surface, les réactions d'adsorption sont traitées comme des réactions de complexation en solution, donc les groupements hydroxyles à la

surface, comme des ligands. La différence entre les réactions de complexation en solution et celles à l'interface du solide provient de l'énergie électrostatique qui existe entre l'ion chargé qui s'adsorbe et la surface chargée du solide.

On peut relier les activités des espèces en solution à celles des espèces adsorbées par l'équation de Boltzmann qui dépend du potentiel

$$\{A\}_s = \{A\}_c e^{(-zF\psi/RT)} \quad (2.3)$$

où $\{A\}_s$ et $\{A\}_c$ sont respectivement, l'activité de l'ion A à la surface de l'oxyde dans la double couche et dans le coeur de la solution; z est la charge de l'ion A; F est la constante de Faraday (96,485 C/mol); ψ , le potentiel électrostatique au plan désigné pour l'adsorption; R, la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K); et T est la température absolue (K). Rappelons que l'activité d'un ion est reliée à sa concentration par

$$\{A^z\} = \gamma_z [A^z] \quad (2.4)$$

où γ_z est le coefficient d'activité pour un ion A de charge z. Puisque les coefficients d'activité des espèces de surface ne peuvent être évalués, il est commun de leur supposer une valeur unitaire.

Déplacer les ions près de la surface chargée de l'oxyde à travers le potentiel électrique nécessite de l'énergie, mais il est impossible de mesurer les contributions chimique et électrostatique de l'énergie totale requise pour l'adsorption (Sposito, 1984). Nous pouvons tout de même séparer conceptuellement la variation d'énergie libre totale d'adsorption (ΔG°_{tot}) en deux parties

$$\Delta G^\circ_{tot} = \Delta G^\circ_{int} + \Delta G^\circ_{coul} \quad (2.5)$$

où ΔG°_{int} est le terme chimique de l'énergie libre d'adsorption et ΔG°_{coul} est la part électrostatique qui représente l'énergie requise pour transporter un ion du coeur de la solution (où le potentiel électrostatique est nul), au site où il sera adsorbé (au potentiel ψ). Alors l'équation 2.5 devient

$$\Delta G^\circ_{tot} = \Delta G^\circ_{int} + \Delta zF\psi \quad (2.6)$$

où Δz est la variation de la charge de surface causée par l'adsorption.

Puisque la variation d'énergie libre standard est reliée à la constante d'équilibre

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.7)$$

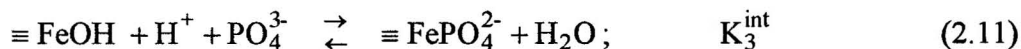
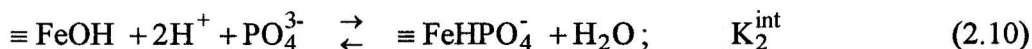
on peut réécrire l'équation 2.6 ainsi

$$K^{int} = K^{app} e^{(\Delta z F \psi / RT)} \quad (2.8)$$

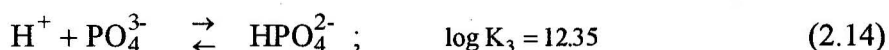
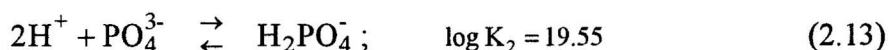
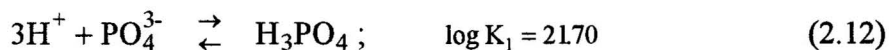
où K^{int} est une constante d'adsorption intrinsèque, hypothétique pour une charge de surface nulle, qui ne tient pas compte des interactions électrostatiques. K^{app} est une constante d'adsorption apparente, mesurable expérimentalement pour des conditions données. Elle inclut les effets de la charge de surface et, dépend donc de l'ionisation de la surface de l'oxyde.

2.3 Complexation de surface du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer

Dans le modèle de couche diffuse, tel que considéré par Dzombak et Morel (1990), l'adsorption d'un anion comme PO_4 est vue comme un échange de ligand. Par exemple, Dzombak et Morel donnent les réactions



Pour modéliser l'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer, on doit considérer ces réactions de complexation de surface, les réactions d'acidité de surface (équations 2.1 et 2.2), la surface spécifique et la densité de charge de l'oxyhydroxyde, les concentrations de PO_4 et d'oxyhydroxydes de fer dans le système, ainsi que les réactions acide-base de l'acide phosphorique (Smith et Martell, 1976):



L'adsorption sera donc fonction du pH. Les complexes favorisés à pH élevé seront ceux impliquant le moins de protons, et à l'inverse, les complexes incluant le plus de protons seront favorisés à bas pH.

3 METHODOLOGIE

3.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer

3.1.1 Si-ferrihydrate

Nous avons effectué la synthèse de la ferrihydrate 6 lignes (Si-ferrihydrate) selon la méthode de Schwertmann et Thalmann (1976), modifiée par Rancourt (1993). On a synthétisé la ferrihydrate 6 lignes par l'oxydation lente d'une solution de Fe(II) à pH constant, en présence de silicium.

La Si-ferrihydrate a été préparée, à température ambiante, dans un récipient en polyéthylène haute densité (HDPE) en ajoutant 2,39 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à un litre d'eau ultra-pure préalablement débarrassée du dioxyde de carbone dissous en y faisant barbotter de l'azote pendant douze heures. De l'azote circulait dans une solution de NaOH 0,1 M pour enlever les traces de dioxyde de carbone qu'il contenait avant de barbotter dans l'eau ultrapure. On a ajouté 0,51 g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ au milieu réactionnel pour éviter la formation de lépidocrocite. Le rapport molaire Si:Fe (égal à 0,15) utilisé dans la solution visait à obtenir environ 3,6% de Si (rapport molaire de 0,13) dans la Si-ferrihydrate, ce qui se rapproche de ce qui a été trouvé dans des oxyhydroxydes de fer naturels (Carlson et Schwertmann, 1981; Fortin et al., 1993; Parfitt et al., 1992). Durant la synthèse, on a maintenu le pH constant à $6,30 \pm 0,05$, avec une solution de NH_4OH 1% (v/v) ajoutée par un titrateur automatique, ainsi qu'une agitation continue de la solution. On a aussi fait barbotter de l'oxygène, 1 à 2 bulles par seconde. Un courant d'azote circulait continuellement à la surface du liquide pour minimiser la diffusion de CO_2 dans la solution.

Lorsque le pH ne variait plus, après environ 6 heures, la réaction était terminée. La suspension a été centrifugée et lavée cinq fois avec de l'eau ultra-pure. La Si-ferrihydrate séchée et broyée était d'un brun rouge très foncé.

3.1.2 Ferrihydrate 2 lignes ($5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

La synthèse de la ferrihydrate 2 lignes, ou oxyde de fer amorphe, a été effectuée d'après la méthode de Davis (1977), adaptée par Rancourt (1993).

On a préparé la ferrihydrate amorphe dans un récipient en HDPE en dissolvant 2 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 400 mL d'eau ultra-pure débarrassée du CO_2 tel qu'indiqué dans la

méthode de préparation de la ferrihydrite 6 lignes. La force ionique de la solution a été ajustée à 0,1 M avec du NaNO_3 . La ferrihydrite 2 lignes synthétique a été obtenue en maintenant le pH entre 7,5 et 8,5 avec des solutions de NaOH 0,1 M et 1 M pendant quatre heures sous atmosphère d'azote. Ensuite, on a centrifugé et lavé la suspension cinq fois avec de l'eau ultra-pure. L'oxyde de fer formé était brun rouge.

La ferrihydrite 2 lignes a été fraîchement préparée chaque fois qu'on l'a utilisée pour les expériences, car le vieillissement de la suspension transforme la ferrihydrite en goethite.

3.1.3 Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)

La synthèse de la goethite a été réalisée selon la méthode de Atkinson et al. (1967). On l'a obtenue en ajoutant 12,5 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 250 mL d'eau ultra-pure dans un récipient en HDPE. On a augmenté le pH à 12 avec une solution de KOH 2,5 M et la solution a été vieillie au four à 60°C pendant 24 heures.

Par la suite, la suspension a été centrifugée et lavée cinq fois avec de l'eau ultra-pure. La goethite séchée et broyée était jaune foncé.

3.1.4 Lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)

La lépidocrocite a été synthétisée, dans une bouteille de HDPE, selon la méthode de Schwertmann et Thalmann (1976), modifiée par Rancourt (1993).

Elle a été obtenue par oxydation lente d'une solution de $\text{Fe}(\text{II})$ par l'oxygène à pH constant. On a d'abord fait barbotter de l'azote dans 250 mL d'eau ultra-pure tel que décrit pour la synthèse de la ferrihydrite 6 lignes. On y a ajouté 5 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et le pH a été maintenu constant à $6,0 \pm 0,1$ avec une solution de NH_4OH 3% (v/v). L'agitation était rapide (~ 1000 rpm). De l'oxygène a barbotté dans la solution à raison de une à deux bulles par seconde. Pour éviter que la surface de la solution ne soit en contact avec le CO_2 ambiant, on y a fait circuler un courant d'azote en continu. La solution d'ammoniaque a été ajoutée par un titrateur automatique par aliquotes de 0,05 à 0,07 mL à toutes les 3 secondes si nécessaire. La burette du titrateur automatique ne devait pas tremper directement dans la suspension car ceci entraînait la formation indésirable de magnétite sur l'emboût de la burette, probablement parce que le pH local était élevé.

Lorsque le pH ne variait plus, après environ sept heures, la réaction était terminée. La suspension a été centrifugée et lavée cinq fois avec de l'eau ultra-pure. La lépidocrocite séchée à température ambiante et broyée était jaune orangé.

3.2 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer

3.2.1 Diffraction-X

Les quatre oxyhydroxydes de fer synthétisés ont été caractérisés par diffraction-X afin de s'assurer de la correspondance du produit avec l'oxyde de fer voulu. Les échantillons ont été séchés à température ambiante et broyés. Ils ont été confiés au Centre de Recherches Minérales (CRM) du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec pour l'obtention du spectre de diffraction-X (Diffractomètre Rigaku Rotaflex, radiation $\text{CuK}\alpha$).

3.2.2 Surface spécifique

La surface spécifique des oxyhydroxydes, (A ; m^2/g) a été déterminée par l'analyse de l'isotherme Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les mesures de surface spécifique pour la goethite et la lépidocrocite ont été réalisées au laboratoire du Centre de Recherches Minérales (CRM) du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec. Le prétraitement des échantillons pour éliminer l'eau adsorbée physiquement s'est fait à 200°C sous vide pendant 20 heures. La Si-ferrihydrate a été analysée au Centre de Recherches en Sciences et Ingénierie des Macromolécules (CERSIM) de l'Université Laval. Le prétraitement des échantillons s'est fait à 120°C pour minimiser les changements dans la structure moléculaire de la ferrihydrate (Stanjek et Weidler, 1992). Pour les solides poreux comme la ferrihydrate 2 lignes, les valeurs de surface spécifique obtenues par la méthode BET sont peu reproductibles. Pour ce solide, particulièrement, la détermination de la surface spécifique dépend en grande partie de l'opération de dégazage de l'échantillon. Le dégazage est très délicat, puisque la température à laquelle il faut dégazer l'échantillon amène des changements de sa surface par la perte de molécules d'eau liées chimiquement, et donc, une sous-estimation de la surface spécifique (Yates, 1975; Davis et Leckie, 1978). Nous avons donc préféré utiliser la valeur de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ recommandée par Dzombak et Morel (1990) pour la ferrihydrate amorphe. Cette estimation provient d'un compromis entre la surface spécifique théorique calculée et les mesures BET sous-estimées.

3.2.3 Titrage acide-base

En solution aqueuse, les groupements hydroxyles à la surface des oxyhydroxydes de fer peuvent libérer ou s'approprier des protons et ainsi faire varier la charge de surface de l'oxyhydroxyde. Lorsqu'on ajoute un acide ou une base à une suspension d'oxyhydroxyde, le solide consomme H^+ ou OH^- . Un excès, ou une déficience en protons à la surface en résulte.

Si on applique la condition d'électroneutralité qui prévaut à tous les points d'une courbe de titrage, on obtient l'équation suivante pour une suspension d'oxyhydroxyde de fer dans un système sans CO₂, sans perte ou contamination de H⁺ introduites par l'électrolyte ou les récipients

$$C_B + [H^+] + [\equiv Fe - OH_2^+] = C_A + [OH^-] + [\equiv Fe - O^-] \quad (3.1)$$

où C_B et C_A sont respectivement les concentrations de base et d'acide ajoutées à la suspension. Pour chaque ajout de base ou d'acide, on note le pH et on peut tracer une courbe du pH en fonction de l'ajout total d'acide (TOTH) que l'on calcule par C_A-C_B.

Les valeurs de K_{a1}, K_{a2} et la concentration de sites ont été obtenues par Rancourt (données non publiées, obtenues en adoptant les valeurs de A et N_s de Dzombak et Morel (1990)) pour la ferrihydrite 2 lignes, la goethite et la lépidocrocite, avec le logiciel d'optimisation itérative FITEQL, version 3.1. Ce logiciel permet la détermination des constantes d'équilibres chimiques à partir de données expérimentales par la méthode de Gauss (Herbelin et Westall, 1994). Cette procédure était justifiée par le fait que nous avons synthétisé ces oxyhydroxydes de fer de la même façon que Rancourt (1993) et que leurs spectres de diffraction-X étaient semblables. Par contre, nous avons dû effectuer un nouveau titrage acide-base pour la Si-ferrihydrite puisque celle-ci présentait un spectre de diffraction-X un peu différent de celle préparée par Rancourt (1993).

Pour la Si-ferrihydrite, les titrages ont été effectués à trois forces ioniques différentes 0,001, 0,01 et 0,1 M, tel que préconisé par Hayes et al. (1991), afin de déterminer le pH de charge nulle de la surface de l'oxyhydroxyde, le pH_{ZPC}, qui correspond au point de croisement des courbes. L'électrolyte indifférent utilisé était le NaNO₃ Suprapur. On a d'abord préparé une suspension d'oxyhydroxyde de fer d'environ 30 mg dans 20 mL de solution de NaNO₃ à la force ionique la plus basse. Après avoir attendu 16 heures pour permettre au solide de s'hydrater, on a fait circuler de l'azote dans la suspension pendant une heure afin d'éliminer le CO₂ le plus possible. Les étapes subséquentes du titrage ont été effectuées en présence d'un courant d'azote (barbotage). Le pH a été ajusté autour de 4 avec du HNO₃ et on a noté le volume d'acide ajouté. Par la suite, on a ajouté le NaOH par petits volumes en notant le pH après chaque ajout jusqu'à pH 10. Pour les deuxième et troisième titrages, le pH a été réajusté à 4 avec du HNO₃ en notant les volumes ajoutés et la force ionique augmentée en ajoutant la quantité nécessaire de NaNO₃ avant d'effectuer le titrage.

Le titre exact des solutions de NaOH et de HNO₃ doit être connu. Pour le déterminer, nous avons procédé par titrimétrie. Le tris(hydroxyméthyle)aminométhane (THAM) a servi à déterminer le titre du HNO₃ et le phtalate d'hydrogène et de potassium (PHT) celui du NaOH (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1985).

3.3 Expériences d'adsorption

Cette section décrit d'abord la méthode utilisée pour effectuer les expériences d'adsorption des phosphates avec les quatre phases d'oxyhydroxydes de fer synthétisées. L'approche utilisée pour vérifier les pertes et contaminations possibles par le matériel et déterminer les temps d'équilibration du phosphore avec les oxydes de fer y est ensuite exposée. Enfin, on y décrit les méthodes analytiques employées et comment on a procédé pour l'extraction des paramètres d'adsorption.

3.3.1 Protocole utilisé lors des expériences d'adsorption

Si-ferrihydrate et lépidocrocite. Pour les expériences d'adsorption du phosphate en fonction du pH sur la Si-ferrihydrate et la lépidocrocite, nous avons procédé de la façon suivante. Dans quatre bouteilles en HDPE de 60 mL, on a introduit 40 mL d'une solution de NaNO₃ 0,01M (électrolyte indifférent). A chaque bouteille, on a ajouté, sous forme solide, une même quantité de l'oxyhydroxyde étudié (~3 à 4 mg, ±0,05 mg entre les échantillons) pour obtenir une suspension de concentration visée de 0,001 M en Fe. La masse molaire utilisée dans les calculs pour tous les oxyhydroxydes de fer était de 89 g/mole. Une des 4 bouteilles (désignée BP) a servi de témoin pour vérifier la contamination en PO₄ apportée par les réactifs et les manipulations. Une 5^{ème} bouteille (désignée BFe) n'a reçu que l'électrolyte indifférent, sans oxyhydroxyde de fer et a servi de témoin pour vérifier la concentration de PO₄ totale ajoutée. Après y avoir fait barbotter de l'azote pendant au moins 30 minutes, toutes les bouteilles (munies de bouchons) ont été introduites dans une boîte à gants et toutes les manipulations ultérieures ont été effectuées sous atmosphère d'azote, sans CO₂. L'azote utilisé dans la boîte à gants était de grade UHP (Air Liquide). Un piège constitué de pastilles de NaOH solides dans un contenant a été installé dans la boîte à gants pour capter le CO₂ qui aurait pu être amené par l'azote.

Une fois les bouteilles introduites dans la boîte à gants, le pH dans les 3 bouteilles de réaction destinées à mesurer l'adsorption a été ajusté, directement dans les bouteilles, avec une solution de NaOH à des valeurs initiales qui variaient de 0,1 unité de pH d'une bouteille à l'autre. Le volume d'acide ou de base utilisé pour ajuster le pH a été compilé pour chaque

échantillon, afin de corriger pour la dilution. Une expérience préliminaire d'adsorption de PO_4 sur l'oxyhydroxyde de fer étudié a servi à estimer la gamme de pH nécessaire pour étudier l'adsorption de PO_4 de 0 à 100%; nous avons choisi comme valeurs initiales les valeurs de pH qui correspondaient au minimum d'adsorption. Nous avons ensuite ajouté aux bouteilles de réaction, ainsi qu'au témoin BFe, 500 μL d'une solution de PO_4 (1,6 mM) contenant du ^{32}P (20 $\mu\text{Ci}/\text{mL}$) pour obtenir une concentration d'environ 2 μM . L'autre bouteille (BP), contenant l'électrolyte indifférent, n'a pas reçu de PO_4 . Le pH dans les témoins BFe et BP a été ajusté à l'une des valeurs initiales des 3 bouteilles de réaction servant à mesurer l'adsorption.

Les bouteilles ont été agitées (Rotomixer, 100 rpm) pendant le temps nécessaire pour l'équilibration (48 heures pour la Si-ferrihydrate et la lépidocrocite; voir la section 3.3.4 pour la méthode utilisée pour déterminer ces temps d'équilibration). Nous avons alors mesuré le pH (considéré comme le pH d'équilibre) et prélevé après agitation un échantillon de 1,5 mL de suspension dans chaque bouteille de réaction et de témoin. Pour éviter de changer la concentration de Fe particulaire, on agitait vigoureusement la suspension avant chaque prélèvement. Le pH dans les bouteilles de réaction a été ensuite abaissé de 0,3 unité de pH avec un volume connu de solution de HNO_3 . Nous avons attendu de nouveau le temps nécessaire pour l'équilibration, mesuré le pH et prélevé des aliquotes de 1,5 mL de suspension. Cette procédure s'est poursuivie jusqu'à ce qu'on atteigne environ 100% d'adsorption.

Goethite. Le protocole décrit ci-dessus pour la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate a été suivi pour la goethite avec les modifications suivantes: i) plutôt que trois bouteilles de réaction, nous en avons utilisé dix, en plus des témoins BP et BFe; ii) le pH des échantillons a été abaissé d'un unité de pH après chaque prélèvement; iii) l'électrolyte indifférent avait une force ionique de 0,1 M car la gamme de pH à couvrir allait jusqu'à 12; iv) le temps d'équilibration était de 72 heures (voir la section 4.3).

Ferrihydrate 2 lignes. Le protocole décrit ci-dessus pour la lépidocrocite et la Si-ferrihydrate a été suivi pour la ferrihydrate 2 lignes à l'exception du nombre de bouteilles de réaction utilisées. Pour les expériences d'adsorption impliquant la ferrihydrate 2 lignes, nous avons préparé simultanément des suspensions pour autant de bouteilles de réaction qu'il y avait de valeurs de pH pour lesquelles il fallait mesurer l'adsorption. La suspension fraîchement préparée a été lavée et ajoutée directement aux bouteilles (4 mL de suspension concentrée + 36 mL d'électrolyte indifférent). Nous avons dû procéder de cette façon parce que cet oxyhydroxyde pouvait se transformer en goethite, particulièrement aux valeurs de pH élevées. Pour minimiser cette transformation, nous avons décidé de minimiser le temps

de séjour de la suspension dans le milieu réactionnel. Le temps d'équilibration était de 24 heures (voir la section 4.3).

Les gammes de pH suivantes ont été couvertes pour les différents oxyhydroxydes de fer: de 7,6 à 11,0 pour la Si-ferrihydrate, de 7,9 à 11,3 pour la lépidocrocite, de 8,6 à 11,3 pour la goéthite et de 8,7 à 12,3 pour la ferrihydrate 2 lignes.

Les aliquotes de suspension prélevées ont été transférées dans la boîte à gants, dans des tubes à microcentrifugation étanches (polypropylène; 1,5 mL; Fisherbrand, #05-407-10) et sorties de la boîte à gants. Ces échantillons ont été centrifugés à 18000 g pendant 5 minutes. Le surnageant a été prélevé à l'aide d'une seringue en polypropylène et polyéthylène de 5 mL (Fortuna) et d'une aiguille (Becton Dickinson & Co., 18G1½) à travers le couvercle du tube pour éviter tout contact avec le CO₂. La seringue a été rincée 2 fois avec de l'eau ultrapure entre chaque prélèvement et débarrassée des traces d'eau de rinçage.

Les surnageants ont servi pour trois types de mesures. Premièrement, le ³²PO₄ dans le surnageant des échantillons et des témoins a été mesuré par comptage de la radiation β (section 3.3.5.1). Le PO₄ total ajouté aux échantillons a été mesuré dans le témoin BFe par autoanalyseur Technicon (section 3.3.5.1). Finalement, les concentrations de fer ont été mesurées dans les surnageants afin de corriger, au besoin, pour la présence de PO₄ colloïdal de la façon décrite ci-dessous. La concentration de ³²PO₄ mesurée dans le surnageant ([PO₄]_{sum}) représentait en effet la somme de PO₄ dissous ([PO₄]_{diss}) et de PO₄ adsorbé sur des colloïdes d'oxyhydroxydes de fer ([PO₄]_{coll}) qui ne sont pas enlevés par la centrifugation:

$$[\text{PO}_4]_{\text{sum}} = [\text{PO}_4]_{\text{coll}} + [\text{PO}_4]_{\text{diss}} \quad (3.2)$$

Une équation semblable peut-être écrite pour la concentration de fer dans le surnageant ([Fe]_{sum}) qui représente la somme des concentrations du Fe dissous ([Fe]_{diss}) et du Fe colloïdal ([Fe]_{coll}):

$$[\text{Fe}]_{\text{sum}} = [\text{Fe}]_{\text{coll}} + [\text{Fe}]_{\text{diss}} \quad (3.3)$$

On estime [Fe]_{coll} en soustrayant, de la valeur mesurée [Fe]_{sum}, la valeur de [Fe]_{diss} calculée par le modèle d'équilibre HYDRAQL en supposant l'équilibre de solubilité de l'oxyhydroxyde de fer utilisé. On peut ensuite estimer [PO₄]_{coll} avec l'équation suivante:

$$\frac{\{\text{PO}_4\}}{\{\text{Fe}\}} = \frac{[\text{PO}_4]_{\text{coll}}}{[\text{Fe}]_{\text{coll}}} \quad (3.4)$$

où $\{PO_4\}/\{Fe\}$ est le rapport molaire $PO_4:Fe$ dans l'oxyhydroxyde de fer solide. L'équation 3.4 fait l'hypothèse que le rapport PO_4/Fe est identique dans les grosses particules d'oxyhydroxydes de fer et les colloïdes de fer. Connaissant $[PO_4]_{coll}$, on peut calculer $[PO_4]_{diss}$ avec l'équation 3.2.

Les concentrations de Fe mesurées dans les surnageants ont toujours été égales ou plus faibles que les valeurs calculées de $[Fe]_{diss}$, ce qui a rendu inutile, dans les faits, l'utilisation des équations 3.2 à 3.4.

3.3.2 Nettoyage du matériel de laboratoire

Tout le matériel de laboratoire utilisé pour les expériences tel que les récipients, seringues, fioles jaugées, spatules ou autres devait tremper dans l'acide chlorhydrique 1 N pendant une nuit avant son utilisation. Le matériel taché d'oxydes de fer a été lavé avec une solution saturée d'acide oxalique ou avec HCl 6 N. Le matériel a ensuite été rincé avec de l'eau déminéralisée plusieurs fois et rincé dans l'eau ultra-pure. Le matériel a été séché à l'air libre. Nous avons évité le nettoyage avec des détergents contenant des phosphates.

3.3.3 Vérification des pertes et de la contamination par le matériel

Les concentrations de phosphates utilisées dans les expériences d'adsorption étaient faibles (~micromolaires). Afin de s'assurer que la variation de la concentration de PO_4^{3-} au cours de ces expériences était due uniquement à l'adsorption par les oxydes de fer, il a fallu vérifier que le matériel utilisé ne causait pas de perte ou de contamination de PO_4 pour les solutions. Les tests de vérification ont été effectués à deux pH extrêmes, pH 4 et pH 12. Les récipients en HDPE et l'électrode à pH constituaient le matériel testé.

On a préparé une solution avec un sel de phosphate soluble ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$), 1 μM en PO_4^{3-} . Pour simuler le temps d'exposition du matériel avec la solution, les récipients en HDPE ont été mis en contact avec les solutions de PO_4^{3-} pendant trois jours. L'électrode était mise en contact avec les solutions deux fois 30 minutes par jour pendant 3 jours. On a calibré l'électrode avec les solutions tampon pH 7,00 et 10,00 entre chaque série de répliqués et l'électrode a été rincée avec de l'eau ultrapure par la suite. Les solutions tampons utilisées ne contenaient pas de phosphate. Le tampon pH 7,00 a été préparé à partir d'un mélange de 50,0 mL de solution tris(hydroxyméthyl)aminométhane (THAM) 0,1 M et 46,6 mL de HCl 0,1 M. Le tampon pH 10,00 contenait 50,0 mL de solution de bicarbonate de sodium 0,05 M et 10,7 mL de NaOH 0,1 M. On a effectué des prélèvements à intervalles de temps

variables. La concentration en PO_4 a été déterminée par une méthode colorimétrique décrite à la section 3.3.5.1. Les expériences ont été menées en triple.

3.3.4 Détermination des temps d'équilibration

Ces expériences ont été menées en triple, dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote comme décrit à la section 3.3.1.

Pour chaque oxyhydroxyde de fer, on a préparé trois bouteilles de réaction en HDPE de 60 mL contenant 40 mL de suspension d'oxyde de fer, de concentration 1 mM ajustée à une force ionique de 0,01 M avec NaNO_3 et un témoin sans oxyde de fer (BFe) pour nous permettre de connaître la quantité de PO_4 totale ajoutée. Par la suite, de l'azote a été barbotté dans les suspensions pendant 30 minutes afin d'éliminer le plus possible le gaz carbonique. Les bouteilles de suspension ont été introduites dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote ultrapur. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté avec une solution de NaOH pour avoir environ 50% du phosphore qui serait adsorbé lorsque l'équilibre serait atteint. Le pH choisi pour la détermination des temps d'équilibration a été établi d'après la méthode d'essais et erreurs pour chaque oxyhydroxyde de fer. On a ajouté 50 μL d'une solution de PO_4 1,5 mM pour obtenir une concentration totale d'environ 2 μM . Les bouteilles ont été agitées en continu (Rotomixer, 100 rpm). On a échantillonné des aliquotes de 1 mL de la suspension à des intervalles de temps croissants et on a traité les aliquotes de la façon décrite à la section 3.3.1 dans les expériences d'adsorption en fonction du pH. Nous avons mesuré la quantité de phosphore en solution (non adsorbé) par une méthode colorimétrique (section 3.3.5.1).

3.3.5 Méthodes analytiques

Pour les échantillons qui ont servi à la détermination des temps d'équilibration et pour les échantillons prélevés lors des expériences d'adsorption, nous avons analysé un ou plusieurs des paramètres suivants: les concentrations de phosphate dans le surnageant, de phosphate total, de fer colloïdal et de fer total. Les méthodes utilisées sont décrites dans cette section.

3.3.5.1 Dosage du phosphate

Dans tous les cas, les concentrations totales de phosphate ajouté ont été mesurées par une méthode colorimétrique avec un autoanalyseur Technicon. Pour les expériences visant à déterminer les temps d'équilibration (section 3.3.4), les concentrations de phosphates dans

les surnageants ont aussi été mesurées par cette méthode colorimétrique. Nous avons utilisé la méthode colorimétrique du complexe du bleu de molybdène (Murphy et Riley, 1962).

Dans les expériences d'adsorption où on a utilisé le ^{32}P , sa concentration a été mesurée dans la solution par comptage relatif de la radiation β associée à sa désintégration. Ces mesures ont été effectuées avec un compteur de particules β (Rackbêta). Pour chaque échantillon des bouteilles de réaction et pour les témoins (BP et BFe), on a dilué 1 mL de surnageant avec 4 mL d'eau. La quantité de phosphate adsorbé a été obtenue en soustrayant le nombre de comptes par minute (cpm) de la valeur du témoin BFe qui représentait la quantité de phosphate total ajouté. Le témoin sans ajout de P (BP) servait à mesurer la radioactivité naturelle. On l'a soustraite de chaque échantillon.

Chaque échantillon radioactif était compté pendant le temps nécessaire pour obtenir au moins 50 000 comptes (c), sans excéder 900 secondes. L'erreur sur le nombre de comptes par minute (σ_{cpm}) s'évalue par la relation:

$$\sigma_{\text{cpm}} = (\sqrt{c} / c) \times \text{cpm} \quad (3.5)$$

Plus le nombre de comptes mesuré est grand, plus l'erreur sur la mesure est faible. Un comptage de 50 000 comptes donne une erreur sur le nombre de comptes par minute de 0,4%.

Une correction a été apportée en fonction du temps de demi-vie du ^{32}P lorsque c'était nécessaire. Cette correction se calcule selon les équations suivantes:

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad (3.6)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3.7)$$

où $t_{1/2}$ correspond au temps de demi-vie du ^{32}P (14,28 jours), λ est une constante de désintégration pour le ^{32}P , N et N_0 sont respectivement le nombre de désintégrations aux temps t et t_0 (jours).

3.3.5.2 Dosage du fer

Nous avons mesuré, pour chaque échantillon prélevé lors des expériences d'adsorption, la concentration de fer présent dans le surnageant, afin de vérifier si la centrifugation était efficace et, si nécessaire, corriger pour la fraction de phosphate colloïdal mesurée en même temps que le phosphate dissous. Tel que mentionné à la section 3.3.1, aucun échantillon n'a

dû être corrigé de cette façon. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie d'absorption atomique avec fournaise de graphite Varian Techtron SpectrAA 20. Les échantillons ont été analysés avec un modificateur de matrice, 2 μL de HNO_3 25% pour 10 μL d'échantillon. Les paramètres d'utilisation de la fournaise sont détaillés au tableau 3.1.

Nous avons aussi déterminé la concentration de fer total dans chaque bouteille de réaction ayant servi aux expériences d'adsorption et au titrage acide-base. A une aliquote de suspension était ajoutée une partie égale de HCl concentré pour dissoudre l'oxyhydroxyde de fer; la solution était diluée par la suite pour obtenir une matrice de HCl 5%. La concentration de fer était déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme (Varian Techtron, SpectrAA-20).

Tableau 3.1: Paramètres d'utilisation de la fournaise au graphite pour le dosage du fer colloïdal

Etapes	Température	Temps	Débit d'acétylène
	$^{\circ}\text{C}$	s	L/min
1	85	5	3
2	95	20	3
3	120	5	3
4	700	5	3
5	700	15	3
6	700	2	0
7	2200	1	0
8	2200	2	0
9	2400	2	3

3.3.6 Calcul de la spéciation

Nous avons utilisé le logiciel de calcul HYDRAQL (Papelis et al., 1988) pour connaître la spéciation du phosphate dans les expériences d'adsorption. Nous avons aussi employé HYDRAQL pour générer les courbes de pourcentage de PO_4 adsorbé en fonction du pH, à partir des constantes d'acidité et de complexation de surface intrinsèques extraites par le

modèle d'optimisation GRFIT (Ludwig, 1992). Enfin, HYDRAQL a servi à générer les courbes du pH en fonction de TOTH pour le titrage acide-base de la Si-ferrihydrate après avoir extrait les constantes d'acidité avec FITEQL 3.1 (Herbelin et Westall, 1994).

3.3.7 Extraction des constantes d'acidité et des constantes d'adsorption

Tel que mentionné à la section 3.2.3, nous avons extrait les constantes d'acidité pour la Si-ferrihydrate à partir des courbes de titrage acide-base avec le logiciel FITEQL 3.1. Il s'agit d'un programme d'optimisation non linéaire basé sur la méthode de Gauss. On doit fournir à FITEQL certaines données d'entrée pour l'extraction des constantes d'acidité. Ce sont: la surface spécifique de l'oxyde (A ; m^2/g); la concentration de sites estimée ($[XOH]$; mol sites/L); la concentration de l'oxyde (g/L); la force ionique (I ; mol/L); la série de données recueillie lors du titrage (TOTH et pH); et les erreurs relatives et absolues sur TOTH et pH estimées selon Dzombak et Morel (1990). L'estimation des erreurs permet à FITEQL de pondérer l'importance de chaque donnée expérimentale dans l'ajustement de la courbe avec les constantes d'acidité. Lors de l'extraction des constantes, FITEQL calcule pour chaque itération la somme des carrés des résidus pondérés (SOS); il indique par le rapport SOS/DF, où DF est le nombre de degrés de liberté, la qualité de l'optimisation. Une optimisation parfaite donnerait un SOS/DF de 1. On considère l'optimisation assez juste lorsque le rapport SOS/DF est compris entre 0,1 et 20 (Dzombak et Morel, 1990).

Nous avons obtenu les constantes d'adsorption du phosphate avec les oxyhydroxydes de fer également avec le programme d'optimisation non linéaire GRFIT (Ludwig, 1992). Nous avons préféré GRFIT à FITEQL parce qu'il permettait un meilleur ajustement des données expérimentales. Aux paramètres d'entrée mentionnés dans le paragraphe précédent (A , $[XOH]$, I , pH et la concentration de l'oxyde), nous avons dû ajouter les concentrations de PO_4^{3-} , la stoechiométrie des réactions de complexation pour lesquelles nous voulions extraire les constantes d'adsorption et les constantes d'acidité trouvées précédemment pour l'oxyde étudié. GRFIT ne requiert pas l'estimation des erreurs sur les concentrations puisque la modélisation n'est pas pondérée pour chaque point expérimental. GRFIT donne une appréciation générale de l'optimisation en calculant un facteur chi carré (χ^2) qui est, en effet, la somme des carrés des écarts résiduels pour une distribution normalisée. GRFIT donne aussi la valeur χ/n , (n =nombre de points expérimentaux), qui pourrait être appelé l'écart résiduel moyen (ERM) ou l'erreur moyenne absolue sur y , ici le pourcentage d'adsorption. On comprend que plus cette valeur est faible, meilleure est l'optimisation des données expérimentales.

4 RESULTATS

4.1 Caractérisation des oxyhydroxydes de fer

4.1.1 Diffraction-X

Les spectres de diffraction-X obtenus pour chacun des oxyhydroxydes de fer sont illustrés à la figure 4.1 et l'intensité relative (I) des bandes principales (d_{hkl}) est comparée à l'intensité relative des bandes caractéristiques au tableau 4.1.

Tableau 4.1: Intensités relatives (I) des bandes principales (d_{hkl}) observées pour les oxyhydroxydes de fer synthétisés dans ce travail comparées aux bandes caractéristiques (JCPDS, 1992)

Oxyhydroxyde de fer	Ce travail		Caractéristique	
	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
	Å	%	Å	%
Si-ferrihydrate	2.53	100	2.50	100
	2.20	72	2.21	80
	1.97	51	1.96	80
	1.81	67	1.72	50
	1.53	68	1.51	70
	1.47	67	1.48	80
	Ferrihydrate 2 lignes	2.61	80	2.50
1.50		100	1.48	80
Goethite	4.22	100	4.18	100
	2.70	38	2.69	35
	2.46	59	2.45	50
	1.72	27	1.72	20
Lépidocrocite	6.30	100	6.26	100
	3.29	47	3.29	90
	2.48	45	2.47	80
	1.94	33	1.94	70
	1.74	15	1.73	40
	1.52	10	1.52	40

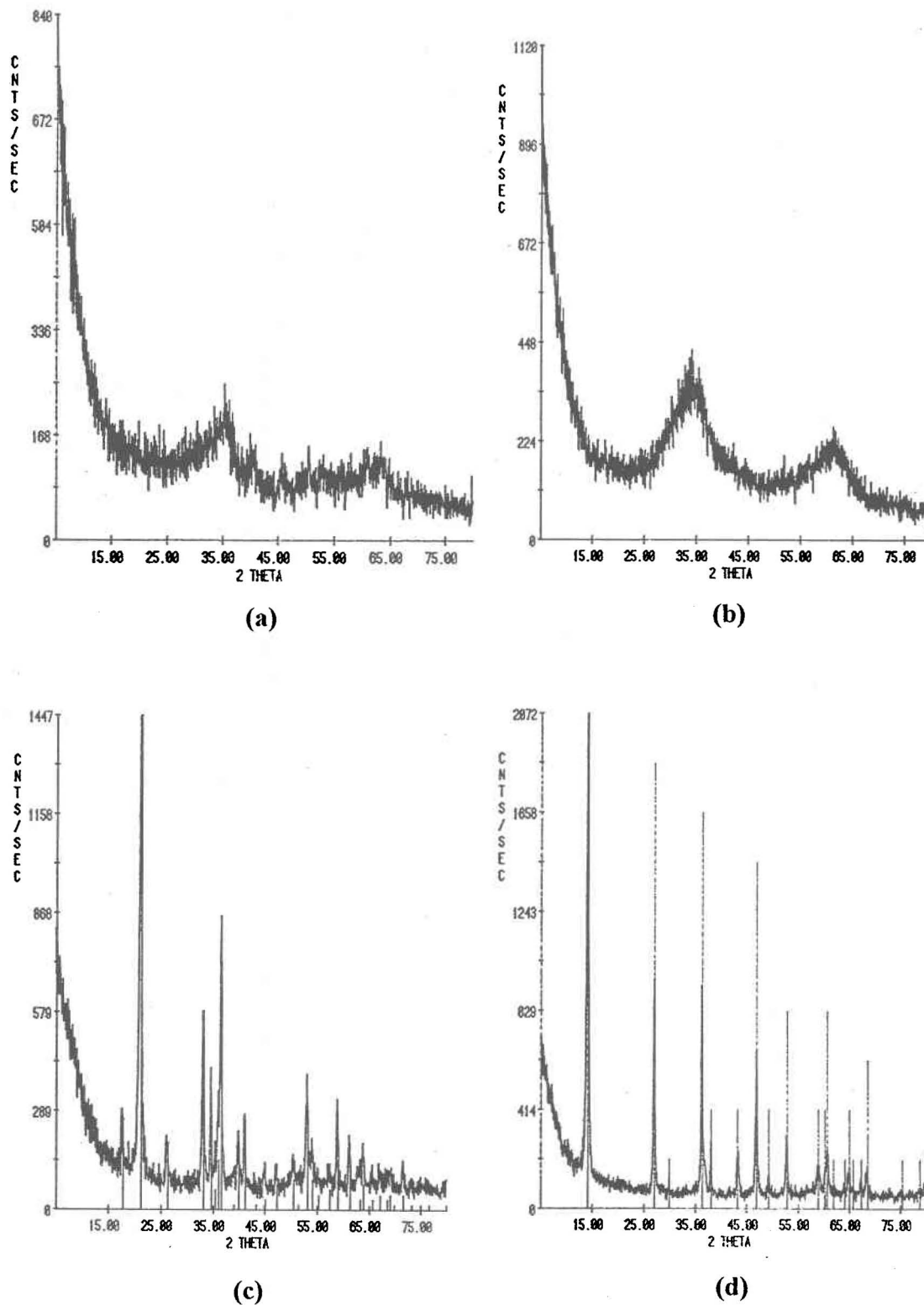


Figure 4.1: Spectres de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer synthésisés dans ce travail; intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg. (a) Si-ferrihydrate, (b) ferrihydrate 2 lignes, (c) goethite et (d) lépidocrocite

Les spectres de diffraction-X de la Si-ferrihydrate et de la ferrihydrate 2 lignes, de la figure 4.1(a) et (b), indiquent que ces phases sont très peu cristallines puisque les bandes présentes sont très larges. La Si-ferrihydrate que nous avons obtenue semble moins cristalline que celle préparée par Rancourt (1993). Il est possible que la vitesse d'oxydation du Fe(II) ait été plus rapide dans notre cas, lors de la synthèse. Par ailleurs, les bandes de la goéthite et de la lépidocrocite synthétisées dans ce travail coïncident très bien avec les bandes caractéristiques (JCPDS, 1992) quoique les intensités relatives diffèrent pour la lépidocrocite.

4.1.2 Surface spécifique

Les valeurs de surface spécifique utilisées dans cette étude sont compilées au tableau 4.2 et ont été obtenues tel qu'exposé à la section 3.2.2. Les surfaces spécifiques que nous avons obtenues par des mesures de BET pour la Si-ferrihydrate, la goéthite et la lépidocrocite sont respectivement de 255, 49 et 45 m²/g. Les valeurs rapportées dans la littérature varient de 30 à 85 m²/g pour la goéthite (Anderson et al., 1985; Martin et Smart, 1987; Parfitt et Atkinson, 1976; Postma, 1993) et de 70 à 80 m²/g pour la lépidocrocite (Schwertmann et Cornell, 1991). Ces variations de la valeur de A reflètent probablement des différences dans les dimensions, la morphologie et la composition des particules de lépidocrocite et des variations dans les conditions de dégazage qui précède la mesure BET.

Tableau 4.2: Valeurs de surface spécifique (A) pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate 2-lignes, la goéthite et la lépidocrocite

Oxyhydroxydes de fer	A	Référence
	m ² /g	
Si-ferrihydrate	255	Ce travail
Ferrihydrate 2 lignes	600	Dzombak et Morel (1990)
Goéthite	49	Ce travail
Lépidocrocite	45	Ce travail

4.1.3 Titrage acide-base

Les courbes de titrage de la Si-ferrihydrate sont présentées à la figure 4.2. Les résultats détaillés sont donnés à l'ANNEXE I. Mentionnons que les courbes de titrage doivent, théoriquement, se croiser à $TOTH=0$. Puisque la courbe de titrage pour la force ionique la plus faible (0,001 M) ne croisait pas les deux autres courbes obtenues à forces ioniques 0,01 et 0,1 M, elle n'a pas été utilisée pour l'extraction des constantes d'acidité. Nous avons dû fournir, pour des fins de convergence, une valeur de concentration de sites (N_s) pour extraire les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} avec FITEQL 3.1. Nous avons choisi la valeur de N_s égale à 0,038 mol sites/ mol Fe obtenue par Rancourt (résultats non publiés) pour la Si-ferrihydrate. Les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} intrinsèques obtenues avec FITEQL 3.1 sont respectivement 5,64 et 7,47.

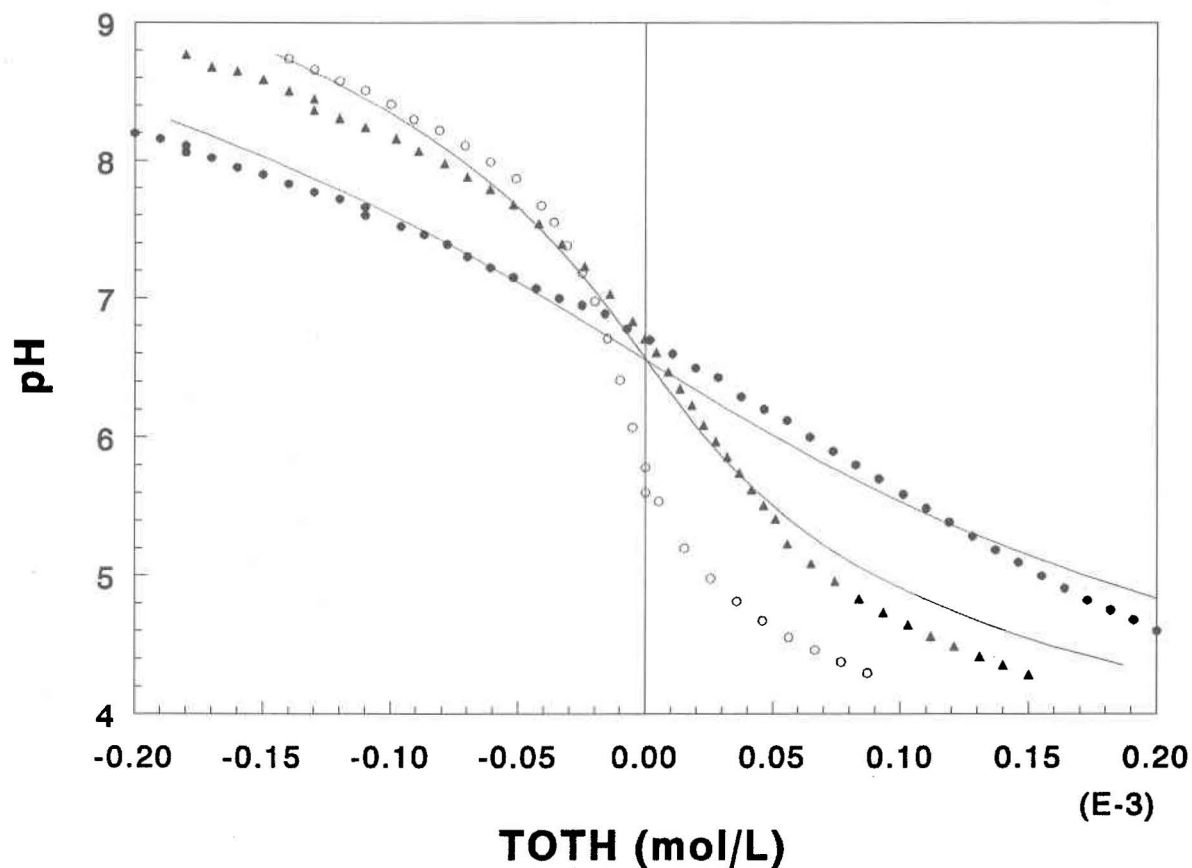


Figure 4.2: Titrage acide-base de la Si-ferrihydrate pour les forces ioniques 0,001 M (○), 0,01 M (◈) et 0,1 M (●). Les courbes en trait plein sont celles prédites avec les valeurs moyennes de K_{a1} et K_{a2} extraites par FITEQL 3.1

Les courbes en trait plein présentées à la figure 4.2 sont celles prédites lorsqu'on utilise les valeurs moyennes des constantes d'acidité que nous avons extraites et la concentration de sites obtenue par Rancourt (résultats non publiés), $N_s=0,038$ mol sites/ mol Fe. Une surface spécifique de $255 \text{ m}^2/\text{g}$ a été utilisée tel que mesuré par l'analyse BET. Le pH_{zpc} de la Si-ferrihydrate qui correspond au pH de croisement des courbes à $\text{TOH}=0$ est de 6,56.

4.2 Pertes et contamination par le matériel

Etant donné que les concentrations de phosphore total utilisées lors de nos expériences d'adsorption étaient aussi faibles que $2 \text{ } \mu\text{mol}/\text{L}$, nous avons suivi les variations des concentrations de PO_4 en fonction du temps de contact avec le matériel, à deux valeurs de pH limite.

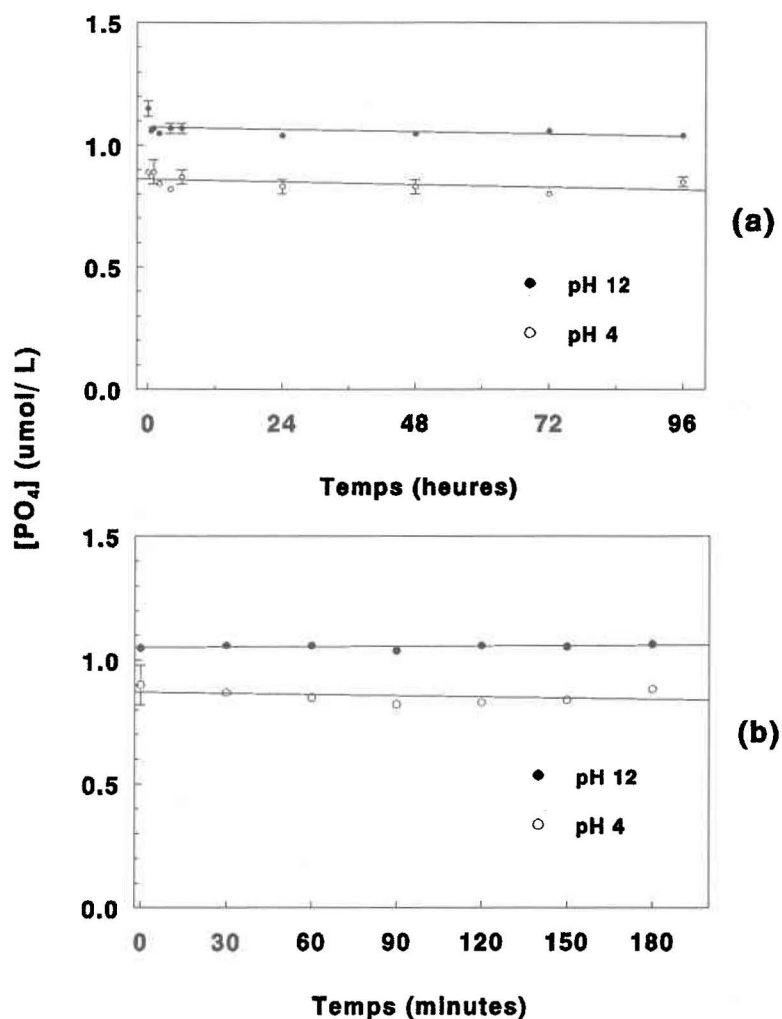


Figure 4.3: Concentration de PO_4 total dissous en fonction du temps pour les solutions en contact avec les bouteilles en HDPE (a) et l'électrode (b) à pH 4 (○) et pH 12 (●)

La figure 4.3 montre que la concentration de PO_4 dissous ne variait pas en fonction du temps pour les solutions en contact avec les bouteilles en HDPE et avec l'électrode à pH. On constate que la concentration de PO_4 est très stable tant à pH 4 qu'à pH 12. Nous avons vérifié que la concentration de PO_4 total dissous ne variait pas en fonction du temps en démontrant statistiquement par un test de Student que les pentes de chacune des droites des graphiques de la figure 4.3 n'étaient pas différentes de zéro avec un degré de confiance de 95%.

4.3 Temps d'équilibration

Nous avons aussi effectué des expériences de cinétique d'adsorption du PO_4 sur chaque oxyhydroxyde de fer afin de connaître le temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre d'adsorption. Cette méthode a été décrite à la section 3.3.4.

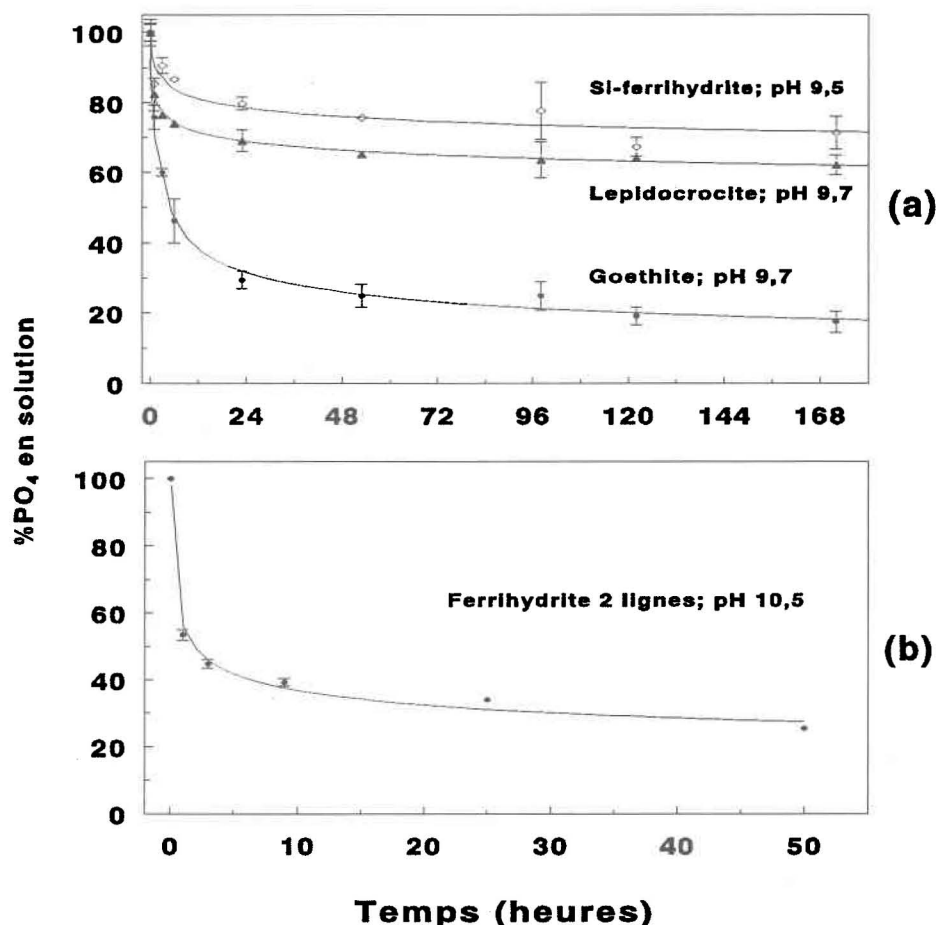


Figure 4.4: Pourcentage de PO_4 en solution en fonction du temps pour l'adsorption de PO_4 sur la Si-ferrihydrate, la lépidocrocite et la goethite (a) et la ferrihydrate 2 lignes (b). Les courbes sont décrites par l'équation $y=a_0x^{a_1}$, où a_0 et a_1 sont des paramètres ajustables

L'évolution du pourcentage de PO_4 dissous en fonction du temps est illustrée à la figure 4.4(a) pour l'adsorption de PO_4 sur la Si-ferrihydrate, la goéthite et la lépidocrocite et à la figure 4.4(b) pour l'adsorption de PO_4 sur la ferrihydrate 2 lignes. On constate une diminution rapide du PO_4 en solution pendant les trois ou quatre premières heures et par la suite, une stabilisation incomplète probablement due à la pénétration du phosphore par diffusion dans les micropores des cristaux des oxydes. Nous avons déterminé que les courbes de cinétique pour chaque oxyde peuvent être approximées par une équation de la forme $y = a_0 x^{a_1}$, où a_0 et a_1 sont des paramètres ajustables. Pour choisir les temps d'équilibration (tableau 4.3) nous avons cherché le temps où la variation du pourcentage de PO_4 en solution devenait inférieure à 0,1% par heure. Les valeurs a_0 , a_1 et le coefficient de corrélation pour chaque courbe ont été calculés à l'aide de la version 1.10 du logiciel Slide Write Plus pour Windows et sont répertoriés au tableau 4.3.

Tableau 4.3: Paramètres d'ajustement, a_0 et a_1 , et coefficient de corrélation, r^2 , pour les courbes de cinétique d'adsorption du PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer et temps d'équilibration calculé, t_c pour les expériences d'adsorption

Oxyhydroxyde de fer	a_0	a_1	r^2	t_c heures
Si-ferrihydrate	91.18	-0.047	0.876	37
Ferrihydrate 2 lignes	56.32	-0.185	0.991	50*
Goéthite	77.31	-0.282	0.990	67
Lépidocrocite	81.72	-0.053	0.996	37

* Temps retenu: 24 heures pour minimiser la cristallisation de la ferrihydrate 2 lignes en goéthite

Les temps d'équilibration pour la Si-ferrihydrate et la lépidocrocite seraient de 37 heures. Pour des raisons pratiques, nous avons retenu un temps de 48 heures comme temps d'équilibration de l'adsorption pour ces deux phases. Pour la goéthite, le temps d'équilibration suggéré calculé était de 67 heures et nous avons opté pour 72 heures. Enfin, l'adsorption du PO_4 sur la ferrihydrate 2 lignes nécessiterait environ 50 heures pour atteindre l'équilibre, mais nous savons d'après l'étude de Rancourt (1993), qu'il est possible que la ferrihydrate 2 lignes cristallise en goéthite à pH élevé. Nous avons donc choisi de faire un

compromis et d'utiliser un temps d'équilibration de 24 heures afin de conserver l'intégrité de la phase amorphe.

4.4 Adsorption du PO_4 en fonction du pH pour les différents oxyhydroxydes de fer

Nous avons évalué le pourcentage d'adsorption du phosphate avec chacun des oxyhydroxydes de fer étudiés en fonction du pH. Les concentrations en PO_4 total et en Fe total visées étaient de 2 μM et 1 mM respectivement. Les concentrations exactes utilisées sont données au tableau 4.4.

Tableau 4.4: Concentrations en phosphate total ($[\text{PO}_4]$) et en fer total ($[\text{Fe}]$) utilisées lors des expériences d'adsorption avec chaque oxyhydroxyde de fer

Oxyhydroxyde de fer	$[\text{PO}_4]$ ajouté	$[\text{Fe}]$ ajouté
	μM	mM
Si-ferrihydrate	1,96	0,898
Ferrihydrate 2 lignes	1,90	0,840
Goethite	1,54	0,730
Lépidocrocite	2,15	0,724

Les courbes du pourcentage d'adsorption en fonction du pH pour la Si-ferrihydrate et la ferrihydrate 2 lignes sont présentées à la figure 4.5 et celles pour la goethite et la lépidocrocite, à la figure 4.6. Les observations expérimentales sont marquées par les symboles tandis que les courbes en trait plein ont été générées par le logiciel HYDRAQL en utilisant les constantes d'adsorption extraites avec GRFIT. La propagation des erreurs sur les données expérimentales a été évaluée pour chaque pourcentage d'adsorption et est plus petite que les symboles.

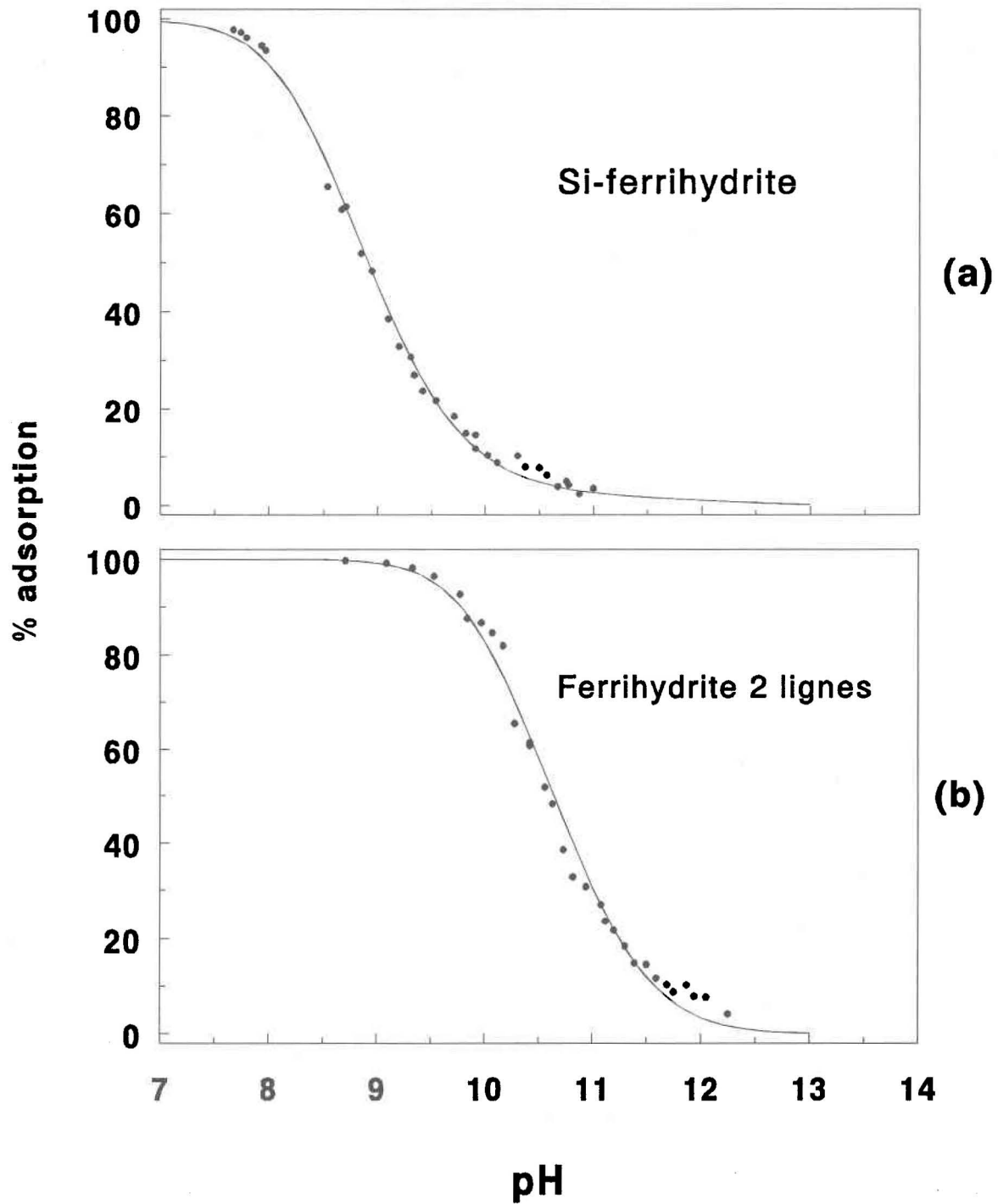


Figure 4.5: Courbes d'adsorption du PO_4 en fonction du pH pour la Si-ferrhydrite (a) et la ferrhydrite 2 lignes (b). Les courbes en trait plein ont été produites par HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption extraites avec GRFIT, des constantes d'acidité extraites avec FITEQL 3.1 et des valeurs de A et N_s .

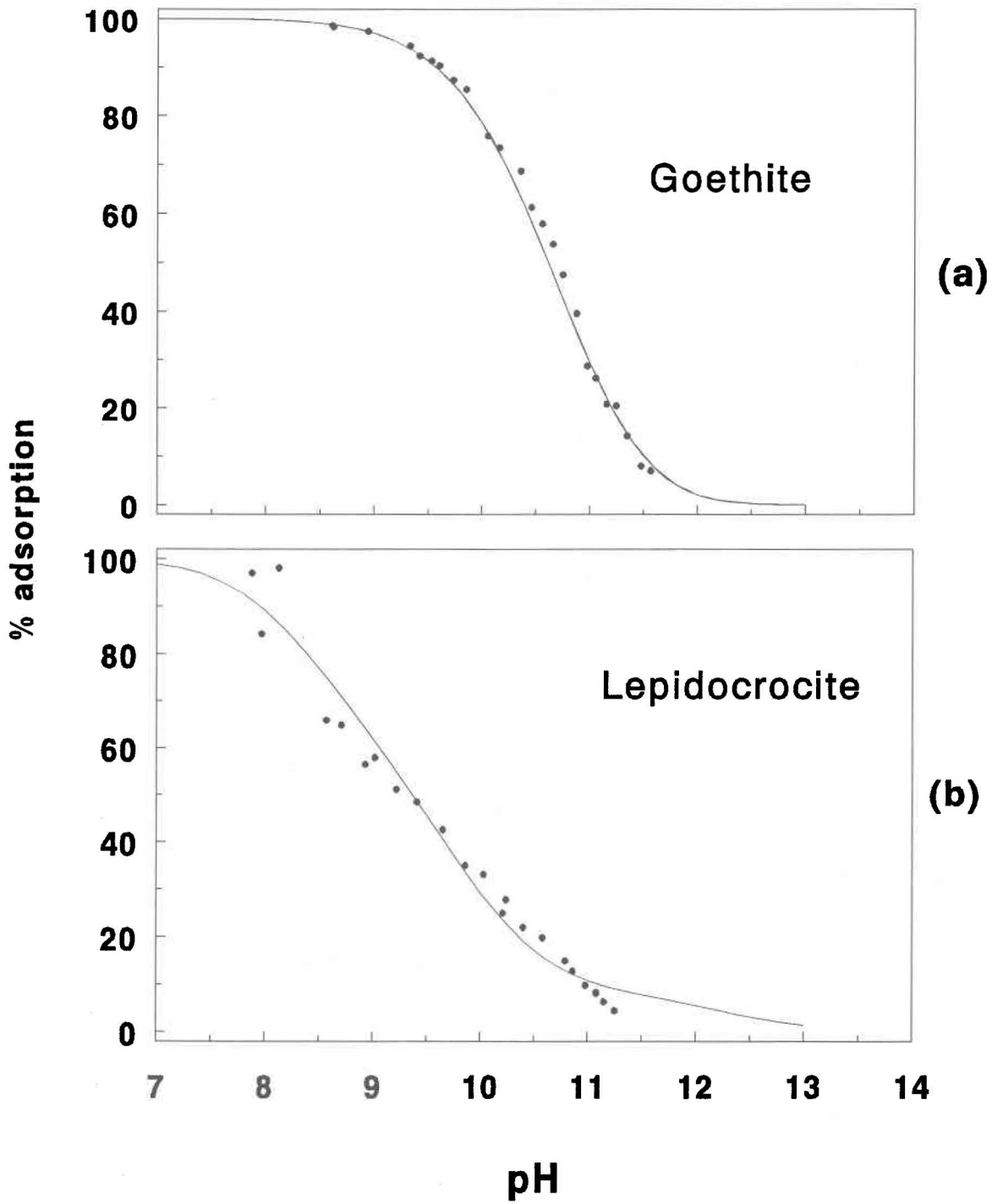


Figure 4.6: Courbes d'adsorption du PO_4 en fonction du pH pour la goethite (a) et la lépidocrocite (b). Les courbes en trait plein ont été produites par HYDRAQL à partir des constantes d'adsorption extraites avec GRFIT, des constantes d'acidité extraites avec FITEQL 3.1 et des valeurs de A et N_s .

5 DISCUSSION

Pour chacun des oxyhydroxydes de fer étudiés, nous avons obtenu des constantes d'acidité. Connaissant les propriétés de ces oxydes et les conditions du milieu où le phosphate s'adsorbe, nous avons pu extraire des constantes d'adsorption pour chacune de ces phases et comparer la quantité de phosphate adsorbé dans des sédiments naturels avec celles prédites.

5.1 Constantes d'acidité de la Si-ferrihydrate

Nous avons extrait les constantes d'acidité de la Si-ferrihydrate à partir des courbes de titrage illustrées à la figure 4.2 et des données expérimentales compilées à l'ANNEXE 1. Les constantes d'acidité intrinsèques obtenues aux forces ioniques 0,01 M et 0,1 M sont données au tableau 5.1 accompagnées du facteur d'ajustement SOS/DF. Elles ont été extraites avec le logiciel FITEQL 3.1 à la force ionique indiquée. Les valeurs de pK_a^{int} indiquées sont ramenées à dilution infinie.

Tableau 5.1: Constantes d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}) pour la Si-ferrihydrate extraites pour deux titrages effectués à différentes forces ioniques (I)

I	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}	SOS/DF
mol/L			
0,01	5,60	7,45	7,5
0,1	5,69	7,50	6,1
Moyenne	5,64	7,47	—

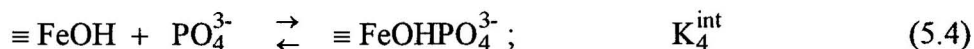
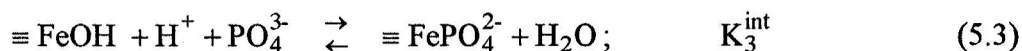
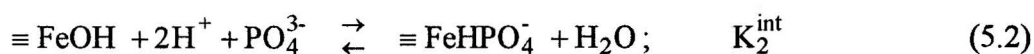
Nous avons obtenu pour la Si-ferrihydrate des pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} moyens respectifs de 5,64 et 7,47, donc un pH_{zpc} de 6,56. Ce pH_{zpc} est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour des ferrihydrates synthétisées de la même façon par Schwertmann et Fechter (1982), 6,10, et Anderson et Benjamin (1985), 6,20. Le pH_{zpc} de la ferrihydrate sans

silicium est d'environ 8 et celle de la silice pure est de 2 (Stumm et Morgan; 1970). Il est prévisible que le pH_{zpc} d'un solide fait de ces deux composantes se situe entre les deux.

Les valeurs des facteurs SOS/DF comprises entre 6 et 8 nous indiquent un ajustement acceptable des courbes optimisées avec les données expérimentales comme l'illustre la figure 4.2.

5.2 Constantes de complexation du phosphate sur les oxyhydroxydes de fer

Les constantes intrinsèques de complexation de surface du phosphate avec les oxyhydroxydes de fer ont été extraites à l'aide du logiciel GRFIT, à partir des données d'adsorption illustrées aux figures 4.5 et 4.6 et compilées à l'ANNEXE 2. Elles sont présentées au tableau 5.2 avec les caractéristiques de surface de chaque oxyhydroxyde, accompagnées de l'écart résiduel moyen (ERM) pour l'optimisation. Les constantes intrinsèques des réactions de complexation de surface de PO_4 avec les oxyhydroxydes de fer ont été utilisées comme paramètres ajustables en fournissant au logiciel GRFIT les valeurs de constantes intrinsèques d'acidité (K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int}), de concentration de sites (N_s) et de surface spécifique données au tableau 5.2. Les réactions de complexation de surface qui permettent l'ajustement sont:



L'espèce $\equiv \text{FeOHPO}_4^{3-}$ n'est pas consistante avec le concept d'échange de ligand tel que décrit au chapitre 2. Le facteur principal gouvernant le choix des espèces de surface est la stoechiométrie des ions H^+ de la réaction de complexation de surface. La stoechiométrie nécessaire pour obtenir un bon ajustement mène parfois à des espèces de surface difficiles à décrire structuralement. On pourrait se représenter le complexe $\equiv \text{FeOHPO}_4^{3-}$ comme un complexe "outer-sphere". Le modèle de la double couche ne permet pas de prendre en compte la représentation de ces complexes (Dzombak, communication personnelle). L'ajout du complexe binucléaire $\equiv \text{Fe}_2\text{PO}_4^-$ n'a eu aucune influence sur l'ajustement des données.

Pour cette raison, la réaction de complexation de surface du complexe binucléaire n'a pas été considérée.

Pour la Si-ferrihydrate, les valeurs de K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} utilisées pour l'extraction des constantes d'adsorption de PO_4 sont données au tableau 5.1. Pour les autres oxyhydroxydes de fer, les valeurs de constantes d'acidité et de concentration de sites utilisées pour l'extraction des constantes d'adsorption ont été obtenues des données expérimentales de Rancourt (résultats non publiés). Toutes les constantes d'acidité intrinsèques utilisées sont compatibles avec le modèle SCM de la couche diffuse. Pour tous les oxyhydroxydes de fer, sauf pour la goethite, il nous a été possible d'extraire les constantes d'adsorption correspondant aux quatre réactions de complexation de surface décrites par les équations 5.1 à 5.4. Dans tous les cas, il a cependant été impossible d'extraire simultanément les quatre constantes d'équilibre. Il a été nécessaire de procéder par étapes tel que décrit ci-dessous. Les constantes intrinsèques de complexation de surface de PO_4 obtenues ont été utilisées dans le modèle d'équilibre HYDRAQL, avec les valeurs de K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , N_s et A données dans le tableau 5.2, pour générer des courbes de pourcentage d'adsorption de PO_4 en fonction du pH dans nos conditions expérimentales (concentrations de Fe et de PO_4). Les figures 4.5 et 4.6 montrent que l'ajustement est bon, surtout pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate amorphe et la goethite. Les valeurs de ERM obtenues lors de l'optimisation sont d'ailleurs faibles (tableau 5.2). Le plus faible ERM a été obtenu pour la Si-ferrihydrate, le seul oxyhydroxyde de fer pour lequel nous avons effectué des titrages acide-base pour connaître les constantes d'acidité et une mesure de BET pour obtenir la surface spécifique. Pour les autres oxyhydroxydes, surtout pour la ferrihydrate 2 lignes et pour la lépidocrocite, il est possible que les constantes d'acidité et la surface spécifique tirées de Rancourt (1993) soient un peu différentes de ce que nous aurions obtenu, ce qui expliquerait le moins bon ajustement des courbes optimisées avec les données expérimentales. Pour la lépidocrocite, il aurait fallu effectuer plus de mesures expérimentales aux extrémités de la courbe d'adsorption pour avoir un ajustement plus réaliste.

L'extraction des constantes de complexation du phosphate sur la Si-ferrihydrate (figure 4.5(a)) a été effectuée premièrement, en incluant K_3 et K_4 dans le logiciel GRFIT comme étant des paramètres ajustables. Une fois le meilleur ajustement trouvé, nous avons fixé ces constantes aux valeurs obtenues et avons réutilisé GRFIT pour ajuster K_2 , afin de mieux décrire les données expérimentales. Enfin, la valeur de K_1 a été extraite en fixant K_2 , K_3 et K_4 . La figure 5.1 nous montre la répartition du PO_4 sous forme de complexes de surface calculée avec HYDRAQL pour les différents oxyhydroxydes de fer en fonction du pH. On peut voir pour la Si-ferrihydrate (figure 5.1(a)), que pour la gamme de pH pour laquelle

nous avons étudié l'adsorption (zone ombragée), les complexes $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ et $\equiv\text{FeOHPO}_4^{-3}$ (K_3 et K_4) ont plus d'importance dans l'ajustement de la courbe d'adsorption avec les valeurs expérimentales que $\equiv\text{FeHPO}_4^-$ et $\equiv\text{FeH}_2\text{PO}_4$ (K_1 et K_2). Pour pouvoir déterminer les valeurs de K_1 et K_2 avec une plus grande certitude, il faudrait étudier l'adsorption dans des conditions qui permettent aux complexes $\equiv\text{FeH}_2\text{PO}_4$ et $\equiv\text{FeHPO}_4^{3-}$ d'être dominants, c'est-à-dire, à des valeurs de pH inférieures. On obtiendrait ces conditions avec un ratio P/Fe supérieur à celui de cette étude (0,002).

Tableau 5.2: Constantes d'acidité intrinsèques ($\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$ et $\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$), pH de charge nulle (pH_{zpc}), surface spécifique (A), concentration de sites (N_s), constantes de complexation intrinsèques du phosphate avec les oxyhydroxydes de fer étudiés extraites avec GRFIT ($\log K_1^{\text{int}}$, $\log K_2^{\text{int}}$, $\log K_3^{\text{int}}$ et $\log K_4^{\text{int}}$) et écart résiduel moyen (ERM)

Oxyhydroxyde de fer	$\text{pK}_{a1}^{\text{int}}$	$\text{pK}_{a2}^{\text{int}}$	pH_{zpc}	N_s	A	$\log K_1^{\text{int}}$	$\log K_2^{\text{int}}$	$\log K_3^{\text{int}}$	$\log K_4^{\text{int}}$	ERM
				(mol/ mol Fe)	(m^2/g)					(%)
Ferrihydrite 2 lignes	6,97	9,40	8,18	0,2	600	35,7	27,32	18,92	11,65	0,617
Si-ferrihydrite	5,64	7,47	6,56	0,038	255	33,0	26,34	20,59	13,54	0,366
Goethite	6,61	8,41	7,51	0,008	49	n.d.	29,72	22,35	n.d.	0,412
Lépidocrocite	6,07	7,25	6,66	0,0046	45	34,8	29,35	23,02	14,99	1,00

n.d.: Ces constantes n'ont pas pu être extraites, faute de convergence

Pour la ferrihydrite 2 lignes (figure 4.5(b)), les constantes de complexation ont été obtenues une à la fois, en commençant par ajuster K_4 seulement. En effet, d'après la répartition des complexes de PO_4 sur la ferrihydrite 2 lignes (figure 5.1(b)), $\equiv\text{FeOHPO}_4^{-3}$ (K_4) est l'espèce majoritaire pour toute la gamme de pH étudiée. Pour obtenir K_3 , K_4 a été fixée à la valeur obtenue précédemment. Par la suite, K_2 était insérée comme paramètre ajustable en fixant K_3 et K_4 aux valeurs connues. Enfin, K_2 , K_3 et K_4 ont été utilisées comme paramètres connus pour extraire K_1 . De nouveau, pour obtenir des valeurs de K_1 , K_2 et K_3 plus fiables, il faudrait déplacer la zone d'étude vers les valeurs de pH plus faibles, ce qu'on obtiendrait en augmentant le rapport P/Fe.

Seulement deux complexes de surface ont été nécessaires pour décrire l'adsorption du phosphate sur la goethite (figure 4.6(a)); $\equiv\text{FeHPO}_4^-$ et $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ (K_2 et K_3), (voir figure 5.1(c)). Les deux autres complexes correspondant aux constantes de complexation K_1 et K_4

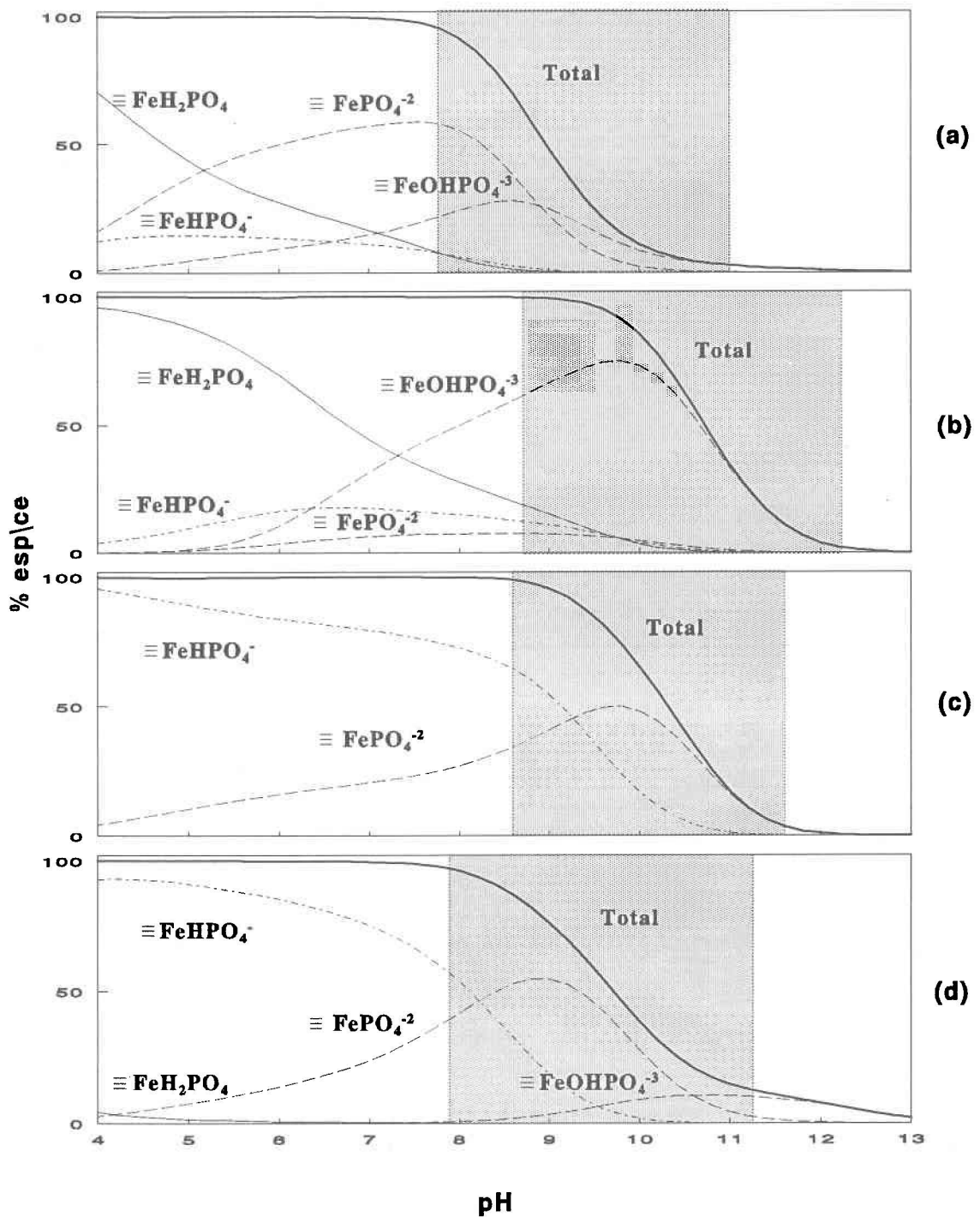


Figure 5.1: Adsorption de PO_4 sur la Si-ferrhydrite (a), la ferrhydrite 2 lignes (b), la goethite (c) et la lépidocrocite (d) en fonction du pH. ($[\text{PO}_4] = 2 \mu\text{M}$, $[\text{Fe}] = 1 \text{ mM}$). Répartition du PO_4 sous forme de complexes de surface. La zone ombragée indique la gamme de pH où l'adsorption a été étudiée

n'avaient aucune influence sur l'ajustement de la courbe avec les données expérimentales. Les constantes K_2 et K_3 ont été extraites simultanément. Les constantes K_1 et K_4 pourraient être obtenues à partir d'expériences d'adsorption réalisées à des rapports molaires PO_4/Fe respectivement supérieurs et inférieurs à celui étudié ici.

Pour la lépidocrocite (figure 4.6(b)), le nombre de points expérimentaux était moins important que pour les autres oxyhydroxydes de fer et les extrémités de la courbe d'adsorption étaient moins bien définies que pour les autres oxyhydroxydes. Nous avons pu extraire les constantes K_2 , K_3 et K_4 simultanément en les incluant dans le logiciel comme étant des paramètres ajustables. La figure 5.1(d) illustre clairement la coexistence des complexes $\equiv\text{FeHPO}_4^-$, $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ et $\equiv\text{FeOHPO}_4^{3-}$ (K_2 , K_3 et K_4). Par la suite, les valeurs de ces constantes étaient fixées pour extraire K_1 .

La classification des différents oxyhydroxydes de fer selon leurs valeurs de constantes intrinsèques d'adsorption de PO_4 est la suivante:

pour K_1^{int} : ferrihydrite 2 lignes > lépidocrocite > Si-ferrihydrite

pour K_2^{int} : goethite > lépidocrocite > ferrihydrite 2 lignes > Si-ferrihydrite

pour K_3^{int} : lépidocrocite > goethite > Si-ferrihydrite > ferrihydrite 2 lignes

pour K_4^{int} : lépidocrocite > Si-ferrihydrite > ferrihydrite 2 lignes

On voit qu'il est difficile, d'après ce classement, de déduire une efficacité relative des différents oxyhydroxydes pour l'adsorption de PO_4 . Cet aspect est discuté à la section suivante. Le classement variable des différents K^{int} suggère qu'ils doivent être considérés, jusqu'à un certain point, comme des paramètres d'ajustement.

5.3 Efficacité des différents oxyhydroxydes de fer pour l'adsorption de PO_4

L'adsorption de PO_4 sur les différents oxyhydroxydes de fer étudiés peut être comparée de diverses façons. On peut comparer entre elles les constantes intrinsèques obtenues pour la formation d'un complexe de surface donné (voir tableau 5.2). Cette comparaison a été effectuée à la section 5.2. On peut aussi comparer l'efficacité des différents oxyhydroxydes pour adsorber PO_4 lorsqu'on normalise tous les oxyhydroxydes de fer sur une base pondérale. Anderson et al. (1985) ont observé que la présence de phosphate dans une suspension de goethite augmentait l'aggrégation des particules par la formation de liens PO_4

entre les cristaux primaires et que l'interaction PO_4 -goethite était affectée par la force ionique et le rapport solide-liquide de la suspension. Donc, afin de comparer l'adsorption des quatre oxyhydroxydes de fer étudiés, il est important d'utiliser des conditions de force ionique, de concentration de fer et phosphore total identiques. La figure 5.2 montre la comparaison de l'efficacité d'adsorption de PO_4 sur les différents oxyhydroxydes de fer à une force ionique de 0,01 M et une concentration de PO_4 de 2 μM , pour des concentrations identiques de chacun des oxyhydroxydes. Les conditions de force ionique de 0,01 M, de concentration de Fe égale 1 mM et de PO_4 égale à 2 μM ont été choisies parce qu'elles sont très semblables à celles utilisées dans les expériences; ceci a pour but de minimiser les artéfacts potentiels qui pourraient résulter d'une extrapolation des résultats dans des conditions expérimentales différentes. Dans ces conditions, on constate que l'adsorption est plus importante pour la ferrihydrite et décroît suivant l'ordre: goethite, lépidocrocite et Si-ferrihydrite. Ces observations concordent avec celles de McLaughlin et al. (1981), qui rapportent qu'un même poids de gel ferrique, qui correspond en fait à la ferrihydrite amorphe, adsorbe plus fortement PO_4 que la goethite synthétique. La séquence obtenue

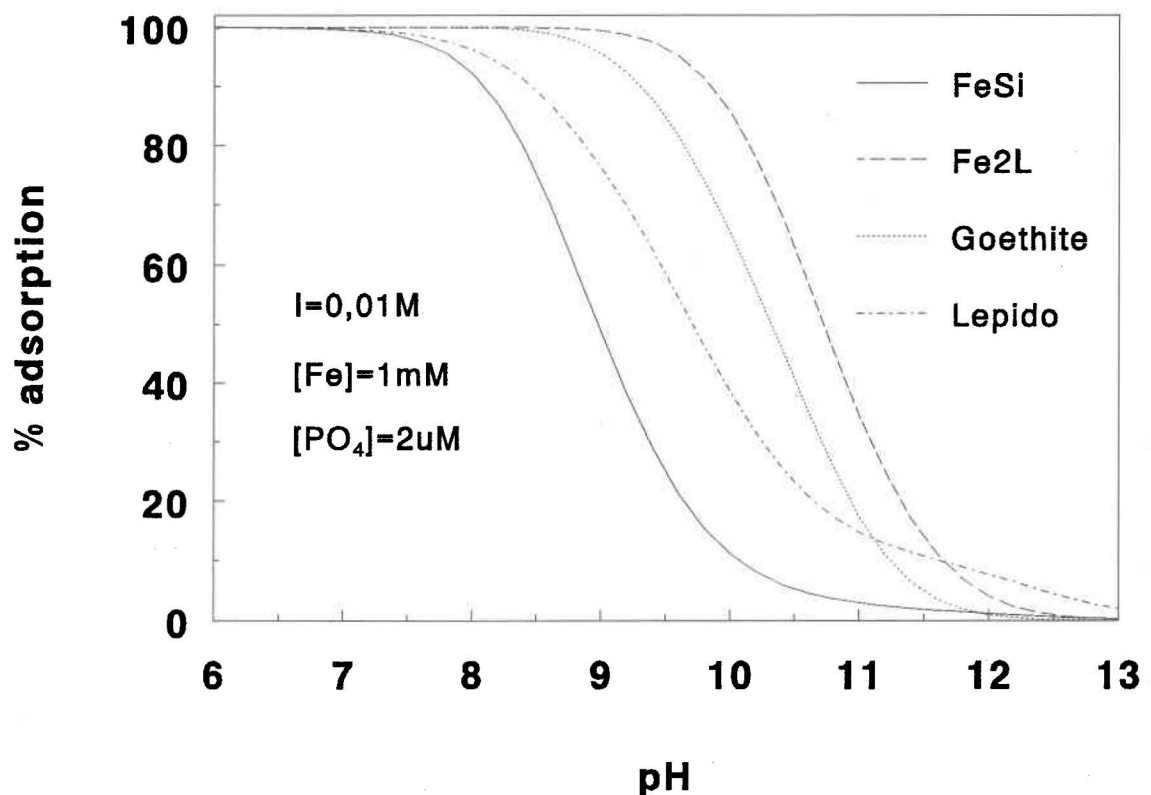


Figure 5.2: Courbes d'adsorption pour la ferrihydrite 2 lignes, la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrite dans des conditions analogues de force ionique, de concentration de PO_4 et de Fe total

ressemble à celle obtenue par Rancourt (1993) pour l'adsorption de l'ion arséniate sur les mêmes oxyhydroxydes de fer; la seule différence réside dans l'ordre de la ferrihydrite et de la goethite qui est inversé. La séquence observée ici dans l'efficacité relative d'adsorption de PO_4 par les différents oxyhydroxydes de fer est différente de l'ordre des valeurs des constantes d'adsorption (voir la section 5.2 et le tableau 5.2). Ceci illustre le fait que les constantes intrinsèques de complexation de surface seules ne permettent pas de bien prédire l'efficacité relative d'adsorption des différents oxyhydroxydes. En plus des constantes de complexation de surface, il faut également faire intervenir les constantes d'acidité, la surface spécifique et la concentration de sites.

5.4 Importance de la contribution électrostatique

Des surfaces d'oxyhydroxydes différentes auront des affinités différentes pour les protons. Ceci est réflété par des constantes d'acidité et le pH_{zpc} qui varient d'un oxyde à l'autre. Pour un pH inférieur au pH_{zpc} , la surface de l'oxyhydroxyde possède une charge nette positive et pour un pH supérieur, la charge nette de la surface sera négative. On peut visualiser à la figure 5.3 la répartition des espèces de surface (et donc de la charge des oxyhydroxydes) en fonction du pH, pour un milieu où la seule espèce adsorbée est H^+ . Les zones ombrées correspondent aux zones de pH pour lesquelles nous avons étudié l'adsorption de PO_4 . Nous avons vu précédemment (voir les équations 2.5 à 2.8) que l'énergie d'adsorption comprend deux termes: l'un qui tient compte de l'énergie chimique ($\Delta G^{\circ}_{\text{int}}$) et l'autre qui tient compte de l'énergie électrostatique ($\Delta G^{\circ}_{\text{coul}}$). Concernant cette dernière contribution à l'énergie, à pH élevé, lorsque la charge nette est négative, elle sera défavorable pour l'adsorption du PO_4 dont les espèces sont majoritairement négatives. Par contre, à bas pH, lorsque la charge nette de surface est positive, la contribution électrostatique à l'énergie libre d'adsorption sera favorable.

Puisque la charge de surface de l'oxyde influence l'adsorption, on peut normaliser par rapport au pH_{zpc} de chaque oxyde. A la figure 5.4(b), les courbes d'adsorption de la figure 5.4(a) ont été modifiées pour représenter le pourcentage d'adsorption pour chaque oxyhydroxyde de fer, normalisé par rapport à la concentration de sites, en fonction de la différence entre le pH et le pH_{zpc} , nommée ΔpH . On se trouve à ramener l'adsorption pour différents oxydes à une même charge de surface résultant de la protonation. Si l'adsorption d'un ion sur différents oxyhydroxydes était seulement de nature électrostatique, toutes les courbes de pourcentage d'adsorption en fonction de ΔpH , pour des conditions expérimentales semblables, se confondraient (Anderson et Malotky, 1979). Dans notre cas,

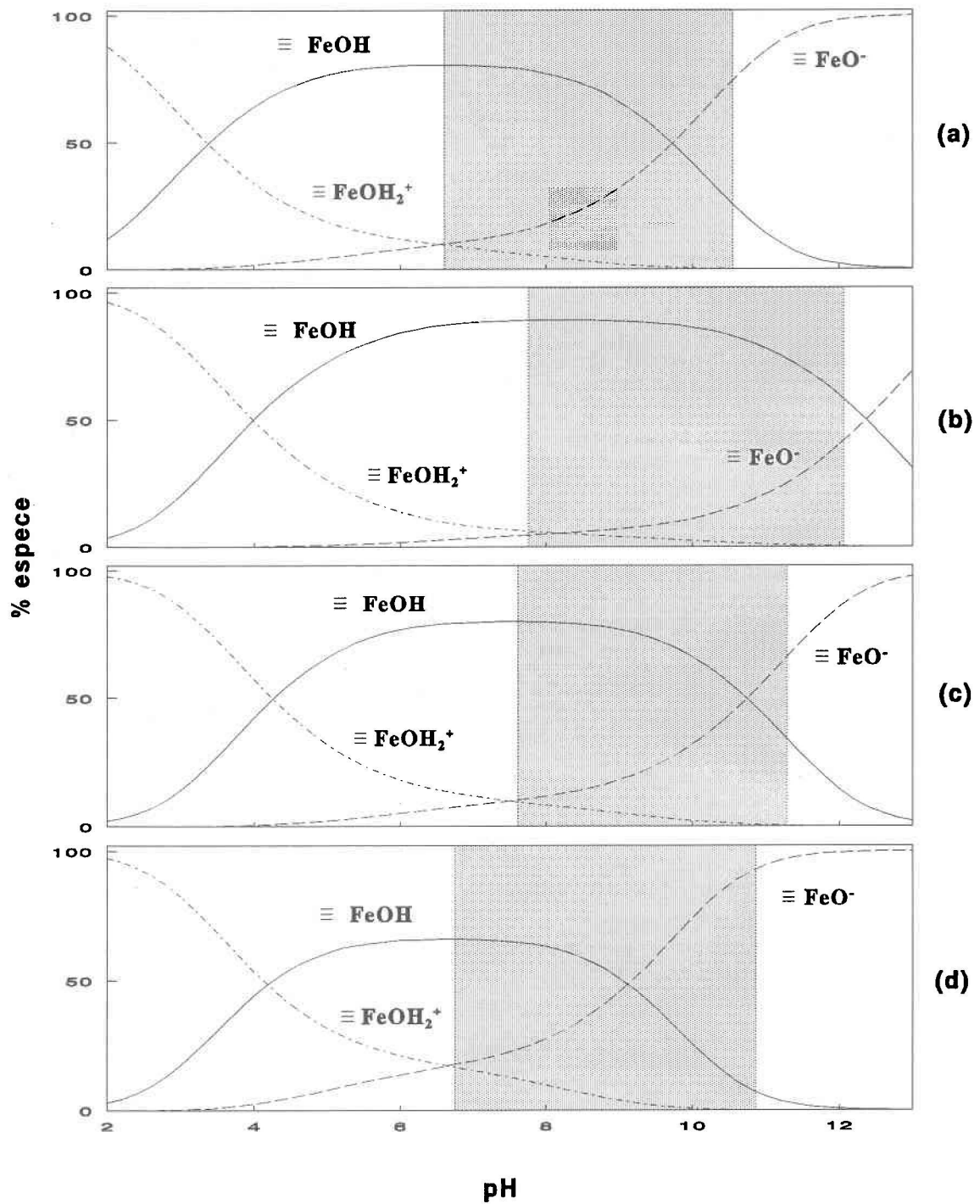


Figure 5.3: Répartition des espèces de surface en fonction du pH pour la Si-ferrhydrite (a), la ferrhydrite 2 lignes (b), la goethite (c) et la lépidocrocite (d) dans un système où seulement H^+ s'adsorbe spécifiquement. La zone ombragée montre la gamme de pH où l'adsorption de PO_4 a été étudiée

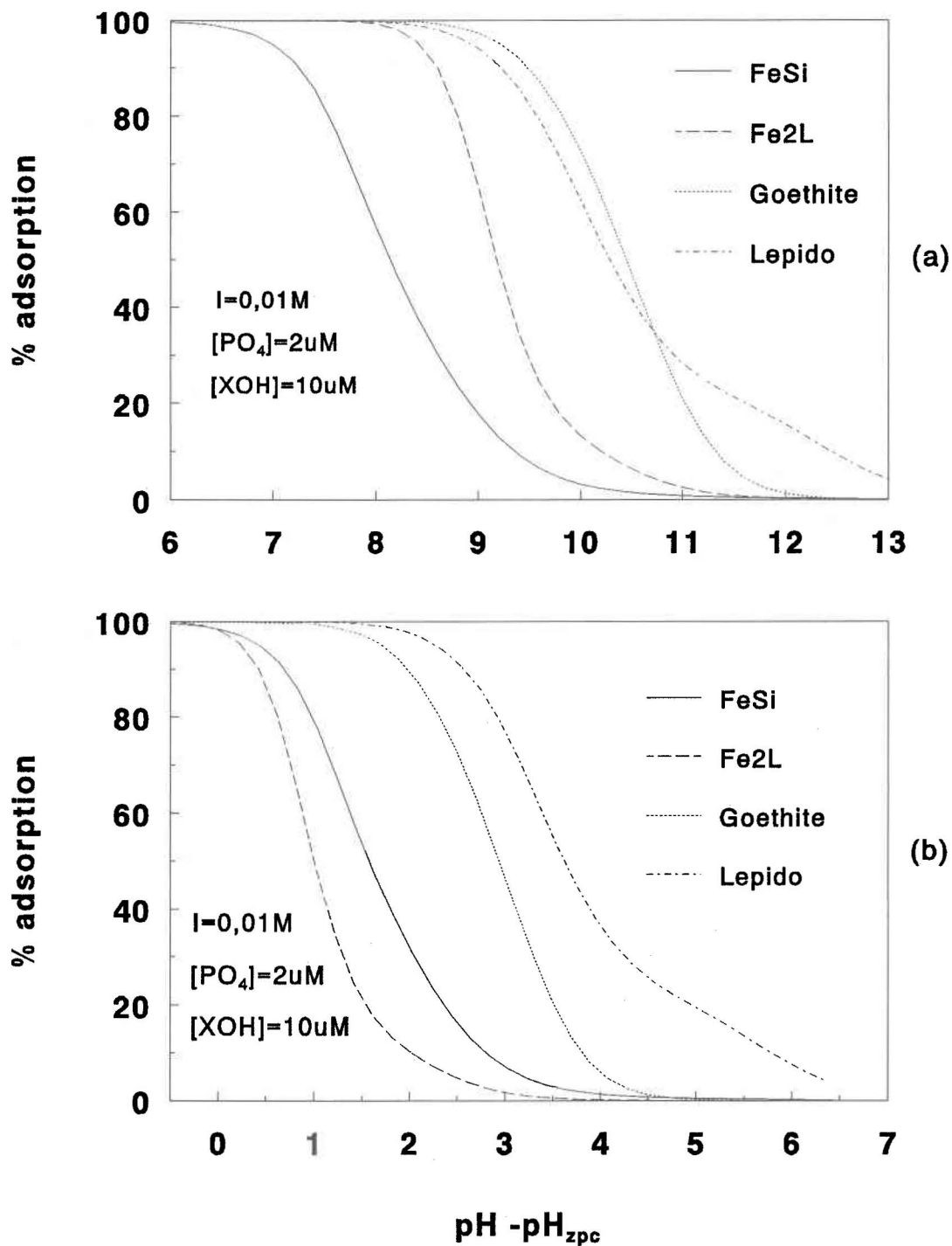


Figure 5.4: Pourcentage d'adsorption de PO_4 sur la ferrihydrite 2 lignes, la goethite, la lépidocrocite et la Si-ferrihydrite dans des conditions analogues de force ionique, concentration de PO_4 et de concentration de sites ($[\text{XOH}]$) en fonction de pH (a) et de ΔpH (b)

si on compare la figure 5.4(b) à la figure 5.4(a), on observe un éloignement des courbes d'adsorption lorsqu'on normalise par rapport à ΔpH .

D'ailleurs, Goldberg et Sposito (1984) soutiennent que l'adsorption de l'orthophosphate est essentiellement un échange de ligand phosphate-hydroxyle. Il en résulte la formation d'un complexe "inner-sphere", qui implique un lien chimique covalent, sans molécule d'eau interposée entre le groupement PO_4 et l'ion Fe (Stumm, 1992b).

5.5 Comparaison des rapports PO_4 ads/Fe prédits et mesurés *in situ* dans les eaux interstitielles du lac Tantaré

Tel que mentionné précédemment dans l'Introduction, la minéralisation de la matière organique autochtone dans les sédiments libère N et P dans un rapport N:P d'environ 16 (voir l'équation 1.1). Ce rapport devrait donc être respecté dans l'eau interstitielle si aucun de ces éléments n'est fixé dans le sédiment. La figure 5.5 montre des profils de $[\text{PO}_4]$ et $[\text{NH}_4^+]$ dissous rapportés par Carignan et al. (1994) pour les eaux interstitielles du lac Tantaré, un lac oligotrophe situé près de Québec. La figure 5.5(c) montre que le rapport molaire N:P calculé à partir de ces profils est beaucoup plus élevé que 16, surtout pour les profondeurs beaucoup plus grandes que 5 cm, où il est d'environ 120. Ces observations indiquent qu'une partie du PO_4 est piégée dans les sédiments. Une des hypothèses qui permettent d'expliquer ces observations est que les oxyhydroxydes de fer sédimentaires constituent un piège pour PO_4 (Carignan, communication personnelle). En effet, dans des lacs oligotrophes comme le lac Tantaré, la concentration de matière organique labile n'est pas suffisante pour réduire complètement les oxyhydroxydes de fer, même en profondeur.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, Carignan (communication personnelle) a estimé les rapports PO_4/Fe dans différents oxyhydroxydes de fer sédimentaires du lac Tantaré de la façon suivante (Fortin et al., 1993):

- 1) Une carotte de sédiments provenant du même site que les profils montrés à la figure 5.5 a été sectionnée en tranches de 1 cm d'épaisseur, constituant chacune un échantillon.
- 2) Pour estimer les concentrations de ferrihydrite, de lépidocrocite et de goethite et les concentrations de PO_4 associé avec chacun de ces oxyhydroxydes de fer, chaque échantillon a été extrait en séquence avec:

- ♦ une solution acide de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,04 M à 30 °C; d'après des essais sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques ces conditions amènent la dissolution surtout de la ferrihydrite (Fortin et al., 1993);
- ♦ une solution acide de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,04 M à 96 °C; ces conditions amènent la dissolution surtout de la lépidocrocite synthétique une fois que la ferrihydrite a été enlevée (Fortin et al., 1993);
- ♦ du dithionite de Na en présence de citrate et de bicarbonate (Lord, 1982); ces conditions amènent la dissolution surtout de la goethite synthétique une fois que la ferrihydrite et la lépidocrocite ont été enlevées (Fortin et al., 1993).

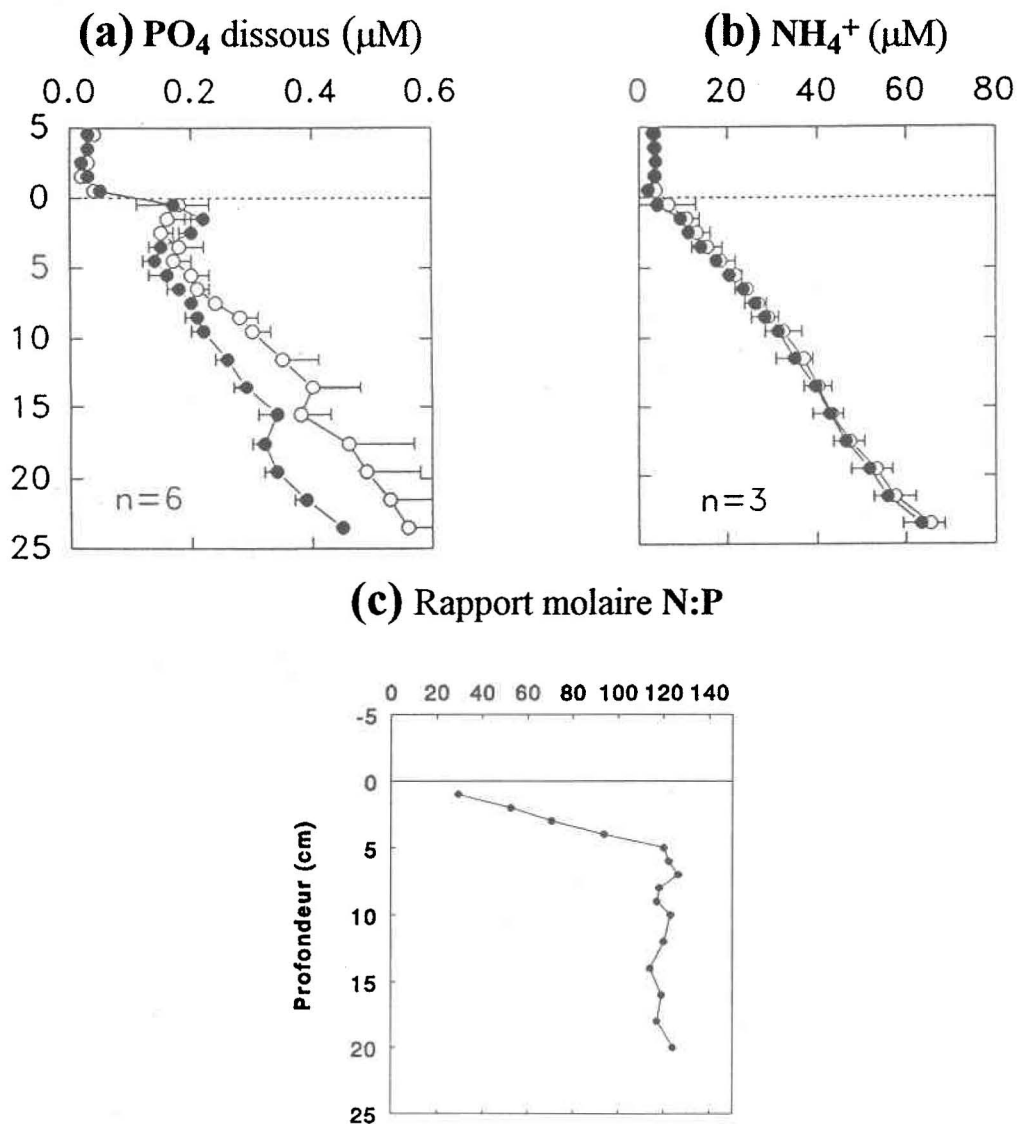


Figure 5.5: Profils de PO_4 dissous (a), de NH_4^+ (b) et rapport molaire N:P calculé (c) dans l'eau interstitielle du lac Tantaré. Modifié de Carignan et al. (1994).

Lors de ces extractions chimiques, les radioisotopes $^{32}\text{PO}_4$ et $^{33}\text{PO}_4$ ont été introduits dans les solutions pour estimer la réadsorption de PO_4 libéré par la dissolution d'un oxyhydroxyde de fer donné (Carignan, communication personnelle). Les concentrations de Fe et de PO_4 ont été mesurées dans chacune des solutions. Les concentrations de PO_4 mesurées ont été corrigées pour tenir compte de la réadsorption importante estimée avec les radioisotopes.

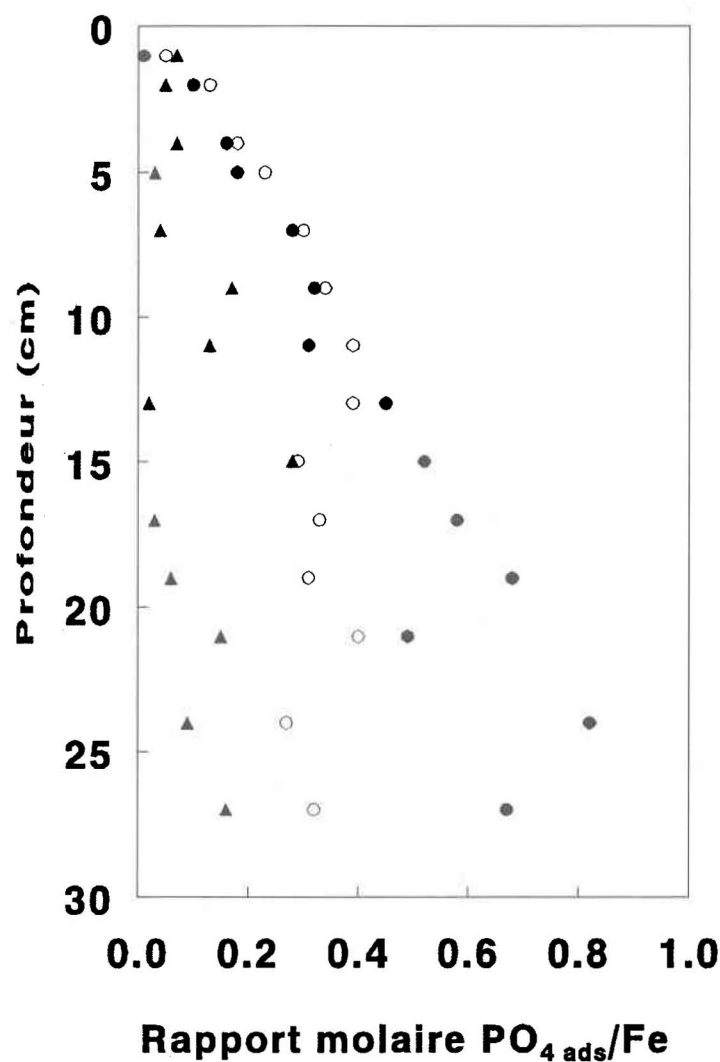


Figure 5.6: Profil du rapport PO_4/Fe obtenu par extractions sélectives pour la ferrihydrite 2 lignes et Si-ferrihydrite, ○, la goethite, ▲, et la lépidocrocite, ●, en relation avec la profondeur dans les sédiments du Lac Tantaré (Carignan, résultats non-publiés)

La figure 5.6 montre les profils des rapports molaires PO_4/Fe obtenus par Carignan (résultats non publiés). D'après ces résultats, la ferrihydrite (dans les premiers 10 cm) et la lépidocrocite, plutôt que la goethite, adsorbent le PO_4 dans ces sédiments. Des

particularités frappantes de ces résultats sont les grands rapports PO_4/Fe , surtout en profondeur, et l'augmentation de ces rapports avec la profondeur dans les sédiments.

Les résultats d'adsorption de PO_4 sur des oxyhydroxydes de fer obtenus dans la présente étude nous permettent de calculer les rapports PO_4/Fe dans les conditions géochimiques des sédiments du lac Tantaré. Un accord entre les valeurs mesurées et prédites de PO_4/Fe supporterait l'hypothèse que les oxyhydroxydes de fer sont responsables de la rétention du PO_4 dans les sédiments du lac Tantaré.

Tableau 5.3: Conditions géochimiques* pour les sédiments du lac Tantaré utilisées pour prédire les rapports $\text{PO}_{4\text{ads}}/\text{Fe}$ pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate 2 lignes, la goethite et la lépidocrocite

Profondeur	pH	I	PO_4 diss	$-\log \text{PO}_4^{3-}$	Fe^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}
cm		mM	μM		μM	μM	μM
1	5,5	0,19	0,17	12,17	30	0,4	23
2	5,7	0,18	0,19	12,06	28	0,2	18
3	5,9	0,15	0,17	12,11	22	0,1	11
4	6,1	0,16	0,16	12,20	27	0,8	7
5	6,3	0,15	0,15	12,27	29	0,2	3
6	6,3	0,17	0,18	12,15	34	0,2	4
7	6,3	0,17	0,19	12,12	36	0	4
8	6,3	0,17	0,22	12,00	37	0	4
9	6,3	0,18	0,24	11,93	37	0,1	5
10	6,3	0,18	0,26	11,85	36	0,1	6
12	6,3	0,18	0,30	11,74	38	0	5
14	6,3	0,20	0,35	11,63	43	0,2	5
16	6,3	0,21	0,36	11,63	47	0	5
18	6,3	0,21	0,40	11,56	50	0	5
20	6,3	0,23	0,42	11,55	57	0	5
22	6,3	0,24	0,46	11,55	73	0	5
24	6,3	0,25	0,50	11,50	79	0,7	6

* Les concentrations suivantes des ions majeurs ont été utilisées à toutes les profondeurs:

$[\text{Ca}^{2+}] = 20 \mu\text{M}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 10 \mu\text{M}$; $[\text{K}^+] = 5 \mu\text{M}$; $[\text{Na}^+] = 21 \mu\text{M}$; $[\text{Cl}^-] = 10,7 \mu\text{M}$

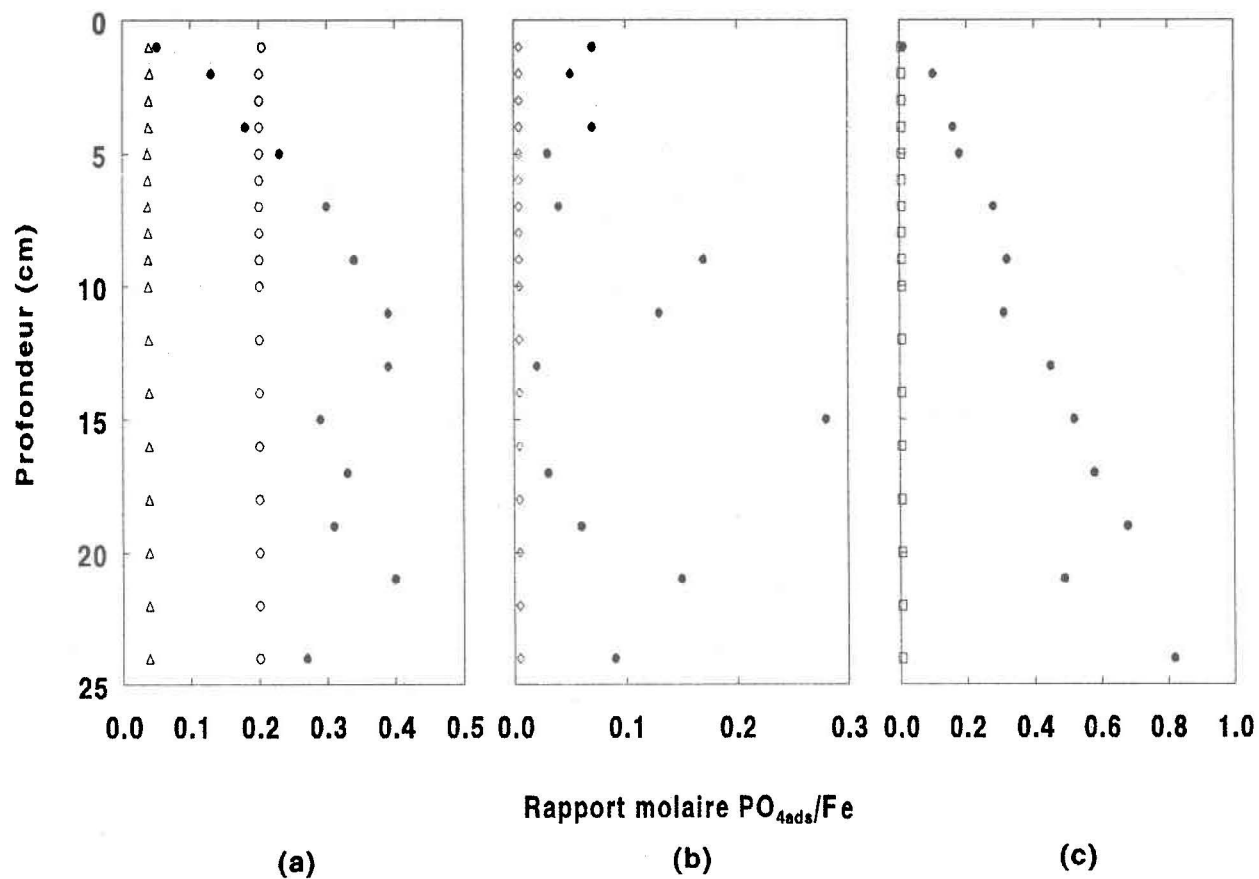


Figure 5.7: Comparaison entre les profils des rapport PO_{4ads}/Fe prédits et observés au lac Tantaré pour (a): la ferrihydrite 2 lignes, \circ , et la Si-ferrihydrite, \triangle , (b): la goéthite, \diamond , et (c): la lépidocrocite, \square , en relation avec la profondeur dans les sédiments du Lac Tantaré. Les symboles pleins, \bullet , correspondent aux rapports P_{ads}/Fe observés *in situ*

Pour calculer les rapports PO_4/Fe , nous avons utilisé le programme d'équilibre HYDRAQL en supposant un équilibre d'adsorption des oxyhydroxydes de fer avec le PO_4 dissous présent dans les sédiments. Les données d'entrée, pour un oxyhydroxyde de fer donné, étaient les caractéristiques de surface de cet oxyhydroxyde (constantes d'équilibre intrinsèques, A , N_s ; voir tableau 5.2) et les caractéristiques géochimiques des sédiments du lac Tantaré (pH, concentrations de PO_4 et des ions majeurs; voir tableau 5.3). Les valeurs de $[\text{PO}_4]$, $[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ utilisées pour les calculs étaient celles données dans Carignan et al. (1994); celles de $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ ont été obtenues par Hare et al. (1994) et Tessier (communication personnelle). La force ionique a été calculée à environ 0,2 mM. Pour les valeurs de pH, on a supposé que cette valeur augmentait linéairement de 5,5 à 6,3 pour les premiers 5 cm de profondeur et demeurait à 6,3 entre 5 et 20 cm. Mentionnons que ces valeurs de pH sont semblables à celles mesurées dans les sédiments du lac Tantaré (Tessier, résultats non publiés) près du site où ont été prises les mesures de Carignan et al. (1994).

La figure 5.7 compare les valeurs prédites et mesurées des rapports PO_4/Fe pour la ferrihydrite ou la Si-ferrihydrite, la lépidocrocite et la goethite. Cette figure montre que l'adsorption de PO_4 par les oxyhydroxydes de fer sédimentaires, particulièrement ceux qui sont peu cristallins comme la ferrihydrite, peut être importante. Cependant, les rapports PO_4/Fe prédits sont nettement plus faibles que ceux observés, sauf pour les premiers 5 cm du sédiment. Ces résultats ne supportent donc pas l'hypothèse que l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer sédimentaires est majoritairement responsable de la rétention de PO_4 dans les sédiments du lac Tantaré. D'autres mécanismes possibles seraient l'adsorption sur d'autres oxyhydroxydes (Al, Mn, Si) et la prise en charge du PO_4 par des organismes biologiques (Gächter et al., 1988).

6 CONCLUSION

Nous avons étudié l'adsorption du phosphate sur quatre oxyhydroxydes de fer synthétiques. Il nous a été possible d'extraire quatre constantes de complexation de surface intrinsèques correspondant aux complexes de surface $\equiv\text{FeH}_2\text{PO}_4$, $\equiv\text{FeHPO}_4^-$, $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ et $\equiv\text{FeOHPO}_4^{3-}$ (K_1 , K_2 , K_3 et K_4) pour la Si-ferrihydrate, la ferrihydrate 2 lignes et la lépidocrocite; deux ont été suffisantes, correspondant à la formation des complexes de surface $\equiv\text{FeHPO}_4^-$ et $\equiv\text{FePO}_4^{2-}$ (K_2 et K_3), pour décrire l'adsorption de la goethite dans la gamme de pH étudiée.

Il n'était pas nécessaire d'invoquer la formation de complexes de surface binucléaires pour expliquer l'adsorption de PO_4 sur les oxyhydroxydes de fer étudiés. Les forces électrostatiques ne semblent pas jouer un rôle déterminant dans l'adsorption de PO_4 sur ces oxyhydroxydes de fer.

Dans des conditions analogues de force ionique et de concentrations en phosphate total et fer total, l'adsorption décroît suivant l'ordre ferrihydrate 2 lignes > goethite > lépidocrocite > Si-ferrihydrate. Nous avons montré que la meilleure corrélation observée entre les données expérimentales et l'optimisation obtenue à partir des constantes d'adsorption extraites était celle de la Si-ferrihydrate, le seul oxyhydroxyde pour lequel nous avons effectué des titrages acide-base pour connaître les constantes d'acidité et une mesure de BET pour la surface spécifique. Il serait probablement important de déterminer expérimentalement ces paramètres pour chaque oxyhydroxyde synthétique.

L'utilisation des constantes intrinsèques d'adsorption mesurées dans ce travail ne permettent pas de bien prédire, pour les conditions géochimiques du lac Tantaré, les rapports PO_4/Fe obtenus par extraction chimique des sédiments de ce lac.

Enfin, des études de l'adsorption des orthophosphates sur différents oxyhydroxydes de manganèse, de silicium et d'aluminium pourraient aider à comprendre davantage le comportement du phosphate dans le milieu naturel.

7 BIBLIOGRAPHIE

- Aggett J. et L.S. Roberts (1986). Insight into the Mechanism of Accumulation of Arsenate and Phosphate in Hydro Lake Sediments by Measuring the Rate of Dissolution with Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 20(2): p.183-186
- Anderson M.A., M.I. Tejedor-Tejedor et R.R. Stanforth (1985). Influence of Aggregation on the Uptake Kinetics of Phosphate by Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 19(7): p.632-637
- Anderson M.A. et D.T. Malotky (1979). The Adsorption of Protolysable Anions on Hydrous Oxides at the Isoelectric pH. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 72: p.413-427
- Anderson P.R. et M.M. Benjamin (1985). Effects of Silicon on the Crystallization and Adsorption Properties of Ferric Oxides. *Envir. Sci. Technol.*, 19: p.1048-1053
- Atkinson J., A.M. Posner et J.P. Quirk (1967). Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide Aqueous Electrolyte Interface. *J. Phys. Chem.*, 71(3): p.550-558
- Atkinson R.J., R.L. Parfitt et R.St.C. Smart (1974). Infrared Study of Phosphate Adsorption on Goethite. *J. Chem. Soc., Faraday I.* 70: p.1472-1479
- Belzile N. et A. Tessier (1990). Interactions Between Arsenic and Iron Oxyhydroxides in Lacustrine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: p.103-109
- Bolan N.S., N.J. Barrow et A.M. Posner (1985). Describing the Effect of Time on Sorption of Phosphate by Iron and Aluminium Hydroxides. *J. Soil Sci.*, 36: p.187-197
- Caraco N.F., J.J. Cole et G.E. Likens (1989). Evidence for Sulphate-Controlled Phosphorus Release from Sediments of Aquatic Systems. *Nature*, 341: p.316-318
- Caraco N.F., J.J. Cole et G.E. Likens (1990). A Comparison of Phosphorus Immobilization in Sediments of Freshwater and Coastal Marine Systems. *Biogeochemistry*, 9: p.277-290
- Caraco N.F., J.J. Cole et G.E. Likens (1993). Sulfate Control of Phosphorus Availability in Lakes: A Test and re-evaluation of Hasler and Einsele's Model. *Hydrobiologia*, 253: p.275-280
- Carignan R., R. Gächter et S. St-Pierre (1994). Use of Diffusion Samplers in Oligotrophic Lake Sediments: Effects of Free Oxygen in Sampler Material. *Limnol. Oceanogr.*, 39(2): p.468-474
- Carlson L. et U. Schwertmann (1981). Natural Ferrihydrites in Surface Deposits from Finland and their Association with Silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: p.421-429
- Davis J.A. (1977). *The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface*. Thèse de doctorat. Stanford, Californie, Université de Stanford.

- Davis J.A. et J.O. Leckie (1978). Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface: II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxides and Adsorption of Metal Ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 67(1): p.90-107
- Dillon P.J. et F.H. Rigler (1974). A Test of a Simple Nutrient Budget Model Predicting the Phosphorus Concentration in Lake Water. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 31: p.1771-1778
- Dzombak D.A. et F.M.M. Morel (1990). *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. New York, Wiley-Interscience, p.393
- Fonselius S.H. (1970). On the Stagnation and Recent Turnover of the Water in the Baltic. *Tellus*, 22: p.533-544
- Fortin D., G.G. Leppard et A. Tessier (1993). Characteristics of Lacustrine Diagenetic Iron Oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: p.4391-4404
- Gächter R., J.S. Meyer et A. Mares (1988). Contribution of Bacteria to Release and Fixation of Phosphorus in Lake Sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 33: p.1542-1558
- Goldberg S. et G. Sposito (1984). A Chemical Model for Phosphate Adsorption by Soils: I. Reference Oxide Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: p.772-778
- Hare L., R. Carignan et M.A. Huerta-Diaz (1994). A Field Study of Metal Accumulation by Benthic Invertebrates; Implications for the Acid-Volatile Sulfide (AVS) Model. *Limnol. Oceanogr.*, 39(7): p.1653-1668
- Hargrave B.T. (1980). Factors Affecting the Flux of Organic Matter to Sediments in a Marine Bay. Dans: Tenore K.R. et B.C. Boull, *Marine Benthic Dynamics*, 9^{eme} édition, University of South Carolina Press: p.243-263
- Hawke D., P.D. Carpenter et K.A. Hunter (1989). Competitive Adsorption of Phosphate on Goethite in Marine Electrolytes. *Environ. Sci. Technol.*, 23: p.187-191
- Hayes K.F., G. Redden, W. Ela et J.O. Leckie (1991). Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data. *J. Colloid Interf. Sci.*, 142: p.448-469
- Herbelin A.L. et J.C. Westall (1994). *FITEQL: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data*. Version 3.1, rapport 94-01, Corvallis, Université de l'Orégon
- Hingston F.J., R.J. Atkinson, A.M. Posner et J.P. Quirk (1968). Specific Adsorption of Anions on Goethite. *Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci.*, 1: p.669-678
- Hingston F.J., A.M. Posner et J.P. Quirk (1970). Anion Binding at Oxide Surfaces. The Adsorption Envelope. *Search*, 1: p.324-327

- Hingston F.J., A.M. Posner et J.P. Quirk (1972). Anion Adsorption by Goethite and Gibbsite. I. The Role of the Proton in Determining Adsorption Envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: p. 177-192
- Hongve D. (1994). Nutrient Metabolism (C, N, P, and Si) in the Trophogenic Zone of a Meromictic Lake. *Hydrobiologia*, 277: p.17-39
- Hutchinson G.E. (1957). A Treatise on Limnology. Vol. I Geography, Physics and Chemistry. John Wiley and Sons
- JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1992). Mineral Powder Diffraction File. Int. Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA
- Lean D.R.S., D.J. McQueen et V.A. Story (1986). Phosphate Transport During Hypolimnetic Aeration. *Arch. Hydrobiol.*, 108: p.269-280
- Lord C.J. (1982). A Selective and Precise Method for Pyrite Determination in Sedimentary Materials. *J. Sediment. Petrol.*, 52: p.664-666
- Ludwig C. (1992). *GRFIT a Program for Solving Speciation Problems: Evaluation of Equilibrium Constant, Concentrations and Other Physical Parameters*. Rapport interne. Université de Berne, 29 p.
- Lumsdon D.G. et L.J. Evans (1994). Surface Complexation Model Parameters for Goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 164: p.119-125
- Manning P.G., T. Birchall et W. Jones (1984). The Partitioning of Non-Apatite Inorganic Phosphorus in Sediments from Lakes Erie and Ontario. *Canadian Mineralogist*, 22: p.357-365
- Manning P.G., K.R. Lum et T. Birchall (1983). Forms of Iron and Phosphorus and Trace-Metal Ions in a Layered Sediment Core from Lake Ontario. *Canadian Mineralogist*, 21: p.121-128
- Martin R.R. et R.St.C. Smart (1987). X-ray Photoelectron Studies of Anion Adsorption on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: p.54-56
- McLaughlin J.R., J.C. Ryden et J.K. Syers (1981). Sorption of Inorganic Phosphate by Iron- and Aluminium- Containing Components. *Journal of Soil Science*, 32: p.365-377
- Mortimer C.H. (1941). The Exchange of Dissolved Substances Between Mud and Water in Lakes (Parts I and II), *J. Ecol.*, 29: p.280-329
- Murphy J. et J. Riley (1962) A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: p.31-36
- Murray T.E. (1995). The Correlation Between Iron Sulfide Precipitation and Hypolimnetic Phosphorus Accumulation During One Summer in a Softwater Lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52: p.1190-1194

- Nilsson N., L. Lövgren et S. Sjöberg (1992). Phosphate Complexation at the Surface of Goethite. *Chem. Speciation Bioavail.*, 4: p.121-130
- Nixon S.W. (1981). Remineralization and Nutrient Cycling in Coastal Marine Ecosystems. Dans: Neilson B.J. et E. Cronin, *Estuaries and Nutrients*, Humana: p.111-138
- Oviatt C., P. Doering, B. Nowicki, L. Reed, J. Cole et J. Frithsen (1995). An Ecosystem Level Experiment on Nutrient Limitation in Temperate Coastal Marine Environments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 116: p.171-179
- Papelis C., K.F. Hayes et J.O. Leckie (1988). *Hydraql: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface*. Rapport technique no. 306. Stanford, Californie, Université de Stanford, 129 p.
- Parfitt R.L. (1989). Phosphate Reactions with Natural Allophane, Ferrihydrite and Goethite. *J. Soil Sci.*, 40: p.359-369
- Parfitt R.L. et R.J. Atkinson (1976). Phosphate Adsorption on Goethite (α -FeOOH). *Nature*, 264: p.740-742
- Parfitt R.L., R.J. Atkinson et R. St. C. Smart (1975). The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39: p.837-841
- Parfitt R.L., S.J. van der Gaast et C.W. Childs (1992). A Structural Model for Natural Siliceous Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 40(6): p.675-681
- Postma D. (1993). The Reactivity of Iron Oxides in Sediments: A Kinetic Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: p.5027-5034
- Rancourt L. (1993). *Adsorption de l'ion arséniate sur des oxyhydroxydes de fer*. Mémoire de maîtrise. Sainte-Foy, Université du Québec, 87 p.
- Russell J.D., R.L. Parfitt, A.R. Fraser et V.C. Farmer (1974). Surface Structures of Gibbsite, Goethite and Phosphated Goethite. *Nature*, 248: p.220-221
- Ryden J.C., J.R. McLaughlin et J.K. Syers (1977a). Mechanisms of Phosphate Sorption by Soils and Hydrous Ferric Oxide Gel. *J. Soil Sci.*, 28: p.72-92
- Ryden J.C., J.R. McLaughlin et J.K. Syers (1977b). Time-Dependent Sorption of Phosphate by Soils and Hydrous Ferric Oxides. *Journal of Soil Science*, 28: p.585-595
- Schindler D.W. (1977). Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes. *Science*, 195: p.260-262
- Schindler P.W., B. Furst, R. Dick et P.U. Wolf (1976). Ligand Properties of Surface Silanol Groups. I. Surface Complex Formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *J. Colloid Interface Sci.*, 55: p.469-475

- Schwertmann U. et R.M. Cornell (1991). *The Iron Oxide in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 137 p.
- Schwertmann U. et H. Fechter (1982). The Point of Zero Charge of Natural and Synthetic Ferrihydrites and its Relation to Adsorbed Silicate. *Clay Minerals*, 17: p.471-476
- Schwertmann U. et H. Thalmann (1976). The Influence of [Fe(II)], [Si], and pH on the Formation of Lepidocrocite and Ferrihydrite During Oxidation of Aqueous FeCl₂ solutions. *Clay Minerals*, 11: p.189-200
- Sibbesen E. (1981). Some New Equations to describe Phosphate Sorption by Soils. *J. Soil Sci.*, 32: p.67-74
- Sigg L. et W. Stumm (1980). The Interaction of Anions and Weak Acids with the Hydrous Goethite (α -FeOOH) Surface. *Colloids and Surfaces*, 2: p.101-117
- Smith R.W. et A.E. Martell (1976). *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*. Vol.4, Plenum Press, New York, 257 p.
- Sposito G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press, 234p.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1985). 16^{ème} édition, American Public Health Association, Washington DC
- Stanjek H. et P.G. Weidler (1992). The Effect of Dry Heating on the Chemistry, Surface Area, and Oxalate Solubility of Synthetic 2-Line and 6-Line Ferrihydrites. *Clay Minerals*. 27: p.397-412
- Stumm W. (1992a). *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology: The Solid-Electrolyte Interface as Exemplified by Hydrous Oxides; Surface Chemistry and Surface Reactivity*. Pays-Bas, Kluwer Academic Publishers, p.443-472
- Stumm W. (1992b). *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley-Interscience, New-York
- Stumm W., H. Holth et F. Dalang (1976). Interaction of Metal Ions with Hydrous Oxides. *Croat. Chem. Acta*, 48: p.491-504
- Stumm W., R. Kummert et L. Sigg (1980). A Ligand Exchange Model for the Adsorption of Inorganic and Organic Ligands at Hydrous Oxide Interfaces. *Croat. Chem. Acta*, 53: p.291-312
- Stumm W. et J.J. Morgan (1970). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Toronto, Wiley-Interscience, 583 p.
- Vollenweider R.A. (1969). Possibilities and Limits of Elementary Models Concerning the Budget of Substances in Lakes. *Arch. Hydrobiol.*, 66: p.1-36

Yates D.E. (1975). *The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface*. Thèse de Doctorat. Melbourne, Australie, Université de Melbourne

ANNEXE 1

Données expérimentales pour les titrages
acide-base de la Si-ferrhydrite

8 ANNEXE 1

Tableau 8.1: Données expérimentales des titrages acide-base pour la Si-ferrihydrate. Force ionique (I), pH, volumes de HNO₃ et de NaOH ajoutés (V_{HNO₃} et V_{NaOH}) et concentration totale d'acide ajoutée (TOTH). Concentration des solutions titrantes: HNO₃: 0,02058 M, NaOH: 0,01935 M, volume initial de solution à titrer: 20,0mL, concentration de Fe total:13,8 mM

pH	I	V HNO3	V NaOH	TOTH
	M	μL	μL	mol/L
5.60	0.001	0		0.00E+00
4.29	0.001	85		8.71E-05
4.37	0.001		10.0	7.68E-05
4.46	0.001		10.0	6.65E-05
4.55	0.001		10.0	5.63E-05
4.67	0.001		10.0	4.60E-05
4.81	0.001		10.0	3.58E-05
4.98	0.001		10.0	2.55E-05
5.20	0.001		10.0	1.53E-05
5.54	0.001		10.0	5.10E-06
5.78	0.001		5.0	8.94E-21
6.07	0.001		5.0	-5.10E-06
6.41	0.001		5.0	-1.02E-05
6.71	0.001		5.0	-1.53E-05
6.98	0.001		5.0	-2.04E-05
7.18	0.001		5.0	-2.55E-05
7.38	0.001		5.0	-3.06E-05
7.55	0.001		5.0	-3.56E-05
7.67	0.001		5.0	-4.07E-05
7.87	0.001		10.0	-5.09E-05
7.99	0.001		10.0	-6.10E-05
8.11	0.001		10.0	-7.12E-05
8.22	0.001		10.0	-8.13E-05
8.30	0.001		10.0	-9.14E-05
8.41	0.001		10.0	-1.02E-04
8.51	0.001		10.0	-1.12E-04
8.58	0.001		10.0	-1.22E-04
8.66	0.001		10.0	-1.32E-04
8.74	0.001		10.0	-1.42E-04
4.31	0.01	240		1.00E-04
4.27	0.01	50		1.50E-04
4.35	0.01		10.0	1.41E-04
4.41	0.01		10.0	1.31E-04
4.49	0.01		10.0	1.22E-04
4.56	0.01		10.0	1.12E-04

pH	I	V HNO3	V NaOH	TOTH
	M	μL	μL	mol/L
4.64	0.01		10.0	1.03E-04
4.73	0.01		10.0	9.34E-05
4.83	0.01		10.0	8.40E-05
4.96	0.01		10.0	7.46E-05
5.09	0.01		10.0	6.52E-05
5.23	0.01		10.0	5.58E-05
5.41	0.01		5.0	5.11E-05
5.51	0.01		5.0	4.64E-05
5.62	0.01		5.0	4.17E-05
5.74	0.01		5.0	3.70E-05
5.86	0.01		5.0	3.23E-05
5.97	0.01		5.0	2.76E-05
6.09	0.01		5.0	2.30E-05
6.23	0.01		5.0	1.83E-05
6.35	0.01		5.0	1.36E-05
6.47	0.01		5.0	8.91E-06
6.61	0.01		5.0	4.24E-06
6.71	0.01		5.0	-4.35E-07
6.83	0.01		5.0	-5.11E-06
7.03	0.01		10.0	-1.44E-05
7.23	0.01		10.0	-2.38E-05
7.39	0.01		10.0	-3.31E-05
7.54	0.01		10.0	-4.24E-05
7.68	0.01		10.0	-5.17E-05
7.79	0.01		10.0	-6.10E-05
7.88	0.01		10.0	-7.03E-05
7.98	0.01		10.0	-7.95E-05
8.07	0.01		10.0	-8.88E-05
8.16	0.01		10.0	-9.80E-05
8.24	0.01		10.0	-1.07E-04
8.31	0.01		10.0	-1.17E-04
8.37	0.01		10.0	-1.26E-04
8.45	0.01		10.0	-1.35E-04
8.51	0.01		10.0	-1.44E-04
8.59	0.01		10.0	-1.53E-04
8.65	0.01		10.0	-1.63E-04
8.68	0.01		10.0	-1.72E-04
8.77	0.01		10.0	-1.81E-04
4.36	0.1	430		2.38E-04
4.42	0.1		10.0	2.28E-04
4.54	0.1		10.0	2.10E-04
4.68	0.1		10.0	1.92E-04
4.82	0.1		10.0	1.73E-04
5.00	0.1		10.0	1.55E-04
5.19	0.1		10.0	1.37E-04
5.39	0.1		10.0	1.19E-04

pH	I	V HNO3	V NaOH	TOTH
	M	μL	μL	mol/L
5.59	0.1		10.0	1.01E-04
5.80	0.1		10.0	8.27E-05
6.00	0.1		10.0	6.46E-05
6.20	0.1		10.0	4.66E-05
6.43	0.1		10.0	2.86E-05
6.50	0.1		10.0	1.96E-05
6.60	0.1		10.0	1.06E-05
6.70	0.1		10.0	1.67E-06
6.78	0.1		10.0	-7.28E-06
6.89	0.1		10.0	-1.62E-05
6.95	0.1		10.0	-2.52E-05
7.00	0.1		10.0	-3.41E-05
7.07	0.1		10.0	-4.30E-05
7.22	0.1		10.0	-6.09E-05
7.39	0.1		10.0	-7.86E-05
7.52	0.1		10.0	-9.64E-05
7.66	0.1		10.0	-1.14E-04
7.77	0.1		10.0	-1.32E-04
7.90	0.1		10.0	-1.49E-04
8.02	0.1		10.0	-1.67E-04
8.11	0.1		10.0	-1.85E-04
8.20	0.1		10.0	-2.02E-04
8.29	0.1		10.0	-2.20E-04

ANNEXE 2

Données expérimentales pour les
expériences d'adsorption

9 ANNEXE 2

Abbréviations utilisées dans les tableaux 9.1 à 9.4

cpm:	Dosage du ^{32}P dans l'échantillon lu par l'appareil (désintégrations par minute:dpm)
cpm%:	Pourcentage d'erreur sur cpm
t:	Temps écoulé depuis l'ajout du ^{32}P
ccpm init:	cpm corrigé avec le temps de demi-vie du ^{32}P
ccpm err:	Erreur sur ccpm
%P soln:	Pourcentage de P restant en solution après l'adsorption
[P] soln:	Concentration de P en solution (ug/L P)
%P ads:	Pourcentage de P adsorbé (100-%P soln)
err:	Propagation des erreurs calculée sur %P ads

Les calculs du pourcentage d'adsorption sont basés sur les valeurs de concentration totale de PO_4 suivantes mesurée par autoanalyseur Technicon:

Si-ferrihydrate: 1,96 μM

Ferrihydrate 2 lignes: 1,90 μM

Goethite: 1,54 μM

Lépidocrocite: 2,15 μM

Les échantillons de **Si-ferrihydrate** sont nommés: **F1, F2, F3** pour représenter les 3 bouteilles de réaction

Les échantillons de **ferrihydrate 2 lignes** et de **goethite** sont numérotés par leur numéro de bouteille de réaction

Les échantillons de **lépidocrocite** sont nommés: **L1, L2, L3** pour représenter les 3 bouteilles de réaction

Tableau 9.1: Données expérimentales de l'expérience d'adsorption du PO₄ sur la Si-ferrihydrate.

Echn	pH	cpm	cpm %	t	ccpm init	ccpm err	%P soln	[P] soln µg/L P	% P ads	err
		min-		jours	min-	min-				
F1	11.00	213474.0	0.3	2.96	246379.6	640.4	96.5	60.5	3.5	0.35
F2	10.87	215966.0	0.3	2.96	249256.3	647.9	97.6	61.2	2.4	0.36
F3	10.75	210418.0	0.3	2.96	242851.9	631.3	95.1	59.6	4.9	0.35
F BFe		221251.0	0.3	2.96	255357.2	663.8	100.0	62.7	0.0	0.37
F BP		43.0	6.8	2.96	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	10.77	191721.8	0.3	4.94	243554.6	575.2	95.8	60.1	4.2	0.32
F2	10.67	192180.0	0.3	4.94	244136.8	576.5	96.1	60.2	3.9	0.32
F3	10.57	187736.4	0.3	4.94	238490.2	563.2	93.8	58.8	6.2	0.31
F BFe		200063.2	0.3	4.94	254154.2	600.2	100.0	62.7	0.0	0.33
F BP		56.4	6.0	4.94	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	10.50	169214.6	0.3	6.98	237160.9	507.7	92.3	57.9	7.7	0.28
F2	10.37	168836.8	0.3	6.98	236630.9	506.5	92.1	57.7	7.9	0.28
F3	10.30	164583.2	0.3	6.98	230663.6	493.8	89.8	56.3	10.2	0.27
F BFe		183252.4	0.3	6.98	256854.3	549.8	100.0	62.7	0.0	0.30
F BP	10.35	162.2	3.5	6.98	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	10.11	141921.8	0.3	9.95	229588.2	425.8	91.2	57.2	8.8	0.24
F2	10.02	139532.7	0.3	9.95	225717.3	418.7	89.7	56.2	10.3	0.24
F3	9.91	137456.0	0.3	9.95	222352.5	412.4	88.3	55.4	11.7	0.23
F BFe		155577.0	0.3	9.95	251712.9	466.8	100.0	62.7	0.0	0.26
F BP		221.8	3.0	9.95	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	9.91	110333.6	0.3	13.83	215414.0	331.1	85.4	53.5	14.6	0.19
F2	9.82	109920.0	0.3	13.83	214605.1	329.9	85.1	53.3	14.9	0.19
F3	9.71	105312.4	0.3	13.83	205594.0	316.1	81.5	51.1	18.5	0.18
F BFe		129100.0	0.3	13.83	252115.7	387.4	100.0	62.7	0.0	0.22
F BP	9.94	187.6	4.9	13.83	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	9.54	88319.1	0.3	16.77	198839.3	265.0	78.2	49.0	21.8	0.15
F2	9.42	86184.5	0.3	16.77	194024.9	258.6	76.3	47.8	23.7	0.14

Echn	pH	cpm	cpm %	t	ccpm init	ccpm err	%P soln	[P] soln	% P ads	err
		min-		jours	min-	min-		µg/L P		
F3	9.34	82375.9	0.3	16.77	185434.8	247.2	73.0	45.7	27.0	0.14
F BFe		112837.1	0.3	16.77	254138.2	338.6	100.0	62.7	0.0	0.19
F BP	9.66	159.2	3.5	16.77	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	9.31	70565.5	0.3	18.88	175907.3	211.8	69.3	43.4	30.7	0.12
F2	9.20	68396.6	0.3	18.88	170488.3	205.3	67.1	42.1	32.9	0.11
F3	9.10	62615.9	0.3	18.88	156045.4	187.9	61.4	38.5	38.6	0.10
F BFe		101825.0	0.3	18.88	254008.3	305.5	100.0	62.7	0.0	0.17
F BP	9.67	159.6	3.5	18.88	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	8.95	38881.5	0.3	24.95	130017.3	116.7	51.7	32.4	48.3	0.07
F2	8.85	36223.8	0.3	24.95	121104.1	108.7	48.1	30.2	51.9	0.06
F3	8.71	29056.4	0.3	24.95	97066.5	87.2	38.6	24.2	61.4	0.05
F BFe		75160.7	0.3	24.95	251688.2	225.5	100.0	62.7	0.0	0.13
F BP	8.81	113.6	3.2	24.95	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	8.67	26806.7	0.3	26.83	98205.3	80.5	39.2	24.6	60.8	0.05
F2	8.54	23605.1	0.3	26.83	86442.9	70.9	34.5	21.6	65.5	0.04
F3	7.97	4478.3	0.5	26.83	16172.9	22.6	6.5	4.0	93.5	0.01
F BFe		68250.3	0.3	26.83	250465.1	204.8	100.0	62.7	0.0	0.12
F BP	8.58	76.2	4.0	26.83	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	7.81	1082.1	1.0	30.94	4737.3	10.9	1.9	1.2	98.1	0.00
F2	7.92	1039.0	1.0	30.94	4544.0	10.5	1.8	1.1	98.2	0.00
F3	7.93	3088.7	0.6	30.94	13735.5	18.6	5.5	3.4	94.5	0.01
F BFe		55952.5	0.3	30.94	250794.5	167.9	100.0	62.7	0.0	0.09
F BP		25.7	6.2	30.94	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
F1	7.67	1077.1	0.8	33.86	5412.5	8.7	2.2	1.4	97.8	0.00
F2	7.74	1362.3	0.7	33.88	6892.7	9.6	2.8	1.7	97.2	0.00
F3	7.79	1922.0	0.6	33.89	9792.0	11.6	3.9	2.5	96.1	0.01
F BFe		47952.3	0.3	33.90	248077.5	143.9	100.0	62.7	0.0	0.08
F BP	7.80	29.5	4.8	33.90	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	

Tableau 9.2: Données expérimentales de l'expérience d'adsorption du PO₄ sur la ferrihydrite 2 lignes

Ech	pH	cpm	cpm %	cpm moy	t jours	ccpm init	ccpm err	%P soln	[P] soln µg/L P	% P ads	err
1	12.97	73928.6	0.4		0.00	88686.6	354.9	104.0	63.12	-4.04	0.59
2	12.86	80524.6	0.4		0.00	88551.7	354.3	103.9	63.03	-3.88	0.59
3	12.51	85678.4	0.4		0.00	89938.1	359.8	105.5	64.01	-5.51	0.60
4	12.51	85678.4	0.4		0.00	87796.7	351.3	103.0	62.49	-3.00	0.58
5	12.25	81295.3	0.4		0.00	81678.6	326.8	95.8	58.13	4.18	0.54
6	12.15	84807.6	0.4		0.00	84784.5	339.2	99.5	60.34	0.54	0.56
7	12.05	80653.8	0.4		0.00	80630.7	322.6	92.3	57.39	7.67	0.54
8	11.94	77401.5	0.4		0.00	77378.4	309.6	92.1	55.07	7.87	0.51
9	11.87	80100.0	0.4		0.00	80076.9	320.4	89.8	56.99	10.20	0.53
10	11.75	76899.5	0.4		0.00	76876.4	307.6	91.2	54.72	8.79	0.51
11	11.69	76416.6	0.4		0.00	76393.5	305.7	89.7	54.37	10.33	0.51
12	11.59	71184.5	0.4		0.00	71161.4	284.7	88.3	50.65	11.66	0.47
13	11.50	68708.0	0.4		0.00	68684.9	274.8	85.4	48.89	14.56	0.46
14	11.39	66720.0	0.4		0.00	66696.9	266.9	85.1	47.47	14.88	0.44
15	11.30	66273.2	0.4		0.01	66282.3	265.1	81.5	47.18	18.45	0.44
16	11.20	62680.4	0.4		0.01	62687.7	250.7	78.2	44.62	21.76	0.42
17	11.12	57980.4	0.4		0.01	57985.4	231.9	76.3	41.27	23.65	0.39
18	11.08	54174.7	0.4		0.01	54177.9	216.7	73.0	38.56	27.03	0.36
19	10.94	49904.5	0.4		0.01	49905.6	199.6	69.3	35.52	30.75	0.33
20	10.82	43896.0	0.4		0.01	43894.2	175.6	67.1	31.24	32.88	0.29
21	10.73	42710.8	0.4		0.01	42708.4	170.8	61.4	30.40	38.57	0.28
22	10.63	37040.5	0.4		0.01	37035.4	148.2	51.7	26.36	48.34	0.25
23	10.56	33634.9	0.4		0.01	33628.1	134.5	48.1	23.93	51.88	0.22
24	10.42	27307.5	0.4		0.01	27297.7	109.2	38.6	19.43	61.43	0.18
25	10.42	27307.5	0.4		0.01	27297.7	109.2	39.2	19.43	60.79	0.13
26	10.28	19617.7	0.4		0.01	19604.1	78.5	34.5	13.95	65.49	0.13
27	10.17	15415.7	0.4		0.02	15407.6	61.7	18.1	10.97	81.92	0.10
28	10.07	13085.7	0.4		0.02	13075.3	52.3	15.3	9.31	84.66	0.09
29	9.97	11323.8	0.4		0.02	11311.7	45.3	13.3	8.05	86.73	0.08
30	9.84	10541.3	0.4		0.02	10528.4	42.2	12.4	7.49	87.65	0.07

Ech	pH	cpm min-	cpm %	cpm moy	t jours	ccpm init min-	ccpm err min-	%P soln	[P] soln µg/L P	% P ads	err 1
31	9.77	6255.4	0.6		0.03	6241.4	37.5	7.3	4.44	92.68	0.05
32	9.53	2979.0	0.8		0.03	2960.2	23.8	3.5	2.11	96.53	0.03
33	9.33	1567.4	1.1		0.03	1546.6	17.2	1.8	1.10	98.19	0.02
34	9.09	695.8	1.7		0.04	674.0	11.8	0.8	0.48	99.21	0.01
35	8.71	222.4	3.0		0.04	199.7	6.7	0.2	0.14	99.77	0.01
BFe 1		86153.3	0.4		0.05				60.21	100.0	
BFe 2		85058.9	0.4	85559.4	0.05	85242.3	342.2	100.0	58.58	0.00	0.57
BFe 3		85465.9	0.4		0.05				63.23		
BP 1		20.0	10.0		0.05		2.0				
BP 2		26.8	8.6	23.1	0.05	0.0	2.3	0.0			
BP 3		22.4	9.4		0.06		2.1				

Tableau 9.3: Données expérimentales de l'expérience d'adsorption du PO₄ sur la goéthite

Echn	pH	cpm	cpm	t	ccpm	ccpm	%P	[P]	% P	err
		min-	%	jours	min-	min-	soln	soln	ads	
								µg/L P		
1	12.88	70505.5	0.3	2.9	89225.9	267.8	106.1	52.33	-6.14	0.45
2	12.58	72830.7	0.3	2.9	85885.6	257.8	102.2	50.37	-2.17	0.43
3	12.33	75100.0	0.3	2.9	88022.9	264.2	104.7	51.62	-4.71	0.44
4	12.12	76110.0	0.3	2.9	88331.6	265.1	105.1	51.80	-5.08	0.45
5	11.96	75107.4	0.3	2.9	86843.4	260.6	103.3	50.93	-3.31	0.44
6	11.74	72960.7	0.3	2.9	84150.3	252.6	100.1	49.35	-0.11	0.42
7	11.57	67287.7	0.3	2.9	78184.8	234.7	93.0	45.85	6.99	0.39
8	11.48	65096.8	0.3	2.9	77322.8	232.1	92.0	45.35	8.02	0.39
9	11.35	62298.4	0.3	2.9	72115.8	216.5	85.8	42.29	14.21	0.36
10	11.25	57570.0	0.3	2.9	66887.7	200.8	79.6	39.23	20.43	0.34
BFe		73065.0	0.3	2.9	84060.5	252.3	100.0	49.30		0.42
BP		33.8	7.7	2.9	0.0	0.0	0.0	0.00		
1								0.00		
2	11.16	37915.1	0.3	6.8	64258.6	193.2	79.2	39.04	20.80	0.34
3	11.06	39621.6	0.3	6.8	59942.6	180.2	73.9	36.42	26.12	0.31
4	10.98	39382.6	0.3	6.8	57872.1	174.0	71.3	35.16	28.67	0.30
5	10.88	34172.2	0.3	6.8	49015.0	147.4	60.4	29.78	39.59	0.26
6	10.75	30164.1	0.3	6.8	42572.9	128.0	52.5	25.87	47.53	0.22
7	10.66	26718.8	0.3	6.8	37466.2	112.7	46.2	22.77	53.82	0.20
8	10.56	24241.4	0.3	6.8	34150.1	102.8	42.1	20.75	57.91	0.18
9	10.46	21842.0	0.3	6.8	31402.3	94.5	38.7	19.08	61.30	0.16
10	10.36	18143.8	0.3	6.8	25406.9	76.5	31.3	15.44	68.69	0.13
BFe		58420.4	0.3	6.8	81136.5	243.7	100.0	49.30		0.42
BP		77.8	5.1	6.8	0.0	0.0	0.0	0.00		0.00
1								0.00		
2	10.16	10555.2	0.4	10.0	20620.0	83.7	26.5	13.06	73.51	0.13
3	10.05	10782.4	0.4	10.0	18825.4	76.4	24.2	11.92	75.82	0.12
4	9.95	11500.2	0.4	10.0	19535.4	79.2	25.1	12.37	74.91	0.13
5	9.85	6906.0	0.5	10.0	11354.2	58.0	14.6	7.19	85.41	0.09

Echn	pH	cpm min-	cpm % jours	t	ccpm init min-	ccpm err min-	%Psoln	[P] soln µg/L P	% P ads	err
6	9.73	6095.2	0.6	10.0	9822.8	60.4	12.6	6.22	87.38	0.09
7	9.60	4711.0	0.7	10.0	7493.2	54.2	9.6	4.75	90.37	0.08
8	9.53	4225.6	0.7	10.0	6744.5	48.9	8.7	4.27	91.34	0.07
9	9.42	3667.2	0.7	10.0	5926.8	43.3	7.6	3.75	92.39	0.06
10	9.33	2758.4	0.9	10.0	4289.5	40.8	5.5	2.72	94.49	0.06
BFe		48173.3	0.3	10.0	77847.1	234.3	100.0	49.30	0.00	0.43
BP		150.0	8.2	10.0	0.0	0.0	0.0	0.00	100.00	0.00
8	8.61	515.2	2.0	13.9	987.4	20.6	1.3	0.64	98.71	0.03
9	8.62	636.8	1.8	13.9	1253.3	23.4	1.6	0.81	98.36	0.03
10	8.94	1016.8	1.4	13.9	1979.1	28.3	2.6	1.27	97.42	0.05
BFe		39003.5	1.0	13.9	76606.5	766.5	100.0	49.30	0.00	1.42
BP		22.4	9.4	13.9	0.0	0.0	0.0	0.00	100.00	0.00

Tableau 9.4: Données expérimentales de l'expérience d'adsorption du PO₄ sur la lépicrocite

Echn	pH	cpm	cpm %	t	ccpm init	ccpm err	%P soln	[P] soln	%P ads	err
		min-		jours	min-	min-		µg/L P		
L 1	11.25	209718.0	0.3	2.96	241914.5	629.2	95.5	65.7	4.5	0.35
L2	11.15	205825.2	0.3	2.96	237420.8	617.5	93.7	64.5	6.3	0.34
L3	11.08	201875.5	0.3	2.96	232861.3	605.7	91.9	63.2	8.1	0.34
L BFe		219682.8	0.3	2.96	253417.6	659.1	100.0	68.8	0.0	0.37
L BP		155.0	3.6	2.96	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	11.08	181378.3	0.3	4.94	230259.6	544.2	91.7	63.1	8.3	0.31
L2	10.98	178277.1	0.3	4.94	226318.8	534.9	90.2	62.0	9.8	0.30
L3	10.86	172380.0	0.3	4.94	218825.2	517.2	87.2	60.0	12.8	0.29
L BFe		197716.9	0.3	4.94	251021.5	593.2	100.0	68.8	0.0	0.33
L BP		175.4	3.4	4.94	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	10.79	153548.8	0.3	6.98	215103.3	460.7	85.1	58.6	14.9	0.26
L2	10.69	154246.5	0.3	6.98	216082.1	462.8	85.5	58.8	14.5	0.26
L3	10.58	144721.4	0.3	6.98	202719.5	434.2	80.2	55.2	19.8	0.24
L BFe		180409.7	0.3	6.98	252786.1	541.3	100.0	68.8	0.0	0.30
L BP	10.70	219.4	3.0	6.98	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	10.40	122031.8	0.3	9.95	197376.5	366.2	78.0	53.7	22.0	0.20
L2	10.29	129572.5	0.3	9.95	209594.2	388.8	82.8	57.0	17.2	0.22
L3	10.21	117431.3	0.3	9.95	189922.6	352.4	75.0	51.6	25.0	0.20
L BFe		156442.5	0.3	9.95	253130.1	469.4	100.0	68.8	0.0	0.26
L BP		212.6	3.1	9.95	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L 1	10.24	92758.2	0.3	13.83	181067.8	278.4	72.2	49.6	27.8	0.16
L2	10.11	100280.7	0.3	13.83	195779.6	301.0	78.0	53.7	22.0	0.17
L3	10.03	86041.7	0.3	13.83	167932.2	258.3	66.9	46.0	33.1	0.15
L BFe		128490.0	0.3	13.83	250948.9	385.6	100.0	68.8	0.0	0.22
L BP	10.36	174.2	4.9	13.83	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	9.86	72374.3	0.3	16.77	163050.0	217.1	65.0	44.7	35.0	0.12
L2	9.76	80754.5	0.3	16.77	181951.1	242.3	72.5	49.9	27.5	0.14
L3	9.65	63896.8	0.3	16.77	143929.5	191.7	57.4	39.5	42.6	0.11
L BFe		111300.0	0.3	16.77	250844.6	333.9	100.0	68.8	0.0	0.19
L BP	9.69	82.4	3.5	16.77	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	

Echn	pH	cpm	cpm %	t	ccpm init	ccpm err	%P soln	[P] soln	%P ads	err
		min-		jours	min-	min-		µg/L P		
L1	9.63	42677.3	0.3	18.88	106474.2	128.1	42.1	29.0	57.9	0.07
L2	9.51	68812.6	0.3	18.88	171772.6	206.5	67.9	46.7	32.1	0.12
L3	9.41	52214.5	0.3	18.88	130302.6	156.7	51.5	35.4	48.5	0.09
L BFe		101340.0	0.3	18.88	253041.4	304.0	100.0	68.8	0.0	0.17
L BP	9.73	61.6	5.7	18.88	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	9.22	37014.1	0.3	24.95	124045.0	111.1	48.8	33.6	51.2	0.06
L2	9.12	46579.8	0.3	24.95	156125.8	139.8	61.4	42.3	38.6	0.08
L3	9.02	31974.6	0.3	24.95	107143.8	95.9	42.1	29.0	57.9	0.05
L BFe		75830.4	0.3	24.95	254224.6	227.5	100.0	68.8	0.0	0.13
L BP	9.15	27.0	6.7	24.95	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	8.93	29350.8	0.3	26.83	107728.4	88.1	43.5	29.9	56.5	0.05
L2	8.84	39102.2	0.3	26.83	143554.1	117.3	57.9	39.9	42.1	0.07
L3	8.71	23707.8	0.3	26.83	86996.6	71.1	35.1	24.2	64.9	0.04
L BFe		67460.0	0.3	26.83	247738.0	202.4	100.0	68.8	0.0	0.12
L BP	8.60	28.2	6.5	26.83	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	8.57	18994.6	0.3	30.94	85079.9	57.0	34.1	23.5	65.9	0.03
L2	8.45	28729.4	0.3	30.94	128734.0	86.2	51.7	35.6	48.3	0.05
L3	7.97	8745.9	0.3	30.94	39121.3	26.3	15.7	10.8	84.3	0.01
L BFe		55584.2	0.3	30.94	249159.9	166.8	100.0	68.8	0.0	0.09
L BP		21.9	6.8	30.94	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	
L1	8.13	943.9	0.8	33.82	4764.7	7.6	1.9	1.3	98.1	0.00
L2	8.28	351.9	1.4	33.83	1712.8	5.1	0.7	0.5	99.3	0.00
L3	7.88	1453.7	0.7	33.84	7400.7	10.2	3.0	2.1	97.0	0.00
L BFe		48051.4	0.3	33.85	248038.0	144.2	100.0	68.8	0.0	0.08
L BP	7.97	19.9	5.8	33.85	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	