

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, INRS-Eau

**Solubilité du Plomb dans les Eaux Anoxiques :
Estimation du Produit de Solubilité de la Galène et des Constantes de
Formation des (Bi)Sulfures de Plomb**

Par

Adrián Villegas Jiménez

Mémoire présenté comme exigence partielle pour l'obtention
du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau.
Discipline : Géochimie Aquatique

Jury d'évaluation

Examineur interne

Dr Peter G. C. Campbell

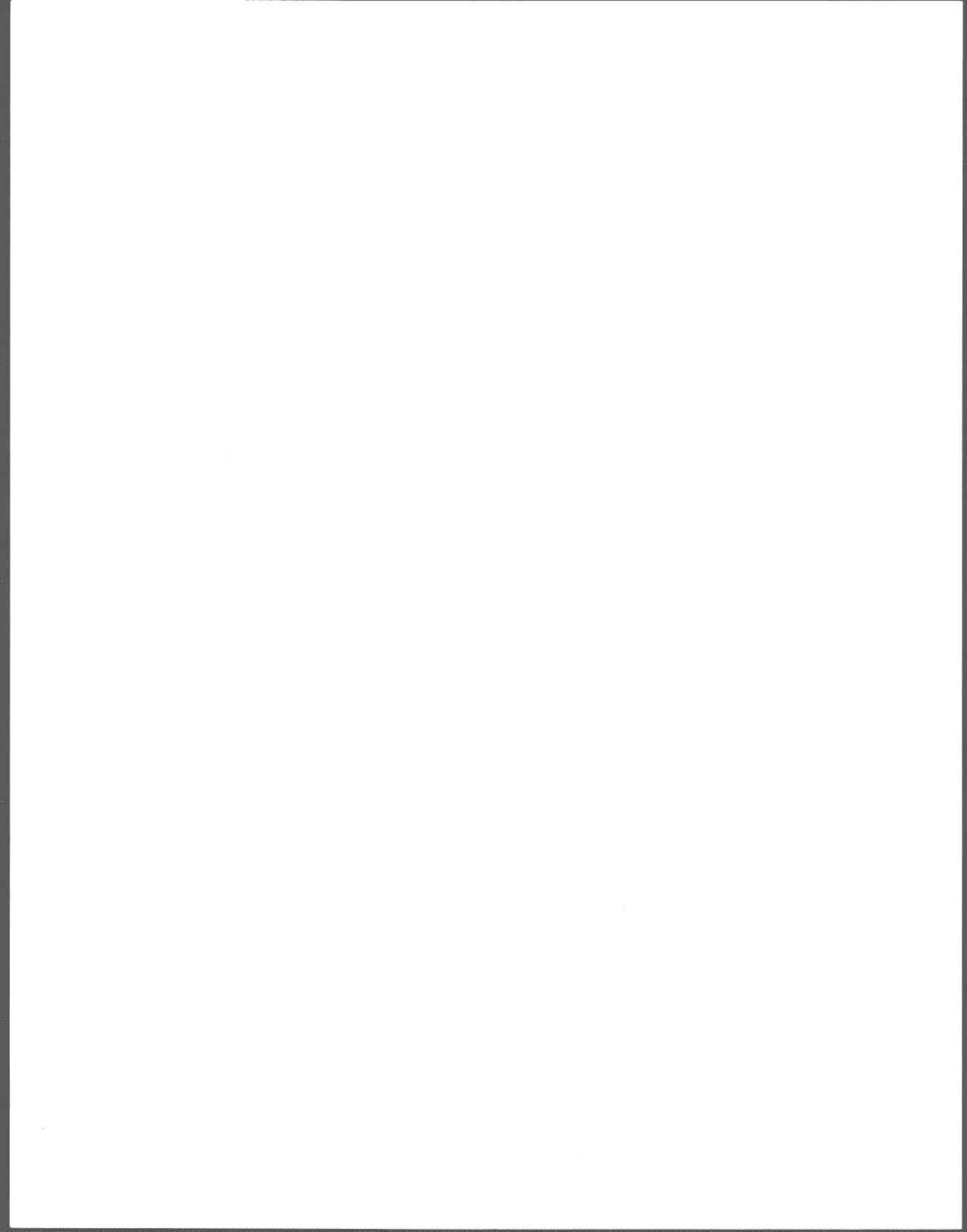
Examineur externe

Dr Nelson Belzile

Directeur de recherche

Dr André Tessier

© droits réservés de Adrián Villegas Jiménez, Été 2000



REMERCIEMENTS

Tout d'abord je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à André Tessier, mon directeur de recherche, qui courageusement m'a accordé le choix de mon sujet de recherche. Je suis aussi reconnaissant de la confiance et du temps qu'il m'a consacré tout au long du déroulement de mon travail de recherche.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements au Conseil National des Sciences et Technologie (CONACyT) ainsi qu'au Ministère de l'Éducation du Québec qui m'ont fait bénéficier d'une bourse d'excellence qui m'a été accordée dans le cadre du programme conjoint établi entre le gouvernement du Mexique et le gouvernement du Québec.

J'apprécie aussi le soutien financier additionnel fourni par mon directeur de recherche pendant la dernière année de mes études ce qui m'a permis de pouvoir finaliser mon projet.

Je remercie particulièrement Feiyue Wang, Lise Rancourt, Catalina Alfaro de la Torre et Michèle G. Bordeleau pour leurs conseils techniques pendant mon travail expérimental. Merci aussi aux techniciennes de l'INRS-Eau et aux personnes qui d'une façon ou de l'autre y ont participé.

Finalement je désire exprimer toute mon appréciation à mes examinateurs : Dr Peter G.C. Campbell et Dr Nelson Belzile pour les corrections et commentaires qu'ils ont apportés à ce travail.



RÉSUMÉ

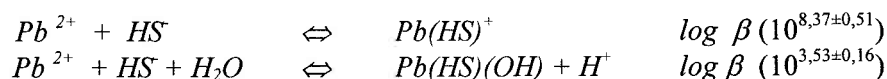
Les réactions qui déterminent la concentration de Pb dissous dans les milieux aquatiques anoxiques ne sont pas bien connues. Il y a des évidences que dans ces milieux la présence de soufre réduit sous la forme de sulfures peut déterminer la solubilité du Pb par la formation d'une phase peu soluble comme le $\text{PbS}_{(s)}$ et probablement par la formation de complexes avec les sulfures ou les polysulfures. La valeur de la constante du produit de solubilité (K_{ps}) a donc une influence importante sur les prédictions thermodynamiques concernant la solubilité du Pb dans les milieux anoxiques naturels.

La mesure la plus récente de K_{ps} du $\text{PbS}_{(s)}$ cristallin (galène) effectuée par Uhler et Helz (1984), a montré une valeur plus grande de cette phase solide (plus de deux ordres de grandeur) par rapport à celles qu'on avait estimées dans des études précédentes. En particulier, cette valeur de K_{ps} est en désaccord avec les estimations thermodynamiques. D'autre part, jusqu'à présent les modèles de solubilité de $\text{PbS}_{(s)}$ proposés pour des milieux sulfurés et impliquant la formation de complexes de Pb avec les sulfures montrent une grande disparité quant à la stœchiométrie des complexes formés entre Pb et les sulfures. De plus, lorsqu'il y a accord sur la stœchiométrie on constate en général un grand désaccord sur les valeurs des constantes; ceci soulève l'importance d'effectuer une vérification de ces estimations.

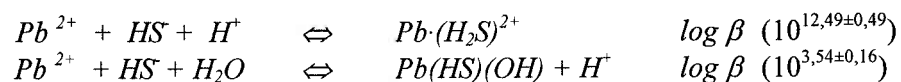
Dans la présente étude, nous avons examiné la solubilité de $\text{PbS}_{(s)}$ dans des solutions sulfureuses à 25°C. La première étape de notre travail a impliqué l'estimation de la constante du produit de solubilité de la galène ainsi que celle d'une forme moins cristalline de $\text{PbS}_{(s)}$. La méthode implique l'utilisation d'un ligand fort: acide éthylènediamine (EDTA) pour contrôler l'activité de Pb^{2+} . Nous avons choisi une gamme étendue de conditions où nous avons varié le pH, $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$, et la force ionique afin d'avoir une bonne fiabilité dans nos estimations du K_{ps} . Nos résultats ont montré que le système $\text{PbS}_{(s)}\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{S-EDTA}$ atteint l'équilibre rapidement (< 5 jours). D'autre part, la valeur de K_{ps} que nous avons estimée pour la phase peu cristalline de $\text{PbS}_{(s)}$ est de $10^{-13,80 \pm 0,09}$ tandis que le K_{ps} de la galène est de $10^{-14,53 \pm 0,10}$. Ces différences étaient attendues parce que la galène cristalline est une phase plus stable, donc est moins soluble que sa forme moins cristalline. La valeur rapportée du K_{ps} de la galène est raisonnablement en accord avec les estimations thermodynamiques qui prédisent des valeurs de $10^{-14,85}$ à $10^{-14,67}$. De plus, notre valeur prédit très bien les données expérimentales de solubilité de la galène obtenues par Barrett et Anderson (1988) en milieu acide.

Dans l'étape complémentaire de notre travail, nous avons estimé les stœchiométries et les valeurs des constantes de formation de trois complexes de Pb avec les sulfures. Afin de mieux identifier la stœchiométrie des complexes nous avons choisi une gamme étendue de pH et $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$. Des expériences préliminaires nous ont montré l'importance de garder des conditions strictement anoxiques dans nos milieux réactionnels. Des améliorations au protocole expérimental nous ont permis de minimiser l'oxydation des S(-II) pendant le temps de réaction. Nos mesures des espèces de soufre (S(-II), S(0) et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ont confirmé que les sulfures étaient les ligands prédominants dans nos milieux réactionnels.

Les concentrations mesurées de Pb ont été très faibles pour toutes nos conditions expérimentales. Ceci demandait l'utilisation de la technique de spectrométrie de masse à induction de plasma couplé (ICP-MS) afin d'augmenter la sensibilité analytique de nos mesures. En examinant la dépendance de Pb dissous avec le pH et la concentration de HS⁻, nous avons proposé deux modèles de complexation équivalents qui permettent d'expliquer nos résultats. Deux nouvelles espèces ont été proposées, le complexe Pb·H₂S²⁺ formé à partir de la protonation du complexe Pb(HS)⁺ et le complexe mixte Pb(HS)(OH). Le modèle I propose la formation des complexes suivants avec les constantes de formation thermodynamiques indiquées pour chaque réaction:



tandis que le modèle II considère :



Les deux modèles prédisent, en général, des concentrations plus faibles de Pb dissous que la majorité des modèles proposés dans la littérature. Cependant dans certains cas nos valeurs expérimentales sont plus élevées que celles prédites en utilisant d'autres modèles. Cette disparité suggère que des expériences supplémentaires sont nécessaires pour en arriver à des conclusions définitives sur la stœchiométrie et les valeurs des constantes de formation des complexes de Pb avec les sulfures.

TABLE DE MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
RÉSUMÉ.....	iii
TABLE DE MATIÈRES.....	v
LISTE DE TABLEAUX.....	vii
LISTE DE FIGURES.....	ix
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités sur le plomb dans l'environnement aquatique.....	1
1.2 Aspects de la chimie du plomb dans les eaux naturelles.....	2
1.2.1 Milieux oxiques.....	3
1.2.2 Milieux anoxiques.....	4
1.3 Mesures antérieures des constantes d'équilibre dans le système Pb-H ₂ S-H ₂ O.....	5
1.3.1 Détermination du produit de solubilité de PbS _(s)	5
1.3.2 Détermination des constantes de formation des complexes.....	7
2 OBJECTIFS.....	10
3 MÉTHODOLOGIE.....	11
3.1 Procédures expérimentales générales.....	12
3.2 Obtention et validation des phases solides.....	12
3.2.1 Synthèse et purification du PbS _{(s)-p}	13
3.2.2 Purification de PbS _(s) cristallin.....	13
3.2.3 Caractérisation des phases solides par diffraction-X.....	13
3.3 Vérification du système expérimental utilisé pour les expériences.....	14
3.3.1 Vérification de la récupération de sulfures.....	14
3.3.2 Vérification du temps d'équilibration des dialyseurs dans les réacteurs.....	14
3.4 Détermination du produit de solubilité.....	15
3.4.1 Procédures générales.....	15
3.4.2 Détermination du temps d'équilibration.....	19
3.4.3 Expériences pour la détermination du produit de solubilité.....	19
3.5 Détermination des constantes de formation de complexes.....	20
3.5.1 Procédures générales.....	20
3.5.2 Cas où des dialyseurs étaient utilisés pour la séparation solide-liquide..	21
3.5.2.1 Expérience avec PbS _{(s)-p}	21
3.5.2.2 Expérience avec la galène cristalline.....	21
3.5.3 Mesures prises pour diminuer les concentrations d'espèces oxydées du soufre.....	22
3.5.4 Vérification de l'adsorption et de la contamination en Pb des systèmes de filtration.....	23
3.5.5 Cas où la filtration était utilisée pour la pour la séparation solide- liquide.....	23

3.6 Méthodes analytiques.....	25
3.6.1 Mesures de $\Sigma[S(-II)]$	25
3.6.2 Mesure du $[S(0)]$ et $[S_2O_3^{2-}]$	26
3.6.3 Mesure de Pb dissous.....	28
3.6.4 Mesure du pH.....	29
3.6.5 Calculs de spéciation.....	31
3.6.6 Extraction de paramètres.....	31
4 RÉSULTATS.....	33
4.1 Analyse de diffraction-X des phases solides.....	33
4.2 Vérification du système expérimental.....	35
4.2.1 Vérification de la récupération de S(II).....	35
4.2.2 Vérification des conditions d'anoxie.....	36
4.3 Détermination du temps d'équilibration.....	36
4.4 Produit de solubilité.....	38
4.4.1 Expérience avec $PbS_{(s)}-p$	38
4.4.2 Expérience avec la galène cristalline.....	39
4.5 Résultats des expériences pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec les sulfures.....	40
4.5.1 Expérience No. 1 : $PbS_{(s)}-p$ en utilisant des dialyseurs pour la séparation solide-solution.....	41
4.5.2 Expérience No. 2 : Galène en utilisant des dialyseurs pour la séparation solide-solution.....	42
4.5.3 Expérience No. 3 : Galène en utilisant la filtration pour la séparation solide-solution.....	44
5 DISCUSSION.....	47
5.1 Produits de solubilité de $PbS_{(s)}$	47
5.1.1 Approche utilisée pour la détermination du produit de solubilité.....	47
5.1.2 Importance du choix des constantes de l'EDTA.....	48
5.1.2.1 K_{ps} en utilisant les constantes de NIST (1997).....	49
5.1.2.2 K_{ps} en utilisant les constantes de Daniele <i>et al.</i> (1985).....	50
5.1.2.3 K_{ps} en utilisant les constantes de Chen et Reid, (1993).....	52
5.1.2.4 K_{ps} en utilisant les constantes de Uhler et Helz (1984).....	53
5.1.3 Choix des valeurs de K_{ps}	53
5.1.4 Comparaison avec les valeurs de la littérature.....	54
5.2 Constantes de formation de complexes de Pb avec les sulfures.....	58
5.2.1 Modèle considéré pour expliquer les concentrations de Pb dissous.....	58
5.2.2 Comparaison avec les valeurs de la littérature.....	64
6 CONCLUSION.....	73
7 BIBLIOGRAPHIE.....	75

LISTE DE TABLEAUX

Tableau I.1 : Résumé des estimations du produit de solubilité de $PbS_{(s)}$ à 25°C.....	7
Tableau IV.1: Récupérations de $\Sigma[S(-II)]$ après 7 jours d'équilibration dans les réacteurs.....	35
Tableau IV.2: Expérience pour déterminer le produit de solubilité du $PbS_{(s)-p}$. Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) d'EDTA, de Na, NO_3 , TRIS et Cl; logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$ et $[S(0)]$ mesurées en fin d'expérience.....	39
Tableau IV.3: Expérience pour déterminer le produit de solubilité de la galène. Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) d'EDTA, de Na et Cl; logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$, $[S(0)]$ et $[S_2O_3^{2-}]$ mesurées en fin d'expérience.....	40
Tableau IV.4: Expérience No.1 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO_3 , Cl et des tampons (TRIS et acétate); logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$ et $[S(0)]$ mesurées en fin d'expérience.....	41
Tableau IV.5: Expérience No. 2 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO_3 , Cl et des tampons (TRIS et acétate), logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$ et $[S(0)]$ mesurées en fin d'expérience	44

Tableau IV.6: Expérience No. 3 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO ₃ et des tampons (acétate, MES et MOPS); logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ ajoutées en début des expériences, des valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$, $[S(0)]$ et $[S_2O_3^{2-}]$ mesurées en fin d'expérience	46
Tableau V.1 : Constantes de formation de complexes avec l'EDTA.....	48
Tableau V.2 : Valeurs du produit de solubilité de $PbS_{(s)-p}$ obtenues en utilisant divers ensembles de constantes de formation de complexes avec l'EDTA (25 °C; I=0). Les erreurs indiquées sont les intervalles de confiance à 95%.....	50
Tableau V.3 : Valeurs du produit de solubilité de la galène obtenues en utilisant divers ensembles de constantes de formation de complexes avec l'EDTA (25 °C; I=0). Les erreurs indiquées sont les intervalles de confiance à 95%.....	52
Tableau V.4 : Comparaison des valeurs du produit de solubilité de $PbS_{(s)}$ obtenues dans cette étude avec celles obtenues dans des études précédentes. K_{ps} correspond à la réaction $PbS_{(s)} + HS^+ \Leftrightarrow Pb^{+2} + HS^-$. (T=25°C; I=0).....	55
Tableau V.5 : Pentes attendues de $\log [Pb]_T$, en fonction du pH et de $\log [HS^-]$ lorsque différentes espèces sont prédominantes	61
Tableau V.6 : Comparaison de la stoechiométrie et des valeurs logarithmiques des constantes de formation de Pb avec les sulfures trouvées dans cette étude avec celles données dans la littérature.....	66

LISTE DE FIGURES

Figure 3.1 : Représentation schématique montrant le montage des dialyseurs.....	17
Figure 3.2 : Représentation schématique montrant l'équilibration des seringues dans les milieux réactionnels.....	25
Figure 4.1 : Spectres de diffraction-X des phases solides (a) $PbS_{(s)-p}$ et (b) galène.....	34
Figure 4.2 : Variation temporelle du rapport IAP/K_{ps} (Ω) pour le système $PbS_{(s)}$ -EDTA- H_2S - H_2O . Milieux réactionnels insaturés (●) Milieux réactionnels saturés (○). Un ajout de S(-II) a été fait au deuxième jour pour s'assurer d'une sursaturation.....	37
Figure 5.1 : Valeur du produit de solubilité de $PbS_{(s)-p}$ en fonction du pH des milieux réactionnels. Les valeurs de K_{ps} ont été obtenues en utilisant l'ensemble de constantes de formation de complexes avec l'EDTA suggérées dans : (a) NIST (1997) et (b) Daniele <i>et al.</i> (1985).....	51
Figure 5.2 : Comparaison de la solubilité modélisée et expérimentale de la galène à 25°C dans des solutions 3 m (a) et 5 m (b) de NaCl et saturées en $H_2S_{(g)}$. Données expérimentales de Barrett et Anderson (1988) (∇), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} de Uhler et Helz (1984) (▼), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} de Bowers <i>et al.</i> (1985) (○), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} obtenue dans la présente étude (●).....	57
Figure 5.3 : Concentrations de Pb^{2+} (■), $Pb(NO_3)^+$ (●), $Pb(CH_3COO)^+$ (∇), $Pb(S_2O_3)_2$ (▼) et $Pb(OH)^+$ (○) calculées avec HYDRAQL pour les conditions expérimentales de la 3 ^{ème} expérience pour déterminer les constantes de formation de complexes de Pb avec les sulfures. Ces conditions sont données dans le tableau IV.6. Les concentrations totales de Pb mesurées sont également indiquées (◇).....	59
Figure 5.4 : Comparaison entre les valeurs de $[Pb]_T$ mesurées dans des solutions sulfureuses en équilibre avec la galène et celles calculées avec différents modèles de solubilité proposés dans la littérature.....	69

Figure 5.5 : Comparaison entre les valeurs de $[Pb]_T$ mesurées dans des solutions sulfureuses en équilibre avec la galène et celles calculées avec différents modèles de solubilité proposés dans la littérature et le modèle I proposé dans la présente étude.....70

Figure 5.6 : Valeurs de $[Pb]_T$ prédites par le modèle I (lignes en traits segmentés) et le modèle II (lignes en traits pleins) en fonction du pH à $I = 1 \text{ mM}$. La ligne en traits pointillés représente les prédictions de la concentrations de l'ion Pb^{2+} pour des solutions de sulfure $10 \mu\text{M}$72

1 INTRODUCTION

1.1 Généralités sur le plomb dans l'environnement aquatique

Le plomb se retrouve à l'état de trace dans les roches, le sol, l'eau, les plantes, les animaux et l'air. Nriagu (1978a) rapporte une concentration moyenne de Pb de 80 nmoles/g et une quantité totale de 2×10^{18} moles dans la croûte terrestre. La source principale de pollution par le plomb vient cependant des gisements exploitables estimés à $1 - 2 \times 10^{13}$ moles de Pb (Nriagu, 1978a). La production et la consommation de Pb datent de temps préhistoriques; il était alors utilisé dans les poteries et pour la fabrication d'objets ornementaux. Sa consommation dans l'empire romain montre un pic; elle s'élevait à environ $4 \text{ kg ind}^{-1} \text{ an}^{-1}$, comparativement à une utilisation actuelle d'environ $6 \text{ kg ind}^{-1} \text{ an}^{-1}$ (Patterson, 1965). Le raffinage du plomb par fusion à grande échelle a commencé aux environs de 1750 (Nriagu, 1978a); ce procédé a introduit le plomb dans l'atmosphère, ce qui a contribué à sa dispersion dans les milieux aquatiques éloignés des activités industrielles. L'utilisation du plomb dans l'essence a fortement aggravé ce problème de dispersion.

Le plomb est principalement utilisé dans les batteries, les câbles, les pigments, les additifs pour essence et les aciers. Il entre également dans la composition de la brasure que l'on utilise pour souder les conduites d'eau et les boîtes de conserves alimentaires. Il sert également à la confection de certains remèdes traditionnels, des capsules de bouteilles contenant des boissons alcoolisées, des vernis pour céramique et de la verrerie de cristal. Dans les pays où on l'utilise encore de l'essence au plomb, les principales émissions dans l'atmosphère proviennent de sources de combustion de produits pétroliers, sources qui peuvent être mobiles ou fixes. En général, l'apport atmosphérique représente une source importante de Pb vers les systèmes aquatiques (WHO, 1995).

Les effets du plomb sur divers organismes, incluant l'homme sont discutés en détail dans les rapports du Conseil National de la Recherche du Canada (CNRC, 1978) et de l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 1995); ils sont résumés brièvement ci-

dessous. On y montre que le Pb diminue le taux de croissance des plantes terrestres et réduit le nombre de graines qui se rendent à maturité. Une accumulation élevée de Pb dans les algues et plantes aquatiques peut causer leur dégénérescence. De même, chez des organismes benthiques et des crustacés, on a noté que l'accumulation de Pb à des concentrations élevées augmentait leur mortalité. Chez le poisson, on a retrouvé une inhibition des enzymes métaboliques, une diminution de la tolérance à des changements de température et une diminution de la sensibilité des papilles gustatives. Le plomb a aussi plusieurs effets néfastes chez l'homme; les principaux effets touchent le système nerveux, le système reproducteur, la synthèse de l'hémoglobine et le système cardiovasculaire (CNRC, 1978). Il y a également perturbation de l'homéostasie du calcium avec des séquelles sur d'autres processus cellulaires (WHO, 1995). Les enfants sont en général plus à risque que les adultes d'adsorber du Pb d'origine non alimentaire comme des écaillés de peinture ou des sols contaminés par le gaz d'échappement des voitures ou les fonderies (CNRC, 1978).

1.2 Aspects de la chimie du plomb dans les eaux naturelles

En principe, le plomb peut exister dans l'eau sous trois états d'oxydation (0, +II et +IV). Les diagrammes de stabilité du plomb ($E_H - pH$) indiquent cependant une dominance du Pb(II) pour presque toute la gamme des valeurs de E_H et pH de l'eau (Nriagu, 1978b). Ces diagrammes montrent que Pb(IV) n'est stable que dans des milieux aqueux très oxydants et alcalins alors que Pb(0) n'est stable que dans des milieux très réducteurs et alcalins. Nous ne discuterons ici que de la chimie du Pb(II).

Selon la classification d'Ahrland *et al.* (1958), Pb(II) est un métal de classe B et est communément considéré comme un métal de "sphère douce" (Emerson *et al.* 1983; Stumm et Morgan, 1995). Il est caractérisé par un nuage électronique facilement déformable et par une haute polarisabilité. Il forme des liaisons covalentes fortes avec des ligands ayant aussi une haute polarisabilité, notamment les espèces contenant du soufre, de l'iode ou de l'azote. Les bisulfures, les polysulfures et les sulfures sont des ligands polarisables qui sont considérés dans la catégorie de "sphère douce"; alors ils devraient

avoir tendance à former de forts complexes ainsi que des phases peu solubles avec les métaux du type B. Ils pourraient contrôler, de cette façon, les processus de mobilisation et de précipitation de tels métaux, notamment dans les milieux anoxiques.

Il est bien connu que les différentes formes chimiques des métaux dans les environnements aquatiques peuvent jouer des rôles particuliers influençant leur toxicité et déterminant leurs cycles biogéochimiques. La réactivité d'un métal participant à des processus chimiques, géochimiques et biologiques dans le milieu aquatique dépendent de sa forme physico-chimique soit dans l'état dissous ou sous forme de particule, c'est-à-dire, de la distribution de sa concentration totale parmi ses espèces chimiques respectives, i.e. sa spéciation (Buffle, 1988).

Les formes chimiques sous lesquelles existe le Pb(II) dans les eaux naturelles, de même que les réactions qui contrôlent les concentrations de Pb dissous, ne sont pas bien connues, probablement à cause des difficultés expérimentales dues aux concentrations naturelles faibles qui amènent des problèmes de détection ou bien de contamination lors de la manipulation des échantillons. Ce manque de connaissance de la spéciation de Pb dans les eaux naturelles limite notre évaluation de la biodisponibilité et du destin de Pb dans les eaux naturelles. On discute ci-dessous de façon distincte de ce qui est connu de la chimie du Pb dans les milieux oxiques et anoxiques.

1.2.1 Milieux oxiques

En milieu aquatique oxique, Pb forme des complexes avec plusieurs ligands inorganiques comme OH^- (PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$), Cl^- (PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-}), CO_3^{2-} (PbCO_3 , PbHCO_3^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$), SO_4^{2-} (PbSO_4) et PO_4^{3-} (PbHPO_4 , $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$) présents dans les eaux naturelles. Les constantes de formation de ces complexes peuvent être trouvées dans NIST (1997). Dans les eaux douces oxiques la complexation du plomb est souvent dominée par les complexes avec la matière organique naturelle, notamment les acides fulviques et humiques (Buffle, 1988); ces complexes présentent des constantes de formation élevées comparativement à la plupart des autres métaux traces (voir p.ex. Tipping, 1994). Le plomb peut aussi former des composés solides peu solubles avec OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Dans les eaux naturelles oxiques, il

semble cependant que les réactions de précipitation de ces solides ne contrôlent pas les concentrations de Pb dissous (Tessier *et al.* 1993); ce contrôle serait plutôt exercé par des réactions d'adsorption (Tessier, 1992).

1.2.2 Milieux anoxiques

En milieu aquatique anoxique et étant donné son affinité pour les groupements fonctionnels contenant du soufre réduit, Pb peut en principe former des complexes avec l'ion bisulfure, les polysulfures et les molécules organiques contenant du S réduit (p.e. les thiols ou acides aminés). Huerta-Díaz *et al.* (1998) ont montré par calcul thermodynamique l'importance potentielle des complexes de Pb avec la cystéine et les substances humiques de même qu'avec l'ion bisulfure en considérant des concentrations réalistes de ces ligands rapportées pour des eaux interstitielles anoxiques. Ces calculs montrent clairement que les ligands inorganiques tels OH^- , CO_3^{2-} et PO_4^{3-} jouent un rôle négligeable dans la complexation de Pb dans ces milieux aussitôt que les concentrations de ligands contenant du S réduit sont mesurables. Il faut mentionner cependant que ces calculs sont entachés d'erreur parce qu'on connaît mal les constantes de formation de certains de ces complexes. On discutera plus loin (voir la section 1.3.2) de l'incertitude concernant les complexes de Pb avec l'ion bisulfure (HS^-).

En général, on ne connaît pas bien les mécanismes exacts qui servent à contrôler les concentrations de Pb dissous dans les milieux anoxiques mais on soupçonne fortement que l'anion bisulfure est impliqué (Emerson *et al.* 1983; Gaillard *et al.* 1986; Huerta-Díaz *et al.* 1998). Ainsi, le plomb pourrait précipiter dans les eaux anoxiques avec l'anion sulfure (S^{2-}) pour former un précipité peu soluble de $\text{PbS}_{(s)}$ (soit la phase cristalline : galène ou une phase moins cristalline), co-précipiter avec d'autres sulfures comme ceux du fer ou s'y adsorber. Ces mécanismes n'ont jamais été démontrés dans les eaux naturelles. Souvent, lorsqu'on examine l'état de saturation des eaux anoxiques vis-à-vis de $\text{PbS}_{(s)}$, on trouve une sursaturation (Gaillard *et al.* 1986; Huerta-Díaz *et al.* 1998). Ces calculs thermodynamiques sont cependant imprécis pour plusieurs raisons : i) on ne connaît pas exactement les solides de Pb qui se forment dans les eaux naturelles avec les sulfures et on connaît mal les constantes de formation de ces solides; ii) on connaît mal la

stœchiométrie et les constantes de formation des complexes formés entre Pb et HS⁻ ou les polysulfures; iii) on ne connaît pas bien les concentrations et les paramètres de complexation (stœchiométrie des complexes, constantes de formation) d'autres ligands (p.ex. certains thiols) importants pour la complexation de Pb dans les milieux aquatiques anoxiques; iv) il se peut que l'équilibre ne soit pas atteint dans les systèmes étudiés à cause de facteurs cinétiques.

Dans le présent travail, on vise à déterminer le produit de solubilité et les constantes de formation de complexes du plomb avec les espèces sulfureuses telles que l'ion bisulfure.

1.3 Mesures antérieures des constantes d'équilibre dans le système Pb-H₂S-H₂O.

1.3.1 Détermination du produit de solubilité de PbS_(s)

À date il y a plusieurs études concernant l'estimation du produit de solubilité (K_{ps}) de la galène en milieu aqueux. Ces études peuvent être regroupées selon l'approche utilisée pour effectuer les estimations : les travaux comprenant les estimations de K_{ps} effectuées, à partir de méthodes thermodynamiques, en utilisant des données tirées de la littérature et ceux qui ont contribué à de nouvelles mesures expérimentales pour effectuer les estimations de K_{ps} . Dans le tableau I.1 on montre les valeurs obtenues dans ces travaux.

Dans le premier groupe on trouve notamment les travaux de Ravitz (1936), Kapustinski (1940), Goates *et al.* (1952), Latimer (1952), Ringbom (1953) et Hemley (1953). Leurs valeurs de K_{ps} sont toutes exprimées en termes de l'ion sulfure S(-II) et de l'ion Pb(II); toutefois ils montrent une disparité de près de trois unités logarithmiques. D'autre part, Bowers *et al.* (1984) donnent les valeurs de K_{ps} en termes de l'ion bisulfure (HS⁻) et de l'ion Pb (II) à différentes températures et pressions. Leur valeur de K_{ps} à 25°C est assez semblable à celle de Schoonen et Barnes (1988) qui ont fait cette estimation en utilisant une nouvelle valeur de la deuxième constante de dissociation de H₂S (K_{a2}). Par contre, ces valeurs sont notablement plus faibles que les estimations rapportées par

Dyrssen (1985) et Dyrssen et Kremling (1990). La valeur publiée par ces derniers chercheurs représente la valeur moyenne de K_{ps} calculée à partir d'une compilation de plusieurs études. Ils ont transformé les valeurs originales de K_{ps} en termes de Pb(II) et de HS^- en prenant la valeur de K_{a2} utilisée dans chaque étude.

D'autre part, il y a également des travaux expérimentaux concernant l'estimation de K_{ps} comme ceux de Bruner et Zawadski (1910), Trumpler (1921), Kato et Watase (1937) et celui de Kivalo et Ringbom (1956) qui ont utilisé différentes approches expérimentales pour estimer K_{ps} . On observe également des différences notables dans les valeurs de K_{ps} rapportées par ces chercheurs.

Récemment, Uhler et Helz (1984) ont utilisé une nouvelle méthode expérimentale (solubilisation en présence d'un ligand fort) pour déterminer la valeur de K_{ps} de la galène. Ils ont trouvé une valeur notablement plus grande que toutes les estimations de K_{ps} précédentes (voir Tableau I.1). Toutefois, plus tard leur valeur de K_{ps} a été corrigée par Thompson et Helz (1994) pour tenir compte des effets de complexation avec les chlorures présents dans leurs systèmes expérimentaux. La valeur corrigée étant 0,53 unité logarithmique plus faible que celle qu'ils avaient publiée préalablement, elle est cependant toujours beaucoup plus grande que toutes les autres estimations.

En somme, nous pouvons conclure qu'il y a une grande disparité entre les valeurs estimées du K_{ps} de la galène par différents chercheurs. La faible caractérisation du solide utilisé, ainsi que la gamme étroite de conditions expérimentales utilisées dans les différentes études, rendent peu fiables ces estimations de K_{ps} . En plus, dans les cas où K_{ps} est exprimée en fonction de $[S(-II)]$, l'incertitude de la valeur de la deuxième constante d'acidité de H_2S peut affecter de façon significative la justesse de l'estimation de K_{ps} comme Dyrssen et Kremling (1990) l'ont déjà noté. D'autre part, la valeur de K_{ps} la plus récente (Uhler et Helz, 1984) est très différente des valeurs préalablement publiées et n'explique pas les données expérimentales de solubilité de Pb en présence de HS^- et de chlorures de Barrett et Anderson (1988). De plus, les expériences de Uhler et Helz (1984) ont été réalisées dans des conditions de pH (8,1 - 8,6) et de force ionique ($I = 0,16$) constantes. Tout cela suggère l'importance d'effectuer une vérification du K_{ps} de $PbS_{(s)}$.

TABLEAU I.1 : Résumé des estimations du produit de solubilité de $PbS_{(s)}$ à 25°C

Estimations de K_{ps} à partir de données de la littérature en utilisant des méthodes thermodynamiques			Estimations de K_{ps} à partir de nouvelles données expérimentales		
Auteurs	Année	log K_{ps}	Auteurs	Année	log K_{ps}
Ravitz	1936	-29,2 [‡]	Bruner et Zawadski	1910	-27,5 [‡]
Kapustinsky	1940	-28,2 [‡]	Trumpler	1921	-28,8 [‡]
Goates <i>et al.</i>	1952	-27,1 [‡]	Trumpler	1921	-28,3 [‡]
Latimer	1952	-28,2 [‡]	Kato et Watase	1937	-29,4 [‡]
Ringbom	1953	-26,6 ± 0,7 [‡]	Kivalo et Ringbom	1956	-27,9 [‡]
Hemley	1953	-29,6 [‡]	Uhler et Helz	1984	-12,25 ± 0,17 [†]
Bowers <i>et al.</i>	1984	-14,85 [†]	Thompson et Helz	1994	-12,78 ^{†,‡}
Dyrssen	1985	-13,5 [†]			
Schonnen et Barnes	1988	-14,67 [†]			
Dyrssen et Kremling	1990	-13,97 ± 0,57 [†]			

[‡] K_{ps} correspondant à la réaction : $PbS_{(s)} \Leftrightarrow Pb^{2+} + S^{2-}$

[†] K_{ps} correspondant à la réaction : $PbS_{(s)} + H^+ \Leftrightarrow Pb^{2+} + HS^-$

[‡] K_{ps} estimé par Uhler et Helz (1984) corrigé pour la complexation par les chlorures

1.3.2 Détermination des constantes de formation des complexes

Souvent, les études concernant la formation des complexes des sulfures métalliques avaient pour but d'évaluer l'influence de tels complexes dans le transport et la déposition des minéraux sulfureux lors de la formation des gisements. C'est pourquoi, il est fréquent de trouver dans la littérature des études où les conditions chimiques choisies sont semblables à celles présentes lors de la formation des gisements hydrothermaux, notamment, des concentrations élevées de H_2S et de chlorures, des valeurs de pH acide, et des températures élevées.

Parmi ces études on trouve le travaux de Hemley (1953) qui a trouvé, pour des solutions saturées par rapport à la galène et saturées en H_2S à pression atmosphérique, que $[Pb]_T$ ne variait pas entre pH 1 et 5,5 et augmentait à des valeurs de pH plus élevées; Hemley a expliqué les valeurs constantes de $[Pb]_T$ par la prédominance du complexe $Pb(HS)_2$ et l'augmentation de $[Pb]_T$ par la prédominance du complexe $Pb(HS)_3^-$.

Quelques années plus tard, Anderson (1962) a obtenu des résultats en accord avec ceux de Hemley (1953) et il a plutôt interprété les résultats par la formation du complexe $PbS \cdot nH_2S$ (avec n probablement égale à 2) lorsque $[Pb]_T$ ne varie pas (pH entre 1 et 5,5) et la formation de $PbS \cdot H_2S \cdot HS^-$ (si n égale à 2) dans la région de pH ($\geq 5,5$) où $[Pb]_T$ augmente.

Dans le même cadre (migration géochimique des métaux pour former des gisements), Nriagu (1971) a étudié la solubilité à 90°C de la galène dans des solutions de NaCl-HCl-H₂O saturées avec H₂S à la pression atmosphérique; il a aussi trouvé une valeur constante de $[Pb]_T$ entre pH 3,5 et 6 suivie d'une augmentation à des valeurs de pH plus grandes que 6. Il a interprété ses résultats par la formation des complexes $PbS \cdot nH_2S$ entre pH 3,5 et 6,2 et $Pb(HS)_3^-$ à des pH plus grands que 6,2. Un peu plus tard, Giordano et Barnes (1979) ont étudié la solubilité de la galène dans diverses conditions de température (T entre 30 et 300°C), de $[NaHS]$ (entre 0 et 2,85 m) et p_{H_2S} (0,8 à 75 atmosphères). Ils ont expliqué leurs résultats par la formation des complexes $Pb(HS)_2(H_2S)$, $Pb(HS)_2$ et $Pb(HS)_3^-$. Plus tard, Uhler et Helz (1984) ont recalculé les constantes thermodynamiques de Hemley (1953) et Giordano et Barnes (1979), en prenant leur valeur estimée de K_{ps} de la galène, afin d'exprimer les anciennes constantes en termes de réaction de Pb^{2+} et HS^- ; toutefois, ils n'ont pas contribué à des nouvelles données expérimentales sur la formation de complexes.

Finalement, Barrett et Anderson, (1982; 1988) ont étudié la solubilité de la galène à bas pH ($< 3,1$) dans des solutions saturées avec H₂S à la pression atmosphérique, à différentes températures (25 à 95°C) et à des concentrations élevées de NaCl (1 à 5 m). Ils n'ont cependant pas observé de complexe de Pb avec les sulfures dans cette gamme de pH; les complexes formés avec les chlorures ainsi que l'ion libre (Pb^{2+}) semblaient être les espèces prédominantes dans leurs conditions expérimentales.

On constate qu'il n'y a pas d'accord entre ces études effectuées dans des milieux différents des eaux naturelles quant à la stœchiométrie des complexes formés entre Pb et les sulfures. D'autre part, lorsqu'il y a accord sur la stœchiométrie on constate un grand désaccord sur les valeurs des constantes de formation.

La compilation des constantes de stabilité des complexes de métaux la plus récente : NIST (1997), comprend un petit nombre d'estimations des constantes de

formation des complexes de métaux avec les sulfures. Par ailleurs, depuis quelques années plusieurs études montrent la présence de sulfures dans les systèmes océaniques oxygénés (Cutter et Oatts, 1987; Luther et Tsamakis, 1989 et Rozan *et al.* 1999) suggérant une stabilisation des sulfures par les métaux, même en présence d'oxygène. Ces observations ont stimulé de nouvelles études ayant pour objectif l'estimation des constantes de formation du type $M^m-(HS)_n^{m-n}$ dans des conditions plus près du milieu marin.

Parmi ces études on trouve celles de Dyrssen (1985, 1988) qui a publié des estimations thermodynamiques des constantes de formation des complexes $PbS_{(aq)}$, $PbHS^+$ et $Pb(HS)_2$ obtenues en utilisant une régression linéaire entre le logarithme des constantes connues des complexes de métaux avec les sulfures et le logarithme des constantes d'extraction de dithizonates de métaux par le CCl_4 . Cet approche est connue comme "linear free energy relationship". Toutefois, ce genre d'estimations ont été critiquées par Davison *et al.* (1999) en faisant appel aux études de certains chercheurs (Helz *et al.* 1993 et Luther et Ferdelman 1993) qui ont montré la complexité des systèmes métaux-sulfures ainsi que les difficultés rencontrées lors de l'identification des espèces en solution. Ces chercheurs questionnent la fiabilité des valeurs de telles études en raison principalement de la simplicité de leur approche qui présente d'ailleurs de nombreuses hypothèses.

Par ailleurs, Zhang et Millero (1994) ont montré que les complexes $Pb(HS)^+$ et $Pb(HS)_2$ expliquaient leurs résultats obtenus en titrant avec des sulfures des solutions de Pb préparées dans l'eau de mer et en mesurant par voltamétrie (Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry) la concentration de sulfures libres. Al-Farawati et van den Berg (1999) ont aussi trouvé les mêmes complexes en employant une méthode voltamétrique (Flow-Analysis-Cathodic-Voltammetry) par titrage de sulfures avec Pb ou en employant une méthode de compétition de ligands. De nouveau, les constantes de formation des complexes diffèrent beaucoup entre les deux études et, même à l'intérieur de l'étude d'Al-Farawati et van den Berg (1999), lorsque deux méthodes sont utilisées (titration des sulfures vs compétition de ligand). Ce point est discuté à la section 5.2.2.

2 OBJECTIFS

En résumé, dans ce qui précède, on a montré que l'ion HS^- est probablement important pour contrôler les concentrations de Pb dissous en milieu aquatique anoxique. Cependant, malgré les efforts scientifiques pour expliquer la solubilité des métaux dans les milieux sulfureux, le système $\text{Pb-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ n'est toujours pas bien caractérisé : la valeur du produit de solubilité de la galène ainsi que les constantes de stabilité de complexes impliquant le plomb et les sulfures sont encore mal connues. La disparité des valeurs obtenues par différentes méthodes montre la difficulté de travailler dans un tel système et soulève l'importance d'effectuer une vérification de telles estimations par une approche différente pour une gamme étendue de conditions expérimentales.

Dans ce contexte, les objectifs de notre travail étaient donc :

- i) de déterminer le produit de solubilité (K_{ps}) du $\text{PbS}_{(s)}$ cristallin (galène), ainsi que celui correspondant à une phase moins cristalline de la galène, pour une gamme étendue de conditions chimiques.
- ii) de déterminer la stœchiométrie et les constantes de formation des complexes de HS^- avec le plomb.

3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Procédures expérimentales générales

Étant donné les dangers d'oxydation des sulfures par une contamination par l'oxygène, la plupart des manipulations ont été effectuées dans une boîte à atmosphère contrôlée (Anaerobic System modèle 1025, Forma Scientific) ou dans une boîte à atmosphère contrôlée portable (Instruments for Research and Industry, Model X-37-37). L'eau utilisée pour la préparation de toutes les solutions était de l'eau ultrapure (Milli-Q; $>18 \Omega \cdot \text{cm}$) désoxygénée avec N_2 . Toutes les solutions de réaction, ainsi que celles utilisées dans la synthèse et la purification de $\text{PbS}_{(s)}$, ont été préparées avec de l'eau Millipore désoxygénée, en suivant les procédures décrites par Grasshoff *et al.* (1983). Nous avons chauffé de l'eau pendant 30 minutes au four à microondes jusqu'à ce qu'elle atteigne l'ébullition. Ensuite nous avons barboté de l'azote de très haute pureté ($>99,997$ ou $>99,9993\%$) dans l'eau jusqu'au son refroidissement à la température de la pièce (habituellement 5 heures).

La majorité des réactifs utilisés ont été de grade analytique (A.C.S.) ou de plus haute pureté (voir les sections 3.4 et 3.5). Pour ajuster la force ionique dans tous nos milieux expérimentaux nous avons utilisé du NaNO_3 (Suprapur®, Merck). Nous avons également utilisé plusieurs tampons afin d'étudier une gamme étendue de pH. Nous avons choisi l'acétate de sodium (Suprapur®, Merck)-acide acétique (Environmental Grade, Anachemia) pour la gamme de pH acides, le tampon MES (acide 2-N[Morpholine]éthanesulfonique, Sigma) pour le pH circumneutre (6 - 7,5) et du MOPS (acide 3-N[Morpholine]propanesulfonique, Sigma) et du TRIS/TRIS-HCl (Tris-hydroxyméthyleaminométhane, Sigma) pour les valeurs de pH légèrement alcalin (7 - 9). Les aspects les plus importants que nous avons considérés lors du choix des tampons étaient : i) les valeurs de pH à tamponner, ii) la complexation possible du plomb par le tampon et iii) leur degré de pureté.

Les solutions mères de sulfures étaient préparées fraîches avec du Na_2S (99,9% Aldrich) dans de l'eau désoxygénée. L'étalonnage des solutions mères était fait par iodométrie (APHA *et al.* 1989) à l'aide d'une solution étalon de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N (Acculute, Anachemia).

3.2 Obtention et validation des phases solides

Pour nos expériences, nous avons utilisé 2 sortes de $\text{PbS}_{(s)}$. L'un des solides, cristallin (galène), était acheté chez Sigma (200 mesh, 99,99%). L'autre, moins cristallin (galène moins cristalline qu'on appellera $\text{PbS}_{(s)-p}$), était synthétisé comme décrit ci-dessous.

3.2.1 Synthèse et purification du $\text{PbS}_{(s)-p}$

Toutes les manipulations pour la synthèse et la purification du $\text{PbS}_{(s)}$ ont été faites à l'intérieur d'une boîte à atmosphère contrôlée portable (Instruments for Research and Industry, Model X-37-37) remplie d'azote ultrapure > 99,997 %.

Le $\text{PbS}_{(s)-p}$ a été obtenu par précipitation d'une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 M (A.C.S. Fisher Scientific) avec une solution de Na_2S 1 M (A.C.S. Anachemia). Il n'a pas été nécessaire d'ajuster le pH, car la solution contenant le Na_2S est basique. Le précipité s'est formé de façon instantanée, comme prévu (Vaughan et Craig, 1978). Nous avons laissé réagir le système pendant environ 10 minutes tout en agitant doucement la suspension. En principe, l'excès de sulfures par rapport au plomb dans la solution assure la précipitation du plomb sous la forme de $\text{PbS}_{(s)}$ plutôt que partiellement sous la forme d'hydroxydes. Par ailleurs, les carbonates de Pb ne peuvent pas être formés en raison des faibles concentrations de CO_2 dans la solution résultant du barbotage des solutions avec N_2 . La phase solide a été récupérée sur un filtre de cellulose (Whatman No. 6) et ensuite rincée avec de l'eau ultrapure (Milli-Q).

Au précipité (≈ 20 g) présent sur le filtre, on a ajouté 100 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,1 M (A.C.S. Sigma) afin d'enlever les traces d'autres métaux qui

pourraient être apportées par les sels utilisés pour sa synthèse (Uhler et Helz, 1984). En même temps l'EDTA peut complexer le plomb provenant des traces d'oxydes de plomb; afin d'avoir une meilleure efficacité de complexation du plomb par l'EDTA, le pH a été ajusté (≈ 9) avec du NaOH 1 M (99.99% Aldrich). Après 10 minutes nous avons ajouté une aliquote de 50 μL d'une solution 1 M de Na_2S afin d'enlever les traces de soufre élémentaire qui pourraient être associées à la surface du solide, l'ajout de sulfures amène la formation de polysulfures qui sont solubles en milieu aqueux basique (Boulègue et Michard, 1978).

On a laissé réagir la suspension pendant 5 heures à l'intérieur de la boîte à atmosphère contrôlée. Finalement on a drainé la solution par filtration, lavé avec de l'eau Milli-Q désoxygénée et récupéré la phase solide à l'aide d'une spatule recouverte en Téflon, tout en le transférant dans une bouteille en Téflon. Enfin, nous avons procédé au séchage du solide comme décrit dans la section 3.2.3.

3.2.2 Purification du $\text{PbS}_{(s)}$ cristallin

La galène commerciale a été purifiée de la même façon que le $\text{PbS}_{(s)}$ amorphe (voir la section 3.2.1). Une fois que le nettoyage a été terminé, le solide a été transféré dans une bouteille en Téflon et ensuite nous l'avons séché comme décrit ci-dessous (section 3.2.3) et gardé à l'intérieur de la boîte à atmosphère contrôlée jusqu'à son utilisation.

3.2.3 Caractérisation des phases solides par diffraction-X

Afin de minimiser une oxydation possible de nos solides de $\text{PbS}_{(s)}$ pendant leur entreposage et de pouvoir effectuer leur caractérisation par diffraction-X, on les a séchés à l'aide d'un lyophilisateur (Dura-Dry MP Freeze-Dryer, FTS System Inc.) à une température de -45°C , à une pression approximative de 30 mTorr pendant deux jours. Après le séchage on les a remis immédiatement dans la boîte à atmosphère contrôlée afin de minimiser le contact avec l'oxygène. Ensuite on a homogénéisé séparément les deux solides à l'aide d'une spatule recouverte en Téflon. Les solides ont été transférés dans des

réipients en Téflon qui ont été gardés à l'intérieur d'un dessiccateur dans la boîte à atmosphère contrôlée jusqu'à leur utilisation.

Les deux phases solides ont été caractérisées par diffraction-X avec un diffractomètre Rigaku Rotaflex, Cu K α au Centre de Recherches Minérales du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec.

3.3 Vérification du système expérimental utilisé pour les expériences

3.3.1. Vérification de la récupération de sulfures

Toutes nos expériences ont été réalisées dans des bouteilles de réaction en verre (réacteurs) à large ouverture (125 mL; VWR Trace Clean) munies de couvercle ayant un revêtement interne de Téflon pour assurer en principe l'étanchéité aux gaz. Pour vérifier l'étanchéité des réacteurs, nous avons procédé comme suit.

Nous avons préparé plusieurs solutions à différentes concentrations de sulfures (5×10^{-5} – 0,067 M) en fixant les valeurs de pH entre 4,28 et 8,60. Les réacteurs remplis de ces solutions ont été bien fermés après avoir prélevé les échantillons pour analyser les concentrations initiales de sulfures ($\Sigma S(-II)$) par colorimétrie (voir section 3.6.1.). Nous avons gardé les réacteurs sous agitation dans l'incubateur de la boîte à atmosphère contrôlée à $25 \pm 0,5^\circ C$ pendant sept jours. À la fin de l'expérience nous avons dosé $\Sigma S(-II)$ finale afin d'évaluer le pourcentage de récupération.

3.3.2 Vérification du temps d'équilibration des dialyseurs dans les réacteurs

Nous avons vérifié le temps d'équilibration entre la solution des réacteurs et l'eau Milli-Q dans les dialyseurs en surveillant la diffusion des protons de la façon suivante : Nous avons placé dans les réacteurs une solution de $NaNO_3$ 0,15 M ajusté à pH 8,5 avec NaOH. Le pH initial dans les cellules des dialyseurs était de 5,67. Nous avons mesuré le pH de la solution dans le réacteur ainsi que celui à l'intérieur des cellules des dialyseurs, à chaque heure, pendant 4 heures après avoir mis les dialyseurs dans les réacteurs. Les

réacteurs étaient agités en continu comme pour les expériences de mesure des produits de solubilité ou des constantes de formation des complexes. Nous avons prélevé les échantillons en perçant la membrane des dialyseurs avec une seringue équipée avec une aiguille; le pH était par la suite mesuré directement dans la seringue à l'aide d'une microélectrode combinée (Microelectrode Inc, modèle MI-710) calibrée de la façon décrite à la section 3.6.4.

3.4 Détermination du produit de solubilité

Pour déterminer le produit de solubilité de $\text{PbS}_{(s)}$, nous avons adopté une approche dite de solubilisation en présence de ligands forts décrite par Uhler et Helz (1984). Le principe est le suivant. Dans un réacteur, on ajoute en excès du sulfure de métal ($\text{MS}_{(s)}$) dont on veut mesurer le produit de solubilité, la concentration de sulfure désirée et une concentration connue d'un ligand fort suffisamment élevée pour que la concentration du métal libre (M^{z+}) soit déterminée par ce ligand fort. Après équilibration, on mesure le pH, et les concentrations totales du métal dissous ($[\text{M}]_{\text{T}}$) et de sulfures ($\Sigma\text{S}[-\text{II}]$) et, par calcul, on détermine les activités de HS^- et de M^{z+} , ce qui nous permet de calculer le produit de solubilité. L'expression du produit de solubilité est donnée à la section 5.1. Dans notre cas, nous avons utilisé comme ligand fort l'acide éthylènediamine (EDTA). De plus, nous avons ajouté un excès de sulfures par rapport à sa forme solide (ici $\text{PbS}_{(s)}$) pour s'assurer que des traces de Pb (provenant de la verrerie par exemple) soient précipitées sous forme de $\text{PbS}_{(s)}$.

3.4.1 Procédures générales

Toutes nos expériences ont été réalisées dans des bouteilles de réaction en verre (réacteurs) à large ouverture (125 mL; VWR Trace Clean) munies de couvercle ayant un revêtement interne de Téflon. Afin d'effectuer la séparation de la phase aqueuse du solide, nous avons suivi la procédure de dialyse utilisée par Wang et Tessier (1999). Cette

procédure implique l'insertion dans les réacteurs de petits dialyseurs fabriqués de Plexiglas (9,5 cm x 3,5 cm) ayant 4 cellules (deux de 1 mL et deux de 1,5 mL).

Tout le matériel en plastique utilisé (bouteilles, seringues et embouts à pipette) a été lavé deux fois avec des solutions 10% (v/v) d'acide nitrique (A.C.S. Baker) afin d'éliminer des traces possibles de métaux. Plusieurs rinçages étaient faits avec de l'eau ultrapure (Milli-Q) après chaque lavage à l'acide. Pour le cas des dialyseurs, le lavage à l'acide était effectué de nombreuses fois jusqu'à ce que les concentrations de plomb (dans l'acide de lavage) soient non mesurables par absorption atomique au four de graphite (voir section 3.6.3). Finalement on rinçait le matériel plusieurs fois avec de l'eau Milli-Q afin d'éliminer les restes d'acide et ensuite on le laissait sécher sous une hotte à flux laminaire.

Après leur lavage, les dialyseurs étaient gardés sous une atmosphère d'azote pendant au moins une semaine afin d'enlever l'oxygène présent à l'intérieur du Plexiglas. Les cellules des dialyseurs étaient remplies avec de l'eau Milli-Q, et ensuite une membrane de polysulfone (Gelman HT-200; 0,2 μm de porosité), lavée pendant plusieurs jours avec une solution diluée de HNO_3 (Grade Environnemental, Fisher Scientific), était installée sur le dialyseur afin de couvrir les quatre cellules. La membrane était fixée avec un couvercle en acrylique (ayant des fenêtres correspondant à chaque cellule du dialyseur) qui était vissé sur le dialyseur à l'aide de six vis en Nylon, préalablement lavées avec une solution diluée de HNO_3 (A.C.S.). Après leur montage (voir figure 3.1), les dialyseurs étaient remis sous une atmosphère d'azote pendant une semaine avant de commencer les expériences. Il est essentiel d'enlever l' O_2 du Plexiglas afin d'empêcher sa diffusion lente vers les cellules ou vers la solution de réaction (Carignan *et al.* 1994). Après leur dégazage, les dialyseurs étaient rentrés immédiatement à l'intérieur de la boîte à atmosphère contrôlée afin de les garder sous azote en tout temps.

Les petits dialyseurs assemblés et désoxygénés étaient insérés dans les réacteurs en présence d'à peu près 0,1 g de $\text{PbS}_{(s)}$ (soit du $\text{PbS}_{(s)-p}$ ou de la galène), ensuite nous avons ajouté un volume suffisant pour remplir les bocal (≈ 80 mL) d'une solution contenant des concentrations variables (voir section 3.4.2 et 3.4.3) de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (preajusté à pH de 7,5 avec NaOH (99,99%, Aldrich)), de NaNO_3 , de $[\text{Na}_2\text{S}]$ et de tampon (TRIS). Le tampon choisi est celui utilisé dans l'étude de Uhler et Helz (1984).

Finalement les réacteurs étaient fermés et mis sous agitation à l'aide d'un agitateur (RotoMIX Type 48200, Thermolyne) dans un incubateur situé à l'intérieur de la boîte à atmosphère contrôlée afin de garder une température de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ pendant le temps de réaction.

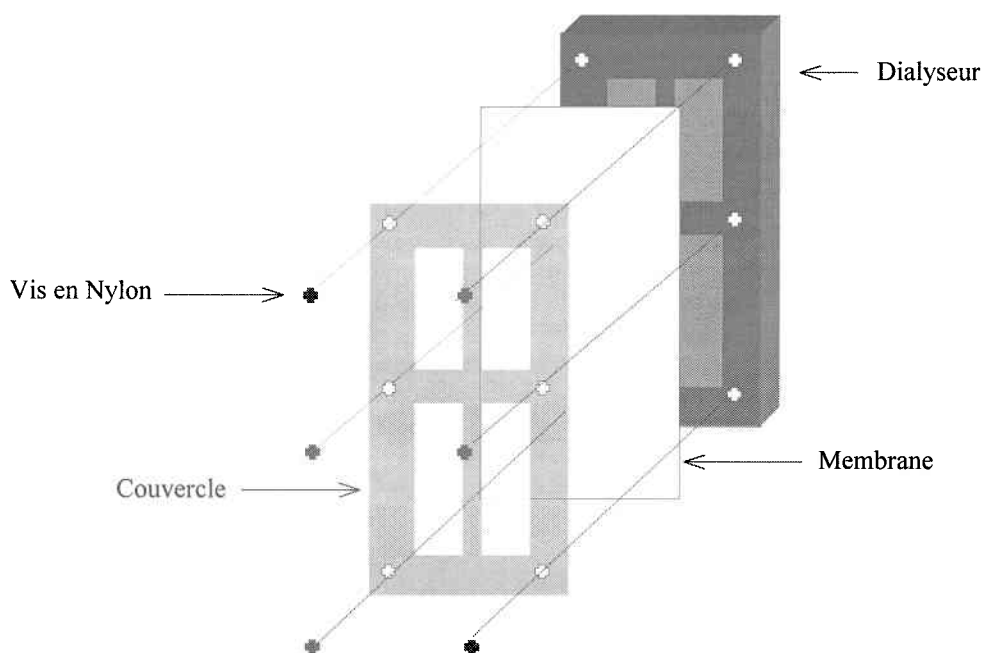


Figure 3.1 : Représentation schématique montrant le montage des dialyseurs.

Après sept jours l'agitation était interrompue et les réacteurs étaient sortis de la boîte à atmosphère contrôlée; les dialyseurs étaient récupérés et rincés avec de l'eau Milli-Q. Tout de suite après, nous procédions aux prélèvements des échantillons de chacune des cellules de la façon suivante. Un échantillon de 1,5 mL était d'abord prélevé d'une des cellules afin d'effectuer l'analyse de $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ (voir section 3.6.1), le prélèvement était fait à l'aide d'une seringue en polypropylène (purgée avec de l'azote); cet échantillon était injecté à travers un septum en Téflon dans un vial ambré (également purgé avec de l'azote) contenant les réactifs de Cline : 60 μL d'une solution de sulfate de N,N-diméthyle-p-phénylène-diamine 5 mM (Eastman Kodak) et 60 μL d'une solution de

$\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,07 M (A.C.S. BDH). Ces deux réactifs étaient préparés dans des solutions de HCl 50% v/v.

Ensuite, un échantillon pour les analyses de $[\text{Pb}]_{\text{T}}$ (1 mL) était prélevé (d'une autre cellule) en perçant la membrane avec une pipette Gilson équipée avec des embouts en polypropylène. Les échantillons étaient transférés dans des vials en polyéthylène de haute densité (HDPE) prélavés et préalablement acidifiés avec 20 μL de HNO_3 (Grade Environnemental, Fisher Scientific) 1 M; ces échantillons étaient ensuite gardés dans une chambre froide ($\approx 4^\circ\text{C}$), pendant quelques jours jusqu'à leur analyse (voir section 3.6.3).

Finalement, nous avons prélevé des échantillons pour l'analyse du soufre élémentaire et dans certains cas de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui sont des produits d'oxydation des sulfures. Pour le cas de $[\text{S}(0)]$, le prélèvement (1,5 mL) s'effectuait comme pour les sulfures, sauf que le vial ambré contenait 2,45 mL du réactif appelé MIX contenant 2 mL d'éthanol doublement distillé, 0,4 mL de NaNO_3 1 M (Merck Suprapur), 40 μL de tétrahydrofurane (THF; 99,5% ACS, Fluka Chemika) et 10 μL de HNO_3 (Grade Environnemental, Fisher). Le réactif MIX maintient le soufre élémentaire en solution et permet l'ajustement du pH apparent (2,9) ainsi que de la force ionique (0,1 M) afin de réaliser le dosage par la technique décrite à la section 3.6.2. L'oxygène dans chacun des réactifs était préalablement enlevé en faisant barboter de l'azote ultrapure ($> 99.997\%$) pendant quelques minutes, avant de les mélanger et d'ajouter l'échantillon. Les échantillons pour l'analyse de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ (1 mL) ont été transférés dans des vials ambrés de 4 mL contenant 3 mL d'eau désoxygénée, 5 μL de HNO_3 1 M (Grade Environnemental, Fisher Scientific) et 400 μL de NaNO_3 1 M (Suprapur®, Merck).

Tous les vials étaient préalablement lavés à l'acide dilué et rincés avec de l'eau. Les vials contenant les échantillons pour les mesures de $[\text{S}(0)]$ étaient également lavés avec une solution 9:1 (v/v) d'éthanol (95%) et de THF afin d'éliminer toute trace de soufre élémentaire. Après les prélèvements, les échantillons étaient gardés immédiatement dans la boîte à atmosphère contrôlée afin de minimiser la diffusion de l'oxygène dans les solutions.

Dans des expériences préliminaires, nous avons constaté que les mesures de pH dans la solution de réaction étaient identiques à celles obtenues dans la solution des

dialyseurs. Alors, par la suite, nous avons fait les mesures de pH directement dans la solution du réacteur (voir section 3.6.4).

3.4.2 Détermination du temps d'équilibration

Nous avons effectué une expérience préliminaire afin de déterminer le temps nécessaire pour que PbS(s) atteigne l'équilibre avec une solution aqueuse (état de saturation). Nous avons visé à atteindre l'état de saturation par rapport à PbS(s) à partir de solutions qui étaient initialement soit insaturées, soit sursaturées par rapport à PbS(s) . Le temps pour atteindre une même valeur du produit des activités ioniques (IAP) correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'expérience nous renseigne aussi sur la réversibilité du système $\text{PbS(s)}\text{-HS}^{\text{-}}\text{-EDTA-H}_2\text{O}$. À une série de neuf réacteurs contenant des dialyseurs (comme à la section 3.4.1), nous avons ajouté 0,1 g de PbS(s)-p et approximativement 80 mL d'une solution comprenant $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{TRIS}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$ et $[\text{NaNO}_3] = 0,1 \text{ M}$. Ces solutions étaient donc initialement insaturées par rapport à PbS(s)-p . Après une journée, nous avons ajouté à quatre des réacteurs suffisamment de Na_2S pour obtenir une solution d'environ $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ dans les réacteurs; d'après nos estimations, les solutions dans ces quatre réacteurs étaient sursaturées par rapport à PbS(s)-p . À des temps de 1, 2, 3, 5 et 7 jours, nous avons sacrifié des réacteurs et y avons prélevé des échantillons pour les analyses de $[\text{Pb}]_{\text{T}}$, $\Sigma\text{S(-II)}$ et pH, tel que décrit à la section 3.4.1.

3.4.3. Expériences pour la détermination du produit de solubilité

Après avoir déterminé le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons procédé à une série d'expériences pour déterminer les produits de solubilité de PbS(s)-p et de la galène selon les procédures décrites à la section 3.4.1. À une quantité de 0,1 g du solide, nous avons ajouté des concentrations variables d'EDTA (entre 1 et 10 mM), de sulfures ($\Sigma\text{S(-II)}$) entre 60 μM et 8 mM) et du tampon TRIS/TRIS-HCl. Le pH final des solutions variait entre 7,40 et 11,38. La force ionique était fixée à l'aide de NaNO_3 (entre 0,017 et 0,16 M); ceci visait à déterminer le produit de solubilité pour une grande gamme

de conditions (voir tableaux IV.2 et IV.3). Après avoir attendu sept jours, les réacteurs étaient sacrifiés et le prélèvement des échantillons pour les mesures de $[\text{Pb}]_{\text{T}}$, $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$, $[\text{S}(0)]$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ et pH se faisait comme décrit à la section 3.4.1.

3.5 Détermination des constantes de formation des complexes

Lors de la réalisation de ces expériences, nous avons rencontré plusieurs problèmes qui nous ont amenés à modifier les protocoles expérimentaux. Dans cette section on présente les protocoles expérimentaux et on mentionne les problèmes rencontrés et les solutions apportées.

3.5.1 Procédures générales

Toutes les expériences ont été réalisées dans des réacteurs identiques à ceux décrits à la section 3.4.1. Tout le matériel de plastique utilisé (bouteilles, seringues et embouts à pipette) a été trempé dans HNO_3 10% et rincé abondamment avec de l'eau Milli-Q. Lorsque des dialyseurs ont été utilisés dans les expériences pour obtenir les constituants dissous, ils étaient traités comme décrit à la section 3.4.1. Des précautions supplémentaires (notamment lavage dans plusieurs bains d'acide successifs) étaient prises pour s'assurer que le nettoyage des dialyseurs était adéquat étant donné les faibles concentrations de Pb dissous attendues.

La phase solide de $\text{PbS}_{(\text{s})}$ correspondant (galène ou $\text{PbS}_{(\text{s})-p}$) a été introduite dans chaque réacteur; on y a ajouté des concentrations variables de sulfures (à partir d'une solution mère de Na_2S), d'un tampon, de NaNO_3 et de HNO_3 ou NaOH pour ajuster le pH. Après 7 jours d'équilibration, des échantillons ont été obtenus pour la mesure du pH et des constituants dissous : $[\text{Pb}]_{\text{T}}$, $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$, $[\text{S}(0)]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

3.5.2 Cas où des dialyseurs étaient utilisés pour la séparation solide-liquide

3.5.2.1 Expérience avec $\text{PbS}_{(s)-p}$

La première expérience pour mesurer les constantes de formation des complexes entre Pb et les sulfures faisait appel aux dialyseurs pour la séparation solide-solution.

Les dialyseurs ont été désoxygénés (comme décrit à la section 3.4.1). Dans les réacteurs, nous avons ajouté du $\text{PbS}_{(s)-p}$ (0,1 g) et des solutions de concentrations variables de Na_2S (1×10^{-5} – 0,1 M), de NaNO_3 (0,01 ou 0,1 M) et des tampons acétate (5 mM, milieux réactionnels de pH acide) ou TRIS (5 mM, milieux réactionnels de pH alcalin). L'agitation et les prélèvements de l'échantillon se faisaient comme décrit à la section 3.4.1.

Comme les résultats (voir la section 4.5.1) de ces expériences avec $\text{PbS}_{(s)-p}$ ont montré des concentrations de Pb dissous et de $[\text{S}(0)]$ plus élevées qu'attendu et de sulfures plus faibles qu'attendu, on a pensé utiliser la galène cristalline comme phase solide pour l'expérience suivante.

3.5.2.2 Expérience avec la galène cristalline

Dans cette deuxième expérience, nous avons de nouveau ajouté, dans les réacteurs, en plus de la galène (0,1 g), des concentrations variables de NaNO_3 (0,01 - 0,03 M), de Na_2S ($1,2 \times 10^{-4}$ – 0,01 M) et des tampons, acétate (5 mM; milieux de pH acides) ou TRIS (5mM; milieux de pH alcalins). Les dialyseurs ont été désoxygénés comme décrit à la section 3.4.1. C'est à partir de ce moment que nous avons aussi décidé de désoxygéner les couvercles des réacteurs afin d'éliminer l'oxygène qui pouvait être présent dans le Téflon (voir section 3.4.1). L'agitation et les prélèvements d'échantillons se faisaient comme décrits à la section 3.4.1

Les résultats de cette expérience (voir la section 4.5.2) ont aussi montré des concentrations de Pb dissous et de $[\text{S}(0)]$ plus élevées qu'attendues et des valeurs de sulfures plus faibles qu'attendues. Certaines observations nous suggéraient aussi la présence possible de particules solides dans les échantillons prélevés des dialyseurs. Ces

observations nous ont amenés à changer de technique pour la séparation solide-solution. Des essais préliminaires où on a laissé réagir des milieux réactionnels (sulfures, $\text{PbS}_{(s)}$ - p ou galène, tampons et NaNO_3) et utilisé la filtration (seringues en polypropylène de 2,5 mL; filtres de 0,1 μm Supor® Acrodisc, Gelman Sciences) pour séparer le solide de la solution ont cependant mené à des résultats semblables à ceux mentionnés ci-dessus (valeurs élevées de Pb dissous et de $[\text{S}(0)]$, valeurs plus faibles qu'attendues de sulfures). Ces observations nous ont fait soupçonner la présence de produits d'oxydation dans le solide $\text{PbS}_{(s)}$ utilisé. L'ensemble des observations nous ont amenés à prendre certaines mesures décrites à la section suivante pour réduire les concentrations d'espèces oxydées du soufre.

3.5.3 Mesures prises pour diminuer les concentrations d'espèces oxydées du soufre

Les mesures prises touchent l'introduction au départ dans les milieux réactionnels d'espèces de soufre oxydées et d'oxygène qui pourrait oxyder le soufre réduit. Tout d'abord, afin de diminuer les sources initiales de soufre oxydé dans les milieux réactionnels, nous avons remplacé le sel de Na_2S qui servait à la préparation des solutions mères pour un produit plus récent et avons vérifié sa qualité par étalonnage par iodométrie. Nous avons aussi décidé de repurifier la phase solide de $\text{PbS}_{(s)}$ utilisée pour les expériences; cette opération est décrite à la section 3.5.5.

Ensuite, pour diminuer les source d'oxygène dans les milieux réactionnels, nous avons aussi augmenté la qualité de l'azote utilisé (pureté de $> 99,997\%$ à $> 99,9993\%$) et avons installé une trappe à oxygène de Lithium (Supelco) entre le cylindre et les solutions barbottées. Pour vérifier les concentrations résiduelles d'oxygène dans les solutions servant à préparer les milieux réactionnels, nous avons utilisé une microélectrode à oxygène (Unisense Inc) qui était plongée dans les solutions barbottées avec l'azote. La calibration de la microélectrode a été faite en supposant une réponse linéaire entre 0% de saturation en oxygène (microélectrode plongée dans un sédiment anoxique) et 100% de saturation en oxygène (électrode plongée dans une solution dans laquelle on avait fait barboter de l'air pendant au moins 5 heures).

3.5.4 Vérification de l'adsorption et de la contamination en Pb des systèmes de filtration

Avant d'utiliser la filtration pour la séparation solide-liquide de nos milieux réactionnels, nous avons voulu vérifier si les systèmes de filtration utilisés pouvaient amener des contaminations ou des adsorptions de Pb. En effet, nous avons effectué des expériences préliminaires où nous avons filtré des solutions contenant de faibles concentrations de Pb dissous ($3,5 \times 10^{-10}$ M) ayant des valeurs de pH de 2, 4,5 et de 8,1.

Dans une première expérience, après avoir filtré les solutions, nous avons observé une perte d'environ 45% du Pb, lorsque le pH de la solution était de 8,1, probablement par l'adsorption du Pb sur la surface des seringues; aucune perte de Pb n'était détectable cependant aux pH de 2 et 4,5. Dans une deuxième expérience, nous avons démonté les seringues utilisées pour la filtration et les avons laissées en contact avec la solution pendant 7 jours à pH 8,1. La filtration de cette solution n'a alors plus montré d'adsorption. Ces expériences n'ont montré aucune contamination mesurable de Pb. Dans tous les cas, les premiers 5 mL de filtrat étaient jetés. De plus, la filtration d'eau acidifiée à pH 2 n'a montré aucune contamination mesurable de Pb. Pour toutes ces expériences, les seringues avaient été trempées dans l'acide et lavées à l'eau Milli-Q. Toutes les manipulations ont été réalisées en portant des gants de latex sans poudre.

3.5.5 Cas où la filtration était utilisée pour la séparation solide-liquide

Il s'agit ici de la troisième et dernière expérience réalisée pour mesurer les constantes de formation des complexes entre Pb et les sulfures. Étant donné les difficultés rencontrées lors de nos deux premières expériences nous avons pris les mesures suivantes :

- i) La phase solide dans le réacteur était la galène;
- ii) Nous avons repurifié la galène juste avant de procéder à l'expérience de façon à éliminer des traces possibles d'oxydes de Pb et de soufre élémentaire. La purification se faisait dans une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,05 M et de Na_2S 0,02 M ajusté à $\text{pH} \approx 9$ avec du NaOH 1 M (99,99 % Aldrich). Nous avons laissé réagir pendant sept jours, dans un réacteur

sous agitation et dans la boîte à atmosphère contrôlée. Le solide restant a été filtré et lavé avec de l'eau Milli-Q.

- iii) Les expériences de complexation ont été réalisées immédiatement après la purification et le lavage de la galène sans sécher le solide afin de minimiser son oxydation.
- iv) Nous avons également diminué la quantité du solide présente dans les réacteurs. Nous avons calculé qu'un ajout d'environ 1 mg (au lieu de 0,1 g comme auparavant) était suffisant pour assurer une saturation.
- v) Nous avons utilisé la filtration comme moyen de séparation solide-solution en choisissant une membrane de polysulfone 0,1 μm (Supor®).
- vi) Nous avons évité des $[\text{Na}_2\text{S}]_{\text{T}}$ initiales inférieures à 1×10^{-4} M afin d'assurer en tout temps dans les réacteurs des concentrations mesurables de sulfures. Les concentrations initiales de sulfures dans nos milieux réactionnels variaient donc entre 1×10^{-4} et 0,1 M.
- vii) Nous avons choisi des tampons ayant une complexation négligeable avec le Pb sous les conditions expérimentales. Alors, nous avons utilisé les tampons acétate de sodium/acide acétique (pH entre 3,5 – 5), MES (pH entre 6 et 7,5) et MOPS (pH entre 7,1 et 8,5) à une concentration constante de 5 mM. D'après l'étude effectuée par Soares *et al.* (1999) les tampons MES et MOPS ne complexent pas significativement le Pb. Mentionnons que nous avons également fait des tests préliminaires qui ont montré qu'aucun de ces tampons n'interfère dans le dosage ni du plomb ni des sulfures (voir sections 3.6.1 et 3.6.3).

Pour cette expérience nous avons utilisé une technique de filtration en utilisant des seringues en polypropylène de 2,5 mL et des filtres de 0,1 μm (25 mm Supor® Acrodisc, Gelman Sciences). Les seringues et les pistons servant à la filtration ont été désoxygénés pendant deux semaines de la même façon que les dialyseurs (voir section 3.4.1) et ensuite ils ont été introduits et laissés dans les réacteurs pendant toute la durée de l'expérience de façon à ce que leur surface s'équilibre avec le Pb dissous (voir la figure 3.2).

À la fin de l'expérience (après 7 jours), les seringues ont été retirées des réacteurs à l'aide de pinces en Nylon prélavées avec HNO_3 10%, et le piston, de même que le filtre ont été installés. Toutes ces manipulations ont été réalisées en portant des gants de latex sans poudre. Les premiers 5 mL filtrés ont été jetés. Ensuite, 1 mL du filtrat a été prélevé pour la mesure de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$ et 8 mL pour la mesure de $[\text{Pb}]_{\text{T}}$. Ces derniers échantillons ont été gardés dans deux bouteilles prélavées de HDPE de 4 mL contenant chacune 80 μL de HNO_3 1 M (Seastar Chemicals Inc.). Finalement 1,5 mL du filtrat était prélevé pour les mesures de $[\text{S}(0)]$ et 1 mL pour les mesures de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$.

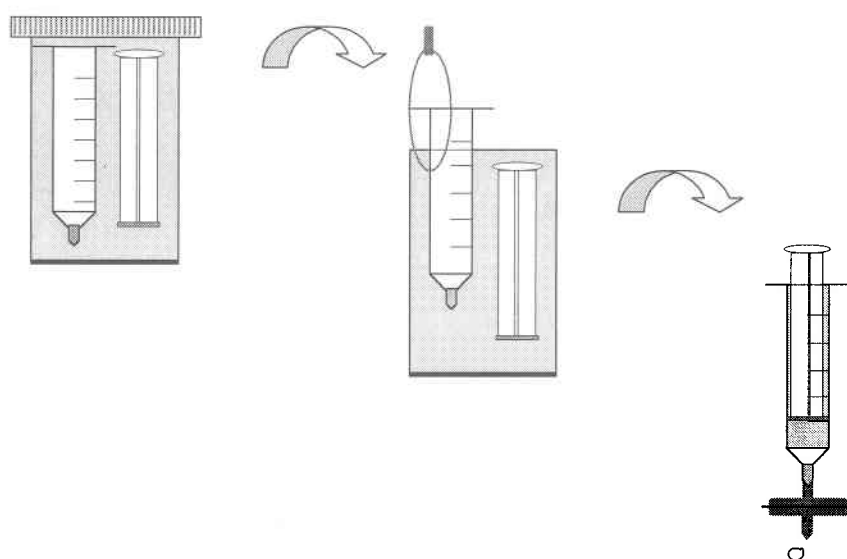


Figure 3.2 : Représentation schématique montrant l'équilibration des seringues dans les milieux réactionnels

3.6 Méthodes analytiques

3.6.1 Mesure de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$

Les mesures de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$ ont été faites par la technique de Cline (1969) impliquant le bleu de méthylène. Les réactifs de Cline étaient pré-mélangés quelques minutes avant d'ajouter l'échantillon pour la mesure des sulfures. Afin de permettre la formation complète du bleu de méthylène (Cline, 1969) les mesures d'absorbance étaient effectuées au moins une demi-heure après l'ajout de l'échantillon, sur un spectrophotomètre d'UV-

visible (Milton Roy Company, modèle Spectronic 601) à une longueur d'onde de 670 nm en utilisant des cellules en quartz de 1 cm (Suprasil® HELLMA). Les dilutions nécessaires étaient faites avec une solution de HCl 0,1 M (A.C.S. Fisher Scientific).

On notera que la concentration de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilisée variait selon le type d'expérience. Pour les expériences de complexation (section 3.5) nous avons utilisé une concentration fixe de 0,005 M. Par contre, lors de la mesure des produits de solubilité de $\text{PbS}_{(s)}$ (voir la section 3.4), nous avons dû augmenter la concentration de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de 0,005 à 0,07 M. En effet, la complexation de Fe(III) par l'EDTA diminue la concentration de Fe^{+3} et une concentration insuffisante de cet ion empêche le développement complet de la couleur et mène à une récupération incomplète des sulfures. Nous avons déterminé la concentration optimale de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à utiliser à partir d'expériences impliquant des étalons de sulfures dans des solutions comprenant les concentrations d'EDTA et de tampons utilisées dans les expériences décrites à la section 3.4. Pour la calibration, les étalons de sulfures contenaient des matrices chimiques (EDTA, tampon et NaNO_3) identiques à celles présentes dans nos systèmes expérimentaux. Les mesures d'absorbance dans ces étalons ont été faites en gardant les mêmes concentrations des réactifs de Cline que dans nos échantillons. Nous avons également préparé les blancs méthodologiques avec les matrices utilisées dans les expériences. Les étalons de sulfures ont été préparés à partir d'une solution mère de Na_2S étalonnée (voir la section 3.1).

3.6.2 Mesures de $[\text{S}(0)]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$

L'analyse de $[\text{S}(0)]$ était effectuée au plus tard, le lendemain de l'échantillonnage par une technique voltamétrique de redissolution cathodique (SWSV; Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry) développée par Wang *et al.* (1998). Nous avons utilisé un polarographe BAS 100B/W (Electrochemical Workstation, Bioanalytical Systems) couplé à un poste de travail (modèle 663 de Metrohm, Suisse) qui comprenait une cellule de verre, une électrode à goutte pendue de mercure, une électrode de référence de Ag/AgCl (KCl saturé) ainsi qu'une électrode auxiliaire de carbone vitreux. L'appareil était connecté à un système d'acquisition de données et contrôlé par ordinateur. Pour

l'analyse, les échantillons étaient versés dans la cellule polarographique et désoxygénés pendant 5 minutes (azote de pureté 99,997% passé dans une solution de méthanol :THF dans un rapport 9 :1 pour minimiser les pertes de ces composés volatils de l'échantillon). les conditions expérimentales étaient : balayage de $-0,1$ à $-0,8$ V à une vitesse de 100 mV s^{-1} ; temps de repos de 20 s; amplitude des pulses 25 mV; incrément de potentiel de 2 mV; fréquence de 50 Hz; temps de déposition de 60 s à un potentiel de $-0,10$ V.

La solution mère pour les étalons a été préparée à partir du [S(0)] orthorhombique (99,99%, Aldrich) qui était dissous dans une solution d'éthanol et de THF dans un rapport 9 : 1 (v/v). Afin d'assurer la dissolution complète du [S(0)] dans le solvant, nous préparions cette solution au moins un jour avant son utilisation. Pour préparer les étalons, des aliquotes de cette solution mère étaient ajoutées à des solutions comprenant 1,5 mL d'eau et 2,45 mL du réactif MIX (voir section 3.4.1). Lorsque des dilutions étaient nécessaires pour que l'analyse des échantillons se fasse dans la gamme linéaire de travail (30 nM – 1 μM), elles étaient faites avec un mélange de THF, éthanol, NaNO_3 et HNO_3 afin de garder constants la matrice et le pH des échantillons. Il est important de garder le pH constant (ici à 2,9) parce que le signal polarographique dépend du pH de la solution (Wang *et al.* 1998). Mentionnons qu'il est important de bien rincer la cellule de verre à plusieurs reprises avec du THF entre les mesures pour éviter les effets de mémoire.

Pour le dosage des thiosulfates nous avons utilisé exactement le même système polarographique que pour le dosage de [S(0)]. Dans ce cas nous avons utilisé une technique voltamétrique de redissolution cathodique (SWSV; Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry) développée par Luther *et al.* (1991).

Les paramètres choisis pour l'analyse des thiosulfates étaient:

Paramètres Généraux		Paramètres Spécifiques	
Potentiel initial	50 mV	Incrément de potentiel	2
Potentiel final	-750 mV	Amplitude des pulses	25
Sensibilité	1 $\mu\text{A/V}$	Fréquence des pulses	100
Temps de déposition	60 sec	Temps de repos	20 sec

Nous avons effectué la calibration à l'aide d'une solution mère étalon de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N (Acculute, Anachemia) dont nous avons fait des dilutions dans une matrice contenant 4 mL d'eau dégazée, 5 μL de HNO_3 1 M (Grade Environnemental, Fisher Scientific) et 400 μL de NaNO_3 1 M (Suprapur®, Merck), comme les échantillons. De cette façon nous avons ajusté le pH (≈ 3) ainsi que la force ionique ($I \approx 0,09$).

Les dilutions nécessaires pour mesurer dans la gamme linéaire de la technique étaient effectuées avec de l'eau dégazée contenant la matrice de NaNO_3 et HNO_3 . Finalement, les échantillons dilués étaient gardés dans la boîte à atmosphère contrôlée afin de minimiser la diffusion de l'oxygène dans les solutions.

3.6.3 Mesure de Pb dissous

Pour le dosage de $[\text{Pb}]_T$ nous avons utilisé trois techniques différentes selon la gamme de concentration de chaque série d'échantillons. Tous les étalons ont été préparés à partir d'une solution 1000 mg/L de Pb (VWR Scientific). Pour les expériences concernant l'estimation du produit de solubilité, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme sur un appareil Varian Spectra AA-300 pour doser les échantillons les plus concentrés ($[\text{Pb}]_T > 3,16 \times 10^{-7}$ M). Pour cette technique les dilutions des étalons ainsi que des échantillons ont été faites avec une solution 10 % (v/v) de HNO_3 (Grade Environnemental, Fisher Scientific). Les échantillons moins concentrés (dans la gamme $1,2 \times 10^{-7} - 2,4 \times 10^{-10}$ M), ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique avec fournaise au graphite (GFAAS) à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (modèle SIMAA 6000), équipé avec un atomiseur de graphite à chauffage transversal (THGA selon son sigle anglais) et un système longitudinal de correction d'effet Zeeman. Les étalons et les blancs méthodologiques ont été préparés dans des solutions 0,02 M de HNO_3 (Seastar Chemicals Inc.) contenant les mêmes constituants (à l'exception de Na_2S) que ceux présents dans les échantillons; des dilutions subséquentes des étalons ont été réalisées par l'appareil. Afin de nous assurer de l'exactitude des analyses nous avons utilisé un échantillon de référence certifié provenant du National Institute of Standards and Technology (NIST; eau artificielle, No. 1643D). Des ajouts dosés ont été également effectués régulièrement afin de vérifier le pourcentage de

récupération et les effets de matrice de la technique. Afin de diminuer l'interférence due aux chlorures (provenants du tampon TRIS-HCl) nous avons utilisé le modificateur proposé par Creed *et al.* (1992) (0,1 % palladium + 0,06 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en présence d'argon contenant 5% de H_2). Ce modificateur diminue notablement les pertes pendant l'étape du séchage des échantillons.

Pour analyser les échantillons de concentration de Pb très faibles provenant des expériences de complexation (voir section 3.5), nous avons essayé d'améliorer la sensibilité de la technique GFAAS en insérant une étape de préconcentration des échantillons avec des injections multiples (4 x 40 μL) ; toutefois notre limite de détection (définie comme 3 fois l'écart-type d'une concentration faible de Pb $\approx 3,5 \times 10^{-10}$ M) était toujours trop élevée (2,4 x 10^{-10} M) pour doser la plupart de nos échantillons. Nous avons donc dû utiliser la technique de spectrométrie de masse à induction de plasma couplé (ICP-MS; Perkin-Elmer Sciex modèle ELAN 6000). Ces mesures ont été effectuées à l'Institut Maurice-Lamontagne (IML; Ministère de Pêches et Océans, Rimouski). La limite de détection de Pb avec cet appareil est de $4,8 \times 10^{-12}$ M (communication personnelle de L. Beaudin, IML). Aucun effet de matrice n'a été observé en comparant des étalons de Pb dans la matrice chimique de nos échantillons (c'est-à-dire : tampon + NaNO_3 + HNO_3) et dans une matrice simple de HNO_3 . Pour cette raison, la quantification du Pb dans nos échantillons a été effectuée en se servant d'une courbe de calibration préparée avec un étalon certifié NIST (numéro 3172A, multielement MIX B1 Lot. Num. 891 908).

3.6.4 Mesure du pH

Nous avons mesuré le pH directement dans la solution du réacteur à l'aide de deux électrodes combinées (VWR Scientific ou Hanna HI 1230) tout en agitant doucement la solution à l'aide d'une barre métallique recouverte en Téflon. Nous avons fait la calibration des électrodes avec des tampons (VWR) conformes aux normes de NIST. Nos calibrations ont été effectuées dans une gamme de pH entre 3 et 11. Dans le cas du tampon de pH 11 nous avons utilisé des capsules (pHydriion, METREPAK) qui étaient dissoutes dans l'eau Milli-Q le jour même de l'analyse. Nous avons vérifié la linéarité des

électrodes dans cette gamme de pH avant de faire les mesures. La pente de calibration était toujours $\geq 95\%$ de la valeur attendue.

Dans tous les cas nous avons effectué la calibration et les mesures à la température de la pièce (soit entre 21 et 23°C). Les valeurs de pH ont été obtenues en prenant les mesures de potentiels qui ont été transformés aux valeurs de pH à l'aide de l'équation suivante :

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{S} + \frac{\Delta E_j}{S}$$

où : S = Pente de la calibration effectué avec deux tampons :

$$S = \frac{E_s - E_i}{pH_s - pH_i}$$

E_x = Potentiel mesuré pour l'échantillon

E_s = Potentiel du tampon de pH supérieur

E_i = Potentiel du tampon de pH inférieur

ΔE_j = Changement du potentiel de jonction de l'électrode combinée

pH_s = pH du tampon supérieur

pH_i = pH du tampon inférieur

pH_x = pH de l'échantillon

Étant donné que la valeur de E_j des électrodes ne peut pas être connue avec exactitude (Kopelove *et al*, 1985; Anderegg, 1993), nous avons fait l'hypothèse qu'elle est restée constante après la calibration, lors des mesures (alors $\Delta E_j = 0$).

Les valeurs de pH rapportées sont la moyenne calculée à partir des deux mesures. Après chaque mesure, les électrodes ont été rincées avec de l'eau Milli-Q et trempées dans une solution 0,1 M d'EDTA pendant 5 minutes (en suivant les indications recommandées par le fabricant) afin d'éliminer des traces possibles de sulfures pouvant être accumulées sur la jonction des électrodes qui pourraient modifier leur valeur de E_j et altérer leur performance.

3.6.5 Calculs de spéciation

Les calculs de spéciation pour déterminer la concentration des ions libres (Pb^{+2} et de HS^-) ont été effectués à l'aide du logiciel HYDRAQL (Papelis *et al.* 1988). Nous avons modifié la base de données des constantes thermodynamiques du logiciel avant de faire nos simulations. Nous avons choisi méticuleusement les valeurs des constantes d'équilibre à partir des données listées dans NIST (1997) ainsi que dans des études concernant la mesure des constantes d'acidité et de formation des complexes de l'EDTA avec le plomb et le sodium (voir section 5.1.2). Nous avons également comparé, pour un même ensemble de données d'entrée, les résultats fournis par HYDRAQL à ceux fournis par les logiciels d'équilibre chimique WHAM (Tipping, 1994) et MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1994). Ces comparaisons, pour des cas où le pH est fixé, ont montré que les résultats fournis par HYDRAQL et WHAM étaient identiques (après avoir remplacé l'équation de Debye-Hückel étendue par celle de Davies dans le code du logiciel WHAM), mais différents de ceux de MINEQL+ même si les constantes d'équilibre étaient identiques dans les bases de données thermodynamiques des trois programmes de calcul. Un examen plus poussé nous a permis de constater que MINEQL+, contrairement aux deux autres programmes de calcul, maintient constante la concentration et non l'activité de H^+ lors des calculs. Cette façon de faire est incorrecte; elle mène à des erreurs faibles lorsque la force ionique du milieu étudié est faible, mais cette erreur est non négligeable pour des milieux où la force ionique est relativement élevée, comme dans notre étude. Pour cette raison, nous avons abandonné l'utilisation de MINEQL+.

Dans tous les cas, les coefficients d'activité ont été obtenus avec l'équation de Davies en prenant une valeur de 0,3 pour le paramètre b .

3.6.5 Extraction de paramètres

Afin d'effectuer l'exploitation de données provenant des expériences de complexation nous avons construit un modèle de solubilité en proposant les espèces de complexes qui pourraient mieux expliquer la solubilité du plomb dans les différentes

conditions de pH, $[\text{Na}_2\text{S}]$ et force ionique (voir détails à la section 5.2). L'exploitation des données visant à extraire les constantes de formation des complexes a été effectuée par une méthode de régression non linéaire (Gauss-Newton) avec le logiciel Systat (SPSS Inc.). L'analyse effectuée par le programme minimise la somme de carrés des déviations entre les valeurs de $[\text{Pb}]_{\text{T}}$ prédites par le modèle et les données expérimentales.

4 RÉSULTATS

4.1 Analyse de diffraction-X des phases solides

Les spectres de diffraction des deux phases solides purifiées sont présentés à la figure 4.1. Ils sont exprimés en termes d'intensité diffractée observée par rapport à l'angle de Bragg (2-Theta). Les spectres des deux solides concordent bien avec ceux caractéristiques pour la galène pure qui donne neuf bandes dans la gamme de 0 - 80 degrés. On note, par contre une différence dans la largeur des pics pour les deux solides; le PbS(s)-*p* étant une phase moins cristalline que la galène achetée chez Aldrich, il présente des pics plus larges.

Pour le cas du PbS(s)- *p*, nous avons dû repurifier une deuxième fois le solide (voir section 3.2.1) afin d'éliminer un faible pic sortant juste à côté du pic caractéristique de la galène à 30 degrés. Ce pic reflétait la présence d'impuretés dans le réseau cristallin (possiblement d'autres solides de Pb). La deuxième purification a été plus efficace que la première car aucun pic étranger n'a été aperçu. Probablement que notre solide a été légèrement oxydé lors du premier séchage ou bien que la première purification n'avait pas réussi à enlever une fraction importante des contaminants provenant des solutions de synthèse.

La technique de diffraction-X est adéquate et fréquemment employée pour effectuer l'identification de phases solides sulfureuses (Vaughan et Craig, 1978). Cependant, il est toujours possible que la présence d'impuretés associées aux solides (qui pourraient représenter une fraction < 1%) ne soit pas détectée sur les spectres de diffraction-X (Communication personnelle de J-F Wilhelmy, COREM).

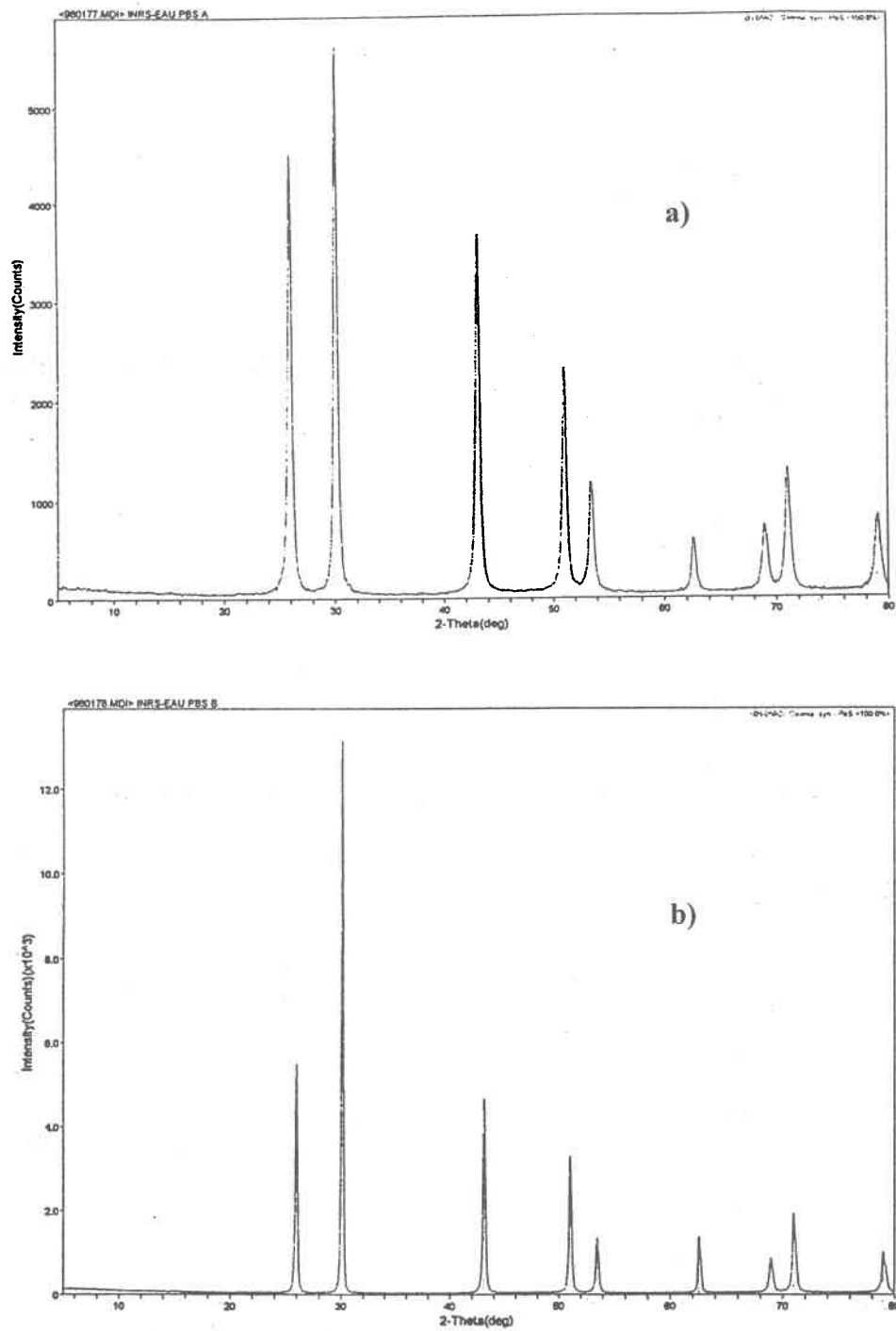


Figure 4.1 : Spectres de diffraction-X des phases solides (a) $\text{PbS}_{(s)}-p$ et (b) galène

4.2 Vérification du système expérimental

4.2.1. Vérification de la récupération de $\Sigma[S(-II)]$

Dans le tableau IV.1 nous montrons les pourcentages de récupération de $\Sigma[S(-II)]$ après 7 jours dans les réacteurs. Les conditions de pH et $\Sigma[S(-II)]$ étaient semblables à celles utilisées lors de nos expériences de mesure des produits de solubilité ou de constantes de formation de complexes. Voir la section 3.3.1 pour les détails expérimentaux.

Tableau IV.1: Récupération de $\Sigma[S(-II)]$ après 7 jours d'équilibration dans les réacteurs

No. Ident.	pH	$\Sigma[S(-II)]$ (1)	$\Sigma[S(-II)]$ (7)	% Rec.	Autres Composants
I	4,8	$3,96 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^{-4}$	103	Acétate/Acide acétique 5 mM
II	4,2	$4,95 \times 10^{-5}$	$4,54 \times 10^{-5}$	92	Acétate/Acide acétique 5 mM
III	6,4	$6,70 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$	70	MES 5 mM + NaNO ₃ 0,01 M
IV	6,3	$2,10 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	102	MES 5 mM + NaNO ₃ 0,01 M
V	6,2	$6,40 \times 10^{-4}$	$5,96 \times 10^{-4}$	93	MES 5 mM + NaNO ₃ 0,01M
VI	6,0	$5,08 \times 10^{-5}$	$4,48 \times 10^{-5}$	88	MES 5 mM + NaNO ₃ 0,01 M
VII	7,3	$7,95 \times 10^{-3}$	$7,37 \times 10^{-3}$	93	MOPS 5 mM
VIII	7,3	$2,53 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-3}$	75	MOPS 5 mM
IX	8,4	$2,80 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$	78	TRIS/TRIS-HCl 5 mM
X	8,6	$8,96 \times 10^{-3}$	$8,16 \times 10^{-3}$	91	TRIS/TRIS-HCl 5 mM

$\Sigma[S(-II)]$ (1) = Concentration dosée le premier jour

$\Sigma[S(-II)]$ (7) = Concentration dosée le septième jour

La récupération moyenne était de $89 \pm 11\%$ (écart-type). Dans la plupart des cas la récupération était très bonne tandis que dans quelques cas elle l'était moins. Aucun rapport évident du pourcentage de récupération avec le pH ou $\Sigma S(-II)$ n'a été observé. Cependant on notera la récupération élevée obtenue pour les systèmes à pH faible contenant de faibles valeurs de $\Sigma S(-II)$. Dans ces systèmes nous nous attendions à avoir des pourcentages de récupération faibles dû à la prédominance de l'espèce $H_2S_{(aq)}$ qui a tendance à diffuser à l'extérieur des réacteurs sous forme de $H_2S_{(g)}$.

4.2.2 Vérification des conditions d'anoxie

La mesure d' O_2 dans l'eau barbotée avec de l'azote de haute pureté (>99,9993%) passant à travers une trappe à oxygène (voir section 3.5.3) a donné un signal identique à celui trouvé dans les sédiments anoxiques, nous confirmant l'absence de concentrations mesurables d'oxygène dans les solutions de réaction lors de leur préparation. La limite de détection de la microélectrode d'oxygène est d'environ $0,34 \mu\text{mole de } O_2 \cdot L^{-1}$ à 25°C et $I \approx 0$ (équivalent à environ 0,26 % de saturation d'oxygène). Nous avons également surveillé la diffusion de l'oxygène vers la solution en mesurant l' O_2 pendant une demi-heure dans des solutions sans agitation en contact direct avec l'air après leur désoxygénation. La microélectrode était placée à environ 1 cm sous la surface. Nous n'avons observé qu'une augmentation d' O_2 inférieure à 0,39 % de la saturation. Nous avons de cette façon confirmé les conditions d'anoxie dans nos systèmes expérimentaux désoxygénés. Nous avons aussi déterminé que l'oxygénation de l'eau (qui pourrait avoir lieu pendant le temps de manipulation des solutions à l'extérieur de la boîte à atmosphère contrôlée) est faible dû à la lente diffusion de l' O_2 vers l'eau.

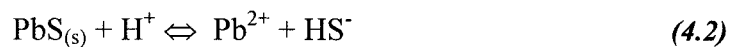
4.3 Détermination du temps d'équilibration

Nous avons constaté que l'équilibre pour l'ion hydrogène entre l'eau des dialyseurs et celle des réacteurs s'établit rapidement (voir la section 3.3.2 pour les détails expérimentaux); nous avons observé que la concentration de H^+ dans les cellules des dialyseurs atteignait 99% de celle dans les réacteurs après environ 3 heures et demie. Des résultats semblables ont été rapportés par Wang et Tessier (1999) pour des systèmes expérimentaux similaires.

Les résultats de l'expérience pour déterminer le temps nécessaire pour que $PbS(s)$ atteigne l'équilibre avec une solution aqueuse (voir la section 3.4.2 pour les détails expérimentaux) sont présentés à la figure 4.2. On y montre l'évolution temporelle de Ω qui se définit par :

$$\Omega = \frac{\text{IAP}}{K_{ps}} \quad (4.1)$$

Dans l'équation 4.1, IAP est le produit des activités ioniques qui se définit, pour la réaction :



Par :

$$\text{IAP} = \frac{\{\text{Pb}^{2+}\} \cdot \{\text{HS}^-\}}{\{\text{H}^+\}} \quad (4.3)$$

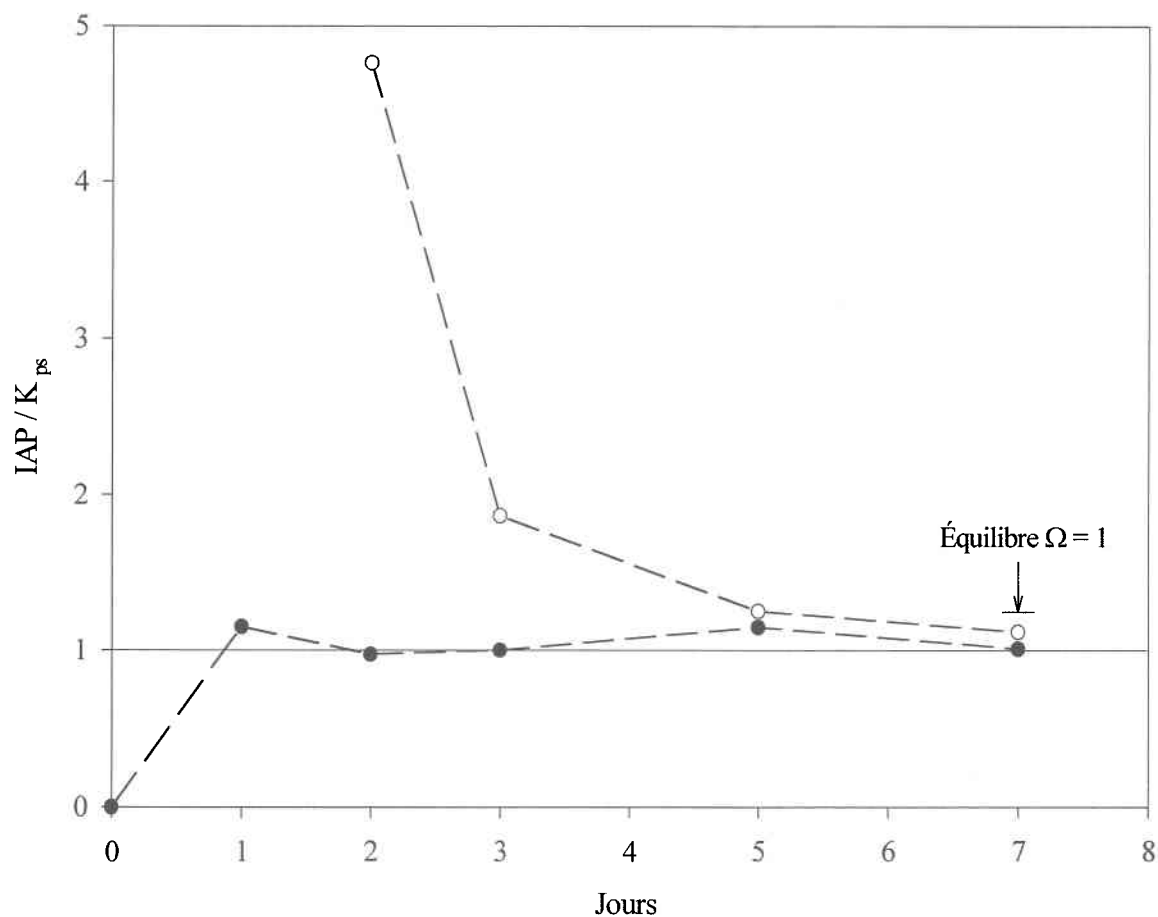


Figure 4.2 : Variation temporelle du rapport IAP/Kps (Ω) pour le système PbS(s)-EDTA-H₂S-H₂O. Milieux réactionnels insaturés (●). Milieux réactionnels sursaturés (○). Un ajout de S(-II) a été fait au deuxième jour pour s'assurer d'une saturation.

Le produit de solubilité (K_{ps} dans l'équation 4.1) est la valeur de IAP lorsque l'équilibre est atteint; c'est la valeur de IAP lorsque celle-ci demeure invariable en fonction du temps.

Notons que l'IAP et le produit de solubilité sont exprimés en termes de $\{HS^-\}$ plutôt que de $\{S^{2-}\}$ afin de ne pas utiliser la valeur incertaine de la deuxième constante d'acidité de H_2S (Giggenbach, 1971). La figure 4.2 montre que l'équilibre est atteint rapidement, que ce soit à partir de milieux insaturés ou sursaturés par rapport à $PbS_{(s)}$: environ 2 jours pour le milieu insaturé et entre 3 et 5 jours pour le milieu sursaturé. Uhler et Helz (1984) mentionnent aussi que l'équilibre dans le système $Pb-EDTA-H_2O-H_2S$ est atteint rapidement, soit en environ 36 heures. Le fait que la même valeur de Ω soit atteinte à partir des milieux insaturés et sursaturés indique que les réactions sont réversibles.

4.4 Produit de solubilité

Suite à ces résultats, nous avons convenu de mener les expériences de mesure de K_{ps} et des constantes de formation des complexes pendant 7 jours (voir les sections 3.4 et 3.5). Ce temps d'équilibration était suffisant pour que l'équilibre soit atteint sans être indûment trop long pour que l'oxydation ou la perte de sulfures soit importante.

4.4.1 Expérience avec le $PbS_{(s)-p}$

Dans le tableau IV.2 nous présentons les résultats des mesures de pH et des dosages de $[Pb]_T$, de $\Sigma[S(-II)]$ et de $[S(0)]$ effectués lors de l'expérience pour déterminer le K_{ps} de $PbS_{(s)-p}$ (voir la section 3.4 pour les détails expérimentaux). La concentration de $S_2O_3^{2-}$ n'a pas été mesurée dans cette expérience. Dans le même tableau, on présente les valeurs de la force ionique (I), les valeurs approximatives des $\Sigma[S(-II)]$ ajoutées au début des expériences et les concentrations de Na, NO_3 , Cl, du tampon (TRIS) et de l'EDTA. Les concentrations de sodium indiquées comprennent le sodium associé au nitrate ($NaNO_3$),

au sulfure (Na_2S) et à l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$). La concentration de chlorure indiquée provient du TRIS-HCl utilisé dans chaque milieu de réaction.

Tableau IV.2 : Expérience pour déterminer le produit de solubilité du $\text{PbS}_{(s)}-p$. Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) d'EDTA, de Na, NO_3 , TRIS et Cl; logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]_i$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs dce $[\text{Pb}]_T$, $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]_f$ et $[\text{S}(0)]$ mesurées en fin d'expérience.

No. ident.	I (M)	pH	$\Sigma[\text{S}(-\text{II})]_i$	[EDTA]	$[\text{Pb}]_T$	[Na]	$[\text{NO}_3]$	[TRIS]	[Cl]	$\Sigma[\text{S}(-\text{II})]_f$	$[\text{S}(0)]$
I-1	0,169	9,60	-2,09	-2,00	-6,14	-0,84	-1,00	-2,30	-3,20	-2,22	-3,26
I-2	0,170	9,71	-2,09	-2,00	-6,23	-0,84	-1,00	-2,30	-3,05	-2,21	-3,10
I-3	0,170	9,80	-2,09	-2,00	-6,25	-0,84	-1,00	-2,30	-2,96	-2,25	-2,98
I-4	0,158	7,40	-3,09	-2,00	-4,48	-0,87	-1,00	-2,82	-3,09	-3,34	-4,40
I-5	0,159	8,02	-3,09	-2,00	-4,60	-0,87	-1,00	-2,82	-3,00	-3,28	-4,58
I-6	0,168	9,41	-2,09	-2,00	-5,82	-0,84	-1,00	-2,30	-3,20	-2,26	-2,90
I-7	0,158	7,55	-3,09	-2,00	-4,49	-0,87	-1,00	-2,82	-3,25	-3,36	-4,58
I-8	0,029	11,22	-2,09	-3,00	-7,10	-1,57	-2,00	-2,30	-3,05	-2,31	-2,93
I-9	0,028	11,38	-2,09	-3,00	-7,41	-1,57	-2,00	-2,30	-3,96	-2,31	-2,79
I-10	0,017	8,25	-3,09	-3,00	-5,31	-1,84	-2,00	-2,82	-3,43	-3,25	-5,03
I-11	0,017	8,34	-3,09	-3,00	-5,41	-1,84	-2,00	-2,82	-3,57	-3,19	-4,76
I-12	0,018	8,92	-3,09	-3,00	-5,41	-1,84	-2,00	-2,82	-3,48	-3,20	-4,73
I-13	0,029	11,10	-2,09	-3,00	-7,45	-1,57	-2,00	-2,30	-3,20	-2,19	-2,99
I-14	0,017	8,25	-3,09	-3,00	-5,41	-1,84	-2,00	-2,82	-3,73	-3,20	-4,37

4.4.2 Expérience avec la galène

Nous présentons au tableau IV.3 nos résultats des mesures de pH et des dosages de $[\text{Pb}]_T$, $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$, $[\text{S}(0)]$ et $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ effectuées lors de l'expérience pour déterminer le K_{ps} de la galène (voir la section 3.4 pour les détails expérimentaux). Dans le même tableau, nous incluons également les valeurs de la force ionique (I), les valeurs approximatives de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$ ajoutés au début des expériences et les concentrations de Na, Cl et EDTA. Les concentrations de sodium indiquées comprennent le sodium associé au nitrate (NaNO_3), au sulfure (Na_2S) et à l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$). La concentration de chlorure indiquée provient du TRIS-HCl utilisé dans chaque milieu de réaction. La concentration de nitrates (0,1 M) ainsi que celle du tampon TRIS (5 mM) étaient constantes pour tous les milieux réactionnels.

Tableau IV.3 : Expérience pour déterminer le produit de solubilité de la galène. Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) d'EDTA, de Na et Cl; logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$, $[S(0)]$ et $[S_2O_3^{2-}]$ mesurées en fin d'expérience.

No ident.	I (M)	pH	$\Sigma[S(-II)]$ (i)	[EDTA]	$[Pb]_T$	[Na]	[Cl]	$\Sigma[S(-II)]$ (f)	[S(0)]	$[S_2O_3^{2-}]$
II-1	0,159	7,67	-4,22	-2,00	-4,64	-0,89	-2,42	-4,32	-6,38	-5,60
II-2	0,159	7,61	-4,22	-2,00	-4,52	-0,89	-2,42	-4,21	-6,21	-5,50
II-3	0,159	7,78	-3,92	-2,00	-4,68	-0,89	-2,42	-4,05	-6,50	-5,47
II-4	0,159	7,89	-3,92	-2,00	-4,57	-0,89	-2,42	-4,01	-6,31	-5,52
II-5	0,160	8,13	-3,92	-2,00	-4,50	-0,89	-2,42	-4,01	-6,35	-5,38
II-6	0,159	8,41	-4,22	-2,00	-4,69	-0,89	-2,87	-4,23	-5,31	-5,16
II-7	0,159	8,41	-4,22	-2,00	-4,58	-0,89	-2,87	-4,23	-6,34	-5,62
II-8	0,160	8,61	-3,92	-2,00	-4,72	-0,89	-2,87	-3,97	-6,37	-5,49
II-9	0,160	8,59	-3,92	-2,00	-4,68	-0,89	-2,87	-3,98	-6,23	-5,47
II-10	0,160	8,78	-3,92	-2,00	-4,84	-0,89	-2,87	-4,03	-5,85	-5,54
II-11	0,106	7,22	-4,22	-3,00	-5,10	-0,99	-2,42	-4,50	-6,34	-5,67
II-12	0,106	7,49	-4,22	-3,00	-5,03	-0,99	-2,42	-4,38	-6,35	-5,30
II-13	0,107	7,87	-3,92	-3,00	-5,35	-0,99	-2,42	-4,15	-6,61	-5,44
II-14	0,107	7,89	-3,92	-3,00	-5,26	-0,99	-2,42	-4,11	-6,17	-5,53
II-15	0,107	8,09	-3,92	-3,00	-5,35	-0,99	-2,42	-4,09	-6,33	-5,58
II-16	0,107	8,46	-4,22	-3,00	-5,13	-0,99	-2,87	-4,54	-5,60	-5,03
II-17	0,107	8,78	-4,22	-3,00	-5,33	-0,99	-2,87	-3,91	-4,55	-5,08
II-18	0,107	8,82	-3,92	-3,00	-5,29	-0,99	-2,87	-4,09	-6,18	-5,55
II-19	0,107	9,14	-3,92	-3,00	-5,38	-0,99	-2,87	-4,12	-6,08	-5,43
II-20	0,107	9,02	-3,92	-3,00	-5,24	-0,99	-2,87	-4,08	-6,04	-5,58

4.5 Résultats des expériences pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec les sulfures.

Les expériences pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec les sulfures se sont révélées plus compliquées que celles pour déterminer le K_{ps} . Nous avons dû modifier notre approche expérimentale à quelques reprises. Dans cette section, on présente les résultats et on discute des problèmes rencontrés et des solutions apportées.

4.5.1 Expérience No. 1 : $PbS_{(s)-p}$ en utilisant des dialyseurs pour la séparation solide-solution.

Le tableau IV.4 montre les résultats des mesures de pH, $\Sigma[S(-II)]$ et $[S(0)]$ effectuées lors de la première expérience que nous avons effectuée pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II). Dans cette expérience, on a utilisé dans les réacteurs le $PbS_{(s)-p}$ comme phase solide et des dialyseurs pour effectuer la séparation solide-solution; pour les détails expérimentaux, voir la section 3.5.2.1. Dans le même tableau, on montre aussi les valeurs de I, les valeurs approximatives de $\Sigma[S(-II)]$ ajoutés au début des expériences et les concentrations de Na, NO_3 , Cl et des tampons (acétate et TRIS). Les concentrations indiquées de NO_3 comprennent le nitrate provenant du $NaNO_3$ ainsi que du HNO_3 ajouté pour préajuster le pH.

Tableau IV.4 : Expérience No. 1 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO_3 , Cl et des tampons (TRIS et acétate); logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$, et $[S(0)]^f$ mesurées en fin d'expérience.

No ident.	I (M)	pH	$\Sigma[S(-II)](i)$	$[Pb]_T$	[Na]	$[NO_3]$	[TRIS]	[Acétate]	[Cl-]	$\Sigma[S(-II)](f)$	$[S(0)]^f$
III-1	0,282	5,27	-1,00	-7,18	-0,52	-0,59	0	-2,30	0	-1,62	-3,01
III-2	0,282	5,26	-1,00	-8,62	-0,52	-0,59	0	-2,30	0	-1,78	-5,01
III-3	0,030	4,74	-2,00	-6,68	-1,49	-1,66	0	-2,30	0	-2,66	-4,72
III-4	0,030	4,62	-2,00	-6,34	-1,49	-1,66	0	-2,30	0	-2,47	-3,98
III-5	0,019	4,58	-3,00	> -6,0	-1,84	-1,72	0	-2,30	0	n.d.	-3,86
III-6	0,019	4,37	-3,00	> -6,0	-1,84	-1,72	0	-2,30	0	n.d.	-3,92
III-7	0,019	4,55	-3,00	> -6,0	-1,84	-1,72	0	-2,30	0	n.d.	-4,01
III-8	0,014	4,61	-4,00	> -6,0	-1,90	-2,00	0	-2,30	0	n.d.	-5,80
III-9	0,014	4,64	-4,00	> -6,0	-1,90	-2,00	0	-2,30	0	n.d.	-4,48
III-10	0,014	4,42	-5,00	> -6,0	-1,90	-2,00	0	-2,30	0	n.d.	-5,13
III-11	0,014	4,61	-5,00	> -6,0	-1,90	-2,00	0	-2,30	0	n.d.	-5,19
III-12	0,249	8,43	-1,00	-7,72	-0,52	-0,70	-2,30	0	-2,90	-1,00	-5,38
III-13	0,025	8,37	-2,00	-7,44	-1,52	-1,69	-2,30	0	-2,90	-2,13	-5,48
III-14	0,025	8,36	-2,00	-7,68	-1,52	-1,69	-2,30	0	-2,90	-2,14	-5,63
III-15	0,011	8,45	-3,00	-6,50	-1,92	-1,96	-2,30	0	-2,90	-3,54	-4,37
III-16	0,011	8,46	-3,00	-6,34	-1,92	-1,96	-2,30	0	-2,90	-3,54	-4,83
III-17	0,011	8,49	-3,00	-6,92	-1,92	-1,96	-2,30	0	-2,90	-3,59	-5,11
III-18	0,010	8,33	-4,00	> -6,0	-1,99	-2,00	-2,30	0	-2,90	n.d.	n.d.
III-19	0,010	8,36	-4,00	> -6,0	-1,99	-2,00	-2,30	0	-2,90	n.d.	n.d.
III-20	0,010	8,32	-5,00	> -6,0	-2,00	-2,00	-2,30	0	-2,90	n.d.	-6,19
III-21	0,010	8,32	-5,00	> -6,0	-2,00	-2,00	-2,30	0	-2,90	n.d.	-6,28

(n.d.) non détectable, (f) Dans cette expérience $[S_2O_3^{2-}]$ n'a pas été dosée

Le tableau IV.4 montre des $[Pb]_T$ variant entre $2,5 \times 10^{-9}$ et $> 1 \times 10^{-6}$ M après 7 jours d'équilibration; ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles attendues. Un examen des résultats obtenus (tableau IV.4) montre : i) que les valeurs de $\Sigma S(-II)$ à la fin de l'expérience sont beaucoup plus faibles que celles qu'on estime avoir ajoutées en début d'expérience; elles sont même non détectables à la fin de l'expérience lorsque les ajouts de $\Sigma S(-II)$ étaient de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} M; ii) que les valeurs les plus élevées de $[Pb]_T$ étaient observées pour les milieux réactionnels où $\Sigma S(-II)$ n'était plus détectable en fin d'expérience.

Ceci suggère que la concentration de Pb dissous mesurée dans ces milieux n'était pas contrôlée par $PbS_{(s)}$, mais possiblement par un autre solide qui aurait pu contaminer le $PbS_{(s)}$, par exemple un oxyde de Pb formé par oxydation partielle de $PbS_{(s)}$. Ce solide a pu consommer une partie des concentrations de sulfures ajoutées de façon à transformer la contamination de Pb en $PbS_{(s)}$. Un excès de la contamination peut avoir subsisté et avoir contrôlé la solubilité de Pb dans nos milieux réactionnels. On peut calculer qu'une contamination de $PbS_{(s)}$ de l'ordre de 2% serait nécessaire pour expliquer nos résultats. Une telle contamination aurait pu être visible sur le spectre de diffraction-X (figure 4.1); d'après J-F Wilhelmy du COREM (communication personnelle) on peut espérer détecter des contaminations de l'ordre de 1% par cette technique. Cependant, cette oxydation de $PbS_{(s)}$ a pu se produire entre le moment de l'analyse par diffraction-X et le moment de l'expérience puisqu'il s'est écoulé environ 3 mois entre les deux dates.

Suite à nos soupçons que la phase solide de $PbS_{(s)-p}$ pouvait être contaminée, nous avons décidé d'utiliser plutôt la galène dans nos expériences suivantes. Les valeurs de $[Pb]_T$ de cette expérience sont considérées comme erronées et ces résultats ne seront pas discutés dans la section 5.

4.5.2 Expérience No. 2 : Galène en utilisant des dialyseurs pour la séparation solide-solution

Les résultats de l'expérience précédente nous ont amenés à utiliser la galène en pensant que cette dernière phase solide était moins contaminée que $PbS_{(s)-p}$ par des composés oxydés de Pb. Le tableau IV.5 montre les résultats des mesures de pH,

$\Sigma S(-II)$ et $[S(0)]$ effectuées lors de cette deuxième expérience effectuée pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II). Dans cette expérience, on a utilisé des dialyseurs dans les réacteurs, pour effectuer la séparation solide-solution; pour les détails expérimentaux voir la section 3.5.2.2. Dans le même tableau, on montre aussi les valeurs nominales de I, les valeurs approximatives de $\Sigma[S(-II)]$ ajoutés au début des expériences et les concentrations de Na, NO_3 , Cl et des tampons (acétate et TRIS).

Le tableau IV.5 montre des $[Pb]_T$ variant entre $1,7 \times 10^{-9}$ et $9,6 \times 10^{-8}$ après 7 jours d'équilibration; ces valeurs de $[Pb]_T$ sont plus faibles que celles obtenues dans l'expérience précédente; les concentrations de tous les échantillons ont été mesurées par ICP-MS parce que nous nous attendions à avoir des valeurs de $[Pb]_T$ plus petites ou près de la limite de détection par GFAAS. Cependant, les observations suivantes nous ont fait soupçonner que les valeurs de $[Pb]_T$ mesurées étaient encore entachées d'artefacts :

- i) Les mesures successives en ICP-MS d'un même échantillon présentaient une variabilité plus grande qu'habituellement; même dans certains cas, $[Pb]_T$ n'a pas pu être mesuré. Il semble (L. Beaudin, communication personnelle) qu'un tel comportement en ICP-MS se produit lorsque de petites particules sont présentes dans l'échantillon. Il est possible aussi que des colloïdes plus petits que $0,2 \mu m$ aient pu traverser la membrane pendant le temps d'équilibration.
- ii) De petites particules difficiles à déloger étaient visibles sur les membranes des dialyseurs à la fin de l'expérience; il est possible que le fait de percer les membranes lors de l'échantillonnage ait entraîné quelques particules de $PbS_{(s)}$ dans nos échantillons; une dissolution partielle de ces particules aurait pu se produire pendant l'entreposage dans les bouteilles acidifiées et avoir augmenté $[Pb]_T$.
- iii) Les valeurs mesurées de $[S(0)]$ sont importantes comparées à celles de $\Sigma[S(-II)]$, ce qui suggère que la galène utilisée pouvait contenir un peu de S oxydé ou bien qu'une fraction importante du S(-II) en solution a été oxydée pendant le temps de réaction.

Les valeurs de $[Pb]_T$ pour cette expérience sont considérées comme erronées et ces résultats ne seront pas discutés dans la section 5.

Tableau IV.5 : Expérience No. 2 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO₃, Cl et des tampons (TRIS et acétate); logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, valeurs de pH et logarithme des valeurs de [Pb]_T, $\Sigma[S(-II)](f)$, et [S(0)] mesurées en fin d'expérience.

No. ident.	I (M)	pH	$\Sigma[S(-II)](i)$	[Pb] _T	[Na]	[NO ₃]	[TRIS]	[Acétate]	[Cl-]	$\Sigma[S(-II)](f)$	[S(0)] [†]
IV-1	0,014	3,20	-2,93	-8,39	-1,87	-1,86	0	-2,3	0	-3,41	-3,95
IV-2	0,013	3,04	-2,81	-8,47	-1,85	-1,90	0	-2,3	0	-3,49	-3,76
IV-3	0,013	3,13	-2,93	-8,12	-1,87	-1,89	0	-2,3	0	-3,53	-4,30
IV-4	0,013	2,98	-2,93	-8,63	-1,87	-1,89	0	-2,3	0	-3,50	-3,96
IV-5	0,013	3,07	-2,93	-8,56	-1,87	-1,88	0	-2,3	0	-3,56	-3,85
IV-6	0,011	3,12	-2,93	-8,17	-1,87	-1,89	0	-2,3	0	-3,43	-3,31
IV-7	0,010	3,12	-3,93	-8,34	-1,95	-1,94	0	-2,3	0	-4,92	-4,38
IV-8	0,010	2,78	-3,74	-8,38	-1,98	-1,99	0	-2,3	0	-4,46	-5,36
IV-9	0,010	3,18	-3,74	-8,56	-1,98	-1,99	0	-2,3	0	-4,35	-5,10
IV-10	0,010	3,24	-3,74	-8,78	-1,98	-1,99	0	-2,3	0	-4,24	-5,23
IV-11	0,010	2,91	-3,74	-8,37	-1,98	-1,99	0	-2,3	0	-4,46	-5,11
IV-12	0,010	3,06	-3,74	-8,51	-1,98	-1,99	0	-2,3	0	-4,27	-5,36
IV-13	0,025	8,08	-2,52	-7,02	-1,59	-1,64	-2,3	0	-2,90	-2,69	-4,24
IV-14	0,025	8,03	-2,52	-7,41	-1,59	-1,64	-2,3	0	-2,90	-2,65	-4,05
IV-15	0,025	8,09	-2,52	-7,16	-1,59	-1,64	-2,3	0	-2,90	-2,65	-3,93
IV-16	0,025	8,11	-2,52	-7,48	-1,59	-1,64	-2,3	0	-2,90	-2,63	-3,83
IV-17	0,025	8,06	-2,52	-7,61	-1,59	-1,64	-2,3	0	-2,90	-2,71	-4,38
IV-18	0,044	8,55	-2,00	-7,44	-1,30	-1,42	-2,3	0	-2,90	-2,32	<i>p.v.</i>
IV-19	0,044	8,53	-2,00	¥	-1,30	-1,42	-2,3	0	-2,90	-2,20	-3,31
IV-20	0,044	8,54	-2,00	-7,35	-1,30	-1,42	-2,3	0	-2,90	-2,16	-3,37
IV-21	0,044	8,52	-2,00	¥	-1,30	-1,42	-2,3	0	-2,90	-2,33	-3,21
IV-22	0,044	8,54	-2,00	-7,41	-1,30	-1,42	-2,3	0	-2,90	-2,22	-2,68

(¥) Présence de particules dans l'échantillon. (†) Dans cette expérience [S₂O₃²⁻] n'a pas été dosée. (*p.v.*) pas de valeur.

4.5.3 Expérience No. 3 : galène en utilisant la filtration pour la séparation solide-solution

Les expériences précédentes nous ont suggéré d'apporter les changements mentionnés à la section 3.5.5 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II).

Le tableau IV. 6 montre les résultats des mesures de pH, [Pb]_T, $\Sigma[S(-II)]$, [S(0)] et [S₂O₃²⁻] réalisées lors de cette troisième expérience pour déterminer les constantes de

formation de complexes de Pb avec S(-II). Dans le même tableau on montre aussi les valeurs nominales de I, les valeurs approximatives de $\Sigma[S(-II)]$ ajoutés au début des expériences et les concentrations de Na, NO_3 , Cl et des tampons (acétate, MES et MOPS).

Le tableau IV.6 montre des $[Pb]_T$ variant entre $7,4 \times 10^{-10}$ M et des valeurs plus faibles que la limite de détection par ICP-MS ($4,8 \times 10^{-12}$ M) après 7 jours d'équilibration; ces valeurs nous semblent raisonnables.

Dans ces expériences, les concentrations de sulfures à la fin de l'expérience étaient mesurables dans tous les milieux réactionnels. On note aussi au tableau IV.6 que les concentrations d'espèces oxydées de soufre sont toujours présentes, mais à des faibles concentrations comparativement à celles de $\Sigma[S(-II)]$.

Les valeurs de $[Pb]_T$ obtenues dans cette expérience nous paraissent bons; les résultats de cette expérience seront donc les seuls à être discutés dans la section 5.

Tableau IV.6 : Expérience No. 3 pour déterminer les constantes de formation des complexes de Pb avec S(-II) : Force ionique et logarithme des concentrations nominales (M) de Na, NO₃ et des tampons (acétate, MES et MOPS); logarithme des valeurs (M) de $\Sigma[S(-II)](i)$ (approximatives) ajoutées en début des expériences, des valeurs de pH et logarithme des valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)](f)$, $[S(0)]$ et $[S_2O_3^{2-}]$ mesurées en fin d'expérience.

No. Ident	I (M)	pH	$\Sigma[S(-II)](i)$	$[Pb]_T$	[Na]	[NO ₃]	[Acétate]	[MES]	[MOPS]	$\Sigma[S(-II)](f)$	[S(0)]	$[S_2O_3^{2-}]$
V-1	0,011	4,08	-4,00	-9,40	-1,96	-2,00	-2,30	0	0	-4,22	-5,38	-6,18
V-2	0,011	4,10	-4,00	-9,13	-1,96	-2,00	-2,30	0	0	-4,19	-6,15	-5,79
V-3	0,011	4,02	-4,00	-9,13	-1,96	-2,00	-2,30	0	0	-4,27	-5,88	-6,05
V-4	0,012	4,15	-3,00	-10,84	-1,89	-1,95	-2,30	0	0	-3,57	-4,82	-4,79
V-5	0,012	4,13	-3,00	-10,62	-1,89	-1,95	-2,30	0	0	-3,53	-5,30	-4,77
V-6	0,012	4,15	-3,00	-10,54	-1,89	-1,95	-2,30	0	0	-3,55	-5,25	-4,73
V-7	0,028	4,51	-2,00	-10,47	-1,51	-1,64	-2,30	0	0	-2,66	-5,15	-4,64
V-8	0,028	4,51	-2,00	-10,71	-1,51	-1,64	-2,30	0	0	-2,71	-5,11	-4,58
V-9	0,028	4,50	-2,00	-10,14	-1,51	-1,64	-2,30	0	0	-2,71	-3,89	-4,62
V-10	0,188	4,77	-0,97	-10,71	-0,66	-0,81	-2,30	0	0	-1,50	-4,12	-3,63
V-11	0,188	4,79	-0,97	< -11,32	-0,66	-0,81	-2,30	0	0	-1,59	-3,59	-3,63
V-12	0,188	4,82	-0,97	< -11,32	-0,66	-0,81	-2,30	0	0	-1,65	-3,89	-3,65
V-13	0,012	6,02	-4,00	-10,32	-1,95	-2,00	0	-2,30	0	-4,40	-5,16	-4,48
V-14	0,012	6,03	-4,00	-10,56	-1,95	-2,00	0	-2,30	0	-4,27	-5,53	-5,36
V-15	0,012	6,02	-4,00	-10,47	-1,95	-2,00	0	-2,30	0	-4,36	-4,50	-5,68
V-16	0,014	6,23	-3,00	-10,67	-1,88	-1,95	0	-2,30	0	-3,19		-4,75
V-17	0,014	6,23	-3,00	-10,85	-1,88	-1,95	0	-2,30	0	-3,14	-5,87	-4,98
V-18	0,014	6,23	-3,00	-10,94	-1,88	-1,95	0	-2,30	0	-3,13	-6,38	-4,48
V-19	0,032	6,38	-2,00	-10,62	-1,51	-1,55	0	-2,30	0	-2,35	-4,46	-3,34
V-20	0,032	6,38	-2,00	-11,02	-1,51	-1,55	0	-2,30	0	-2,31	-4,42	-4,19
V-21	0,032	6,41	-2,00	< -11,32	-1,51	-1,55	0	-2,30	0	-2,39	-3,87	-4,04
V-22	0,215	6,39	-1,00	< -11,32	-0,68	-0,71	0	-2,30	0	-1,12	-4,45	-4,11
V-23	0,214	6,40	-1,00	-10,82	-0,68	-0,71	0	-2,30	0	-1,14	-4,20	-4,08
V-24	0,214	6,38	-1,00	-11,02	-0,68	-0,71	0	-2,30	0	-1,11	-3,30	-3,35
V-25	0,015	8,09	-3,00	< -11,32	-1,85	-1,98	0	0	-2,30	-3,26	-6,42	-4,32
V-26	0,015	8,09	-3,00	-11,02	-1,85	-1,98	0	0	-2,30	-3,26	-5,54	-4,35
V-27	0,015	8,08	-3,00	-11,10	-1,85	-1,98	0	0	-2,30	-3,26	-4,77	-4,27
V-28	0,033	8,31	-2,00	-10,71	-1,40	-1,74	0	0	-2,30	-2,18	-4,65	-4,17
V-29	0,033	8,29	-2,00	-11,02	-1,40	-1,74	0	0	-2,30	-2,13	-4,99	-4,39
V-30	0,033	8,29	-2,00	-11,08	-1,40	-1,74	0	0	-2,30	-2,13	-4,47	-4,27
V-31	0,197	8,53	-0,97	< -11,32	-0,64	-0,93	0	0	-2,30	-1,07	-2,40	-3,33
V-32	0,200	8,50	-0,97	< -11,32	-0,64	-0,93	0	0	-2,3	-1,00	-2,55	-3,34
V-33	0,192	8,54	-0,97	< -11,32	-0,64	-0,93	0	0	-2,3	-1,18	-2,57	-3,39

5 DISCUSSION

5.1 Produits de solubilité de PbS_(s)

5.1.1 Approche utilisée pour la détermination du produit de solubilité

Tel que mentionné précédemment, le produit de solubilité de PbS_(s) est décrit par :



$$K_{ps} = \frac{\{\text{Pb}^{2+}\} \cdot \{\text{HS}^-\}}{\{\text{H}^+\}} \quad (5.2)$$

pour éviter les ambiguïtés avec la valeur de la deuxième constante d'acidité de H₂S. L'approche utilisée pour déterminer le produit de solubilité est une approche indirecte décrite par Uhler et Helz (1984). Elle implique l'addition d'un ligand fort comme EDTA à des solutions en équilibre avec PbS_(s). Si la concentration d'EDTA ajoutée est suffisamment élevée, ce sera ce ligand qui contrôlera l'activité de Pb⁺² ($\{\text{Pb}^{+2}\}$). Le rôle des ligands impliquant le soufre (sulfures, polysulfures) dont on ne connaît pas les constantes d'équilibre devra être rendu négligeable dans le contrôle de $\{\text{Pb}^{+2}\}$. Connaissant la concentration d'EDTA ajoutée et les constantes d'équilibre de ce ligand (constantes d'acidité; constantes de formation avec Pb et Na) et ayant mesuré [Pb]_T et le pH, on peut calculer facilement $\{\text{Pb}^{+2}\}$ avec un logiciel de calcul de spéciation comme HYDRAQL (Papelis *et al.* 1988). Un des avantages de cette méthode est que la solubilité de Pb est beaucoup augmentée par la présence du ligand fort, ce qui facilite sa mesure. Le même logiciel est utilisé pour obtenir $\{\text{HS}^-\}$ à partir des mesures de $\Sigma[\text{S}(-\text{II})]$ et du pH. La valeur de K_{ps} est obtenue en portant les valeurs de $\{\text{Pb}^{+2}\}$, $\{\text{H}^+\}$ et $\{\text{HS}^-\}$ dans l'équation 5.2.

5.1.2 Importance du choix des constantes de l'EDTA

Dans cette section, nous montrons que le choix des ensembles de constantes d'équilibre de l'EDTA est primordial pour la détermination du K_{ps} de $PbS_{(s)}$. Le tableau V.1 donne les réactions impliquant l'EDTA dans nos milieux expérimentaux et différents ensembles de valeurs des constantes d'équilibre de ces réactions obtenues de la littérature scientifique.

Tableau V.1 : Constantes de formation de complexes avec l'EDTA

Équilibre	(I = 0 ; 25°C)	
	log K	Référence
1) $H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow HEDTA^{3-}$	10,95	NIST (1997)
	11,03	Uhler et Helz (1984)
	11,25	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	11,31	Chen et Reid (1993)
2) $2 H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow H_2EDTA^{2-}$	17,22	NIST (1997)
	17,94	Uhler et Helz (1984)
	18,08	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	18,14	Chen et Reid (1993)
3) $3 H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow H_3EDTA^-$	20,34	NIST (1997)
	21,20	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	21,45	Chen et Reid (1993)
4) $4 H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow H_4EDTA$	22,56	NIST (1997)
	23,37	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	23,76	Chen et Reid (1993)
5) $Pb^{2+} + EDTA^{4-} \Leftrightarrow PbEDTA^{2-}$	19,72	NIST (1997)
	19,36	Uhler et Helz (1984)
6) $Pb^{2+} + H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow PbHEDTA^-$	22,95	NIST (1997)
7) $Pb^{2+} + 2 H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow PbH_2EDTA$	24,86	NIST (1997)
8) $Na^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow NaEDTA^{3-}$	2,72	NIST (1997)
	2,70	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	3,31	Chen et Reid (1993)
9) $Na^+ + H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow NaHEDTA^{2-}$	11,44	Daniele <i>et al.</i> (1985)
	14,12	Chen et Reid (1993)
10) $Na^+ + 2 H^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow NaH_2EDTA^-$	20,60	Chen et Reid (1993)

5.1.2.1 K_{ps} en utilisant les constantes de NIST (1997)

Pour notre premier calcul de K_{ps} nous avons utilisé un ensemble de constantes données dans NIST (1997; voir tableau V.1). Pour le cas de la troisième et de la quatrième constante d'acidité de l'EDTA (K_{a3} et K_{a4} respectivement), nous avons choisi les valeurs suggérées à force ionique égale à zéro. Pour les cas de la première et deuxième constante d'acidité (K_{a1} et K_{a2}) nous avons choisi les valeurs données aux forces ioniques les plus faibles ($I = 0,1$) et avons calculé les valeurs à dilution infinie avec l'équation de Davies.

Le tableau V.2 et la figure 5.1a montrent que les valeurs de K_{ps} obtenues pour $PbS_{(s)-p}$ avec l'ensemble de constantes d'équilibre de NIST varient avec le pH.

Ce résultat surprenant suggère que l'ensemble des constantes d'équilibre impliquant l'EDTA proposé par NIST est inadéquat. Nous avons constaté que la variabilité du K_{ps} de $PbS_{(s)-p}$ en fonction du pH dépendait beaucoup des constantes d'acidité de l'EDTA, particulièrement de la valeur de K_{a4} (réaction 1 dans le tableau V.1). Nous avons donc recherché dans la littérature d'autres ensembles de constantes d'équilibre pour l'EDTA. Les publications de Daniele *et al.* (1985) et de Chen et Reid (1993) se sont avérées particulièrement intéressantes. Ces auteurs montrent que le milieu ionique dans lequel se fait la mesure des constantes d'acidité de l'EDTA (par exemple par titrage) influence beaucoup les valeurs obtenues pour ces constantes d'acidité. Ces auteurs indiquent que des électrolytes comme le tétraméthyle d'ammonium (TMA) ou le tétrapropyle d'ammonium (TPA) ont peu d'interaction avec l'EDTA et n'influencent pas les déterminations des constantes d'acidité de l'EDTA. Ils expliquent les différences entre les constantes d'acidité de l'EDTA déterminées dans des milieux contenant différents cations (Na^+ , K^+) et celles obtenues dans des milieux contenant TMA ou TPA par des interactions faibles de l'EDTA avec les cations de l'électrolyte; ces interactions faibles s'expriment par des constantes d'équilibre avec les cations de l'électrolyte (Na^+ dans notre cas). Des calculs de spéciation effectués avec les ensembles de constantes impliquant l'EDTA fournies par ces auteurs, suggèrent que, dans nos conditions expérimentales, les complexes de EDTA avec Na sont plus importants que ne le prédisait l'ensemble des constantes suggéré dans NIST (1997). Ces calculs montrent que les

complexes de EDTA avec Na^+ influencent fortement la concentration de EDTA libre, donc celle de $\{\text{Pb}^{+2}\}$; ces influences dépendent du pH.

5.1.2.2 K_{ps} en utilisant les constantes de Daniele *et al.* (1985).

Daniele *et al.* (1985) ont expliqué les interactions faibles de l'EDTA dans des milieux contenant Na^+ par la formation des complexes NaEDTA^{3-} et NaHEDTA^{2-} . En utilisant dans HYDRAQL l'ensemble de leurs constantes d'équilibre, c'est-à-dire leurs constantes d'acidité de EDTA et leurs constantes de formation de EDTA avec Na^+ (voir tableau V.1), on obtient des valeurs de $\log K_{ps}$ de $-13,80 \pm 0,10$ pour $\text{PbS}_{(s)-p}$ (voir tableau V.2) et de $-14,53 \pm 0,09$ pour la galène (voir tableau V.3). De plus les valeurs de K_{ps} ne varient plus avec le pH (voir la figure 5.1b).

Tableau V.2 : Valeurs du produit de solubilité de $\text{PbS}_{(s)-p}$ obtenues en utilisant divers ensembles de constantes de formation de complexes avec l'EDTA (25 °C; I=0). Les erreurs indiquées sont les intervalles de confiance à 95%.

No. ident.	pH	$\log K_{ns}^{\dagger}$	$\log K_{ns}^{\ddagger}$	$\log K_{ns}^{\text{¥}}$	$\log K_{ns}^{\text{£}}$
I-1	9,60	-14,05	-14,10	-13,97	-12,96
I-2	9,71	-14,09	-14,15	-13,99	-13,02
I-3	9,80	-14,08	-14,18	-13,99	-13,05
I-4	7,40	-14,26	-13,74	-13,87	-12,62
I-5	8,02	-14,20	-13,74	-13,85	-12,61
I-6	9,41	-13,94	-13,85	-13,83	-12,71
I-7	7,55	-14,24	-13,75	-13,88	-12,63
I-8	11,22	-13,48	-13,68	-13,45	-12,88
I-9	11,38	-13,61	-13,88	-13,63	-13,07
I-10	8,25	-14,16	-13,67	-13,81	-13,05
I-11	8,34	-14,19	-13,70	-13,84	-13,08
I-12	8,92	-14,17	-13,70	-13,83	-13,08
I-13	11,10	-13,83	-14,01	-13,79	-13,21
I-14	8,25	-14,21	-13,72	-13,86	-13,10
Moyenne		$-13,96 \pm 0,18$	$-13,82 \pm 0,08$	$-13,80 \pm 0,10$	$-12,89 \pm 0,12$

† Calculs avec les constantes dans NIST (1997)

‡ Calculs avec les constantes à Uhler et Helz (1984)

¥ Calculs avec les constantes à Daniele *et al.* (1985)

£ Calculs avec les constantes à Chen et Reid (1993)

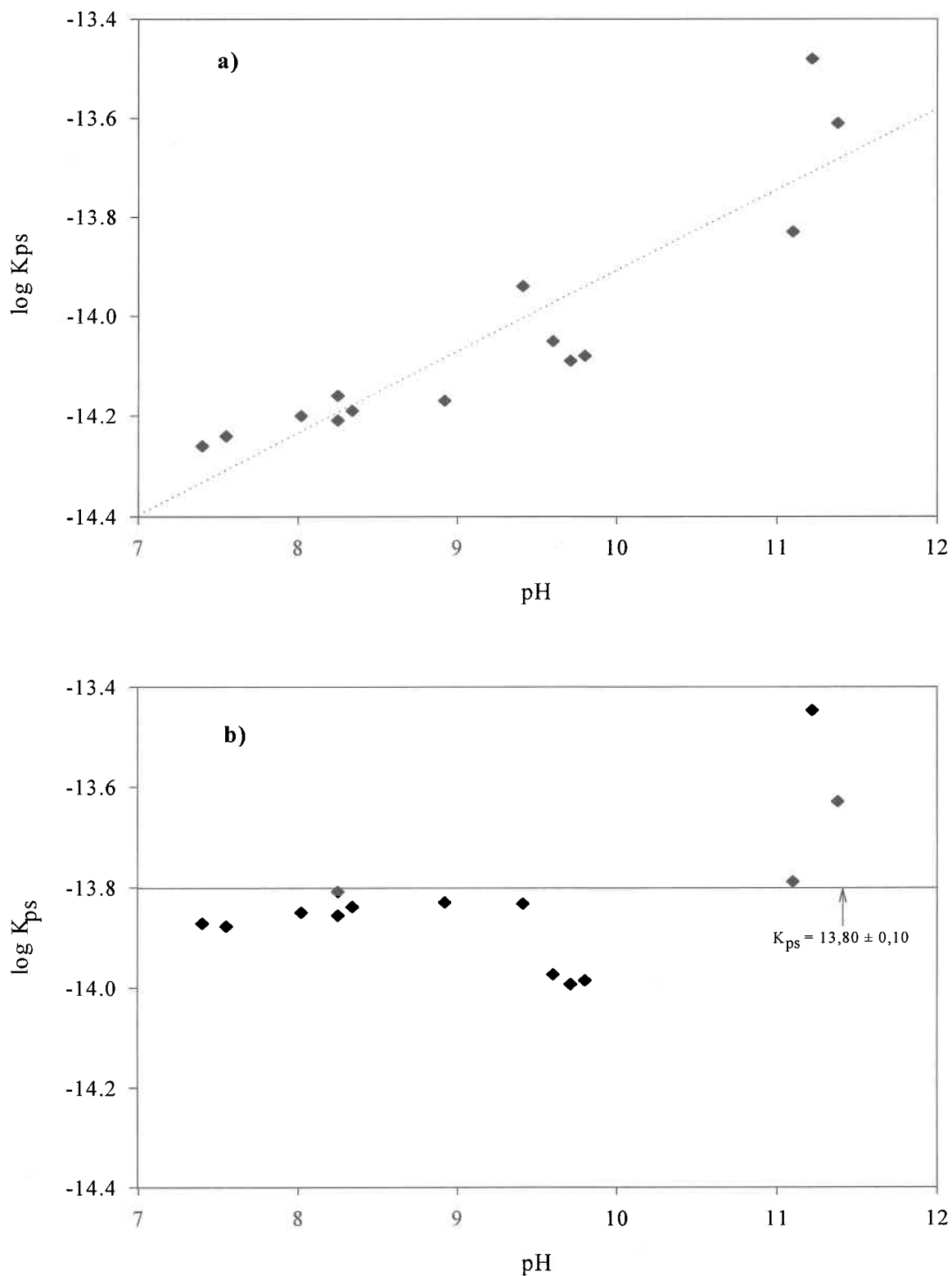


Figure 5.1 : Valeur du produit de solubilité de $PbS_{(s)-p}$ en fonction du pH des milieux réactionnels. Les valeurs de K_{ps} ont été obtenues en utilisant l'ensemble des constantes de formation de complexes avec l'EDTA suggérées dans : **(a)** NIST (1997) et **(b)** Daniele *et al.* (1985).

5.1.2.3 K_{ps} en utilisant les constantes de Chen et Reid (1993).

Chen et Reid (1993) ont expliqué les interactions faibles de l'EDTA dans les milieux contenant Na^+ par la formation des complexes NaEDTA^{3-} , NaHEDTA^{2-} et $\text{NaH}_2\text{EDTA}^-$. En utilisant dans HYDRAQL l'ensemble de leurs constantes d'équilibre, c'est-à-dire les constantes d'acidité de EDTA et les constantes de formation de EDTA avec Na^+ (voir tableau V.1), on obtient des valeurs de $\log K_{ps}$ de $-12,89 \pm 0,12$ pour $\text{PbS}_{(s)-p}$ (voir tableau V.2) et de $-13,36 \pm 0,10$ pour la galène (voir tableau V.3).

Tableau V.3 : Valeurs du produit de solubilité de la galène obtenues en utilisant divers ensembles de constantes de formation de complexes avec l'EDTA (25 °C; $I = 0$). Les erreurs indiquées sont les intervalles de confiance à 95%.

No ident.	pH	$\log K_{ns}^{\ddagger}$	$\log K_{ns}^{\text{¥}}$	$\log K_{ns}^{\text{£}}$
II-1	7,67	-14,85	-14,97	-13,74
II-2	7,61	-14,63	-14,75	-13,52
II-3	7,78	-14,62	-14,74	-13,51
II-4	7,89	-14,45	-14,56	-13,33
II-5	8,13	-14,37	-14,49	-13,26
II-6	8,41	-14,77	-14,87	-13,65
II-7	8,41	-14,66	-14,76	-13,54
II-8	8,61	-14,52	-14,61	-13,41
II-9	8,59	-14,49	-14,58	-13,38
II-10	8,78	-14,69	-14,77	-13,58
II-11	7,22	-14,60	-14,73	-13,51
II-12	7,49	-14,37	-14,50	-14,37
II-13	7,87	-14,41	-14,53	-13,31
II-14	7,89	-14,28	-14,40	-13,18
II-15	8,09	-14,35	-14,46	-13,25
II-16	8,46	-14,56	-14,67	-13,46
II-17	8,78	-14,12	-14,20	-13,02
II-18	8,82	-14,25	-14,33	-13,15
II-19	9,14	-14,35	-14,39	-13,26
II-20	9,02	-14,19	-14,24	-13,09
Moyenne		$-14,43 \pm 0,09$	$-14,53 \pm 0,09$	$-13,36 \pm 0,10$

\ddagger Calculs avec les constantes à Uhler et Helz (1984)

¥ Calculs avec les constantes à Daniele *et al.* (1985)

£ Calculs avec les constantes à Chen et Reid (1993)

5.1.2.4 K_{ps} en utilisant les constantes de Uhler et Helz (1984).

Plutôt que d'utiliser des constantes de formation de EDTA avec Na, Uhler et Helz (1984) ont préféré déterminer par titrage des constantes d'acidité conditionnelles de EDTA dans l'électrolyte NaCl (0,16 M) qui était utilisé dans leurs expériences visant à déterminer le produit de solubilité de la galène; ils ont déterminé ainsi la troisième (K_{a3}) et quatrième (K_{a4}) constante d'acidité du ligand ainsi que la constante de formation du complexe $PbEDTA^{2-}$ (K_{fl}) (voir tableau V.1). Ces sont ces constantes qui ont le plus d'influence sur le calcul de $\{Pb^{+2}\}$. En utilisant dans HYDRAQL les constantes K_{a3} , K_{a4} et K_{fl} de Uhler et Helz (1984), ainsi que les constantes K_{a1} et K_{a2} de NIST (1997) données dans le tableau V.1 (réactions 3 et 4), on obtient des valeurs de $\log K_{ps}$ de $-13,82 \pm 0,08$ pour $PbS_{(s)-p}$ (voir tableau V.2) et de $-14,43 \pm 0,09$ pour la galène (voir tableau V.3). De plus les valeurs de K_{ps} ne varient pas avec le pH.

5.1.3 Choix des valeurs de K_{ps}

Nous avons adopté les valeurs de K_{ps} calculées avec les constantes de formation de complexes avec l'EDTA suggérées par Daniele *et al.* (1985) (valeurs en caractères gras dans les tableaux V.2 et V.3) pour les raisons suivantes :

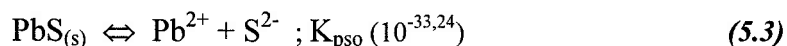
- i) les valeurs de K_{ps} obtenues en utilisant les constantes de Daniele *et al.* (1985) sont très semblables à celles obtenues lorsque nous utilisons les constantes déterminées par Uhler et Helz (1984).
- ii) les valeurs de K_{ps} obtenues en utilisant les constantes de NIST (1997) sont probablement incorrectes parce qu'elles varient avec le pH.
- iii) les valeurs de K_{ps} obtenues en utilisant les constantes de Chen et Reid (1993) montrent une variabilité un peu plus grande que celles obtenues avec les constantes de Daniele *et al.* (1985).
- iv) la valeur moyenne de K_{ps} calculée en utilisant les constantes de Chen et Reid (1993) est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celles obtenues en utilisant tous les autres ensembles de constantes. Ceci est dû aux valeurs élevées des constantes de formation des complexes $NaEDTA^{3-}$, $NaHEDTA^{2-}$ qui ont été

estimées par ces chercheurs. La formation importante de ces complexes implique une diminution de la concentration estimée de l'ion EDTA^{4-} (selon les équilibres 8 et 9 au tableau V.1). Ceci amène des estimations élevées de $\{\text{Pb}^{+2}\}$ et peut expliquer les valeurs élevées de K_{ps} obtenue en utilisant cet ensemble de constantes. C'est aussi la seule étude que nous avons trouvée dans la littérature où la formation du complexe $\text{NaH}_2\text{EDTA}^-$ est proposée.

5.1.4 Comparaison avec les valeurs de la littérature

Dans le tableau V.4 nous comparons nos valeurs de K_{ps} avec celles de la littérature. Le tableau montre une variation de plus de 2 ordres de grandeur dans les valeurs de K_{ps} . Une telle variation peut avoir plusieurs causes (Daskalakis et Helz, 1992) incluant la dimension des particules de $\text{PbS}_{(s)}$, la cristallinité du solide ou la présence de contamination (par exemple OH^- ou O^{2-} dans le solide). Par exemple, on note que notre valeur de K_{ps} pour la galène cristalline ($10^{-14,53}$) est beaucoup plus faible que celle de la forme moins cristalline ($10^{-13,80}$). C'est un résultat attendu parce que la galène cristalline est plus stable, donc moins soluble que sa forme moins cristalline.

Le tableau V.4 montre que notre valeur de K_{ps} pour la galène est très semblable à celle calculée à partir des valeurs de ΔG°_f par Schoonen et Barnes (1988) et raisonnablement proche de celle calculée par Bowers *et al.* (1984). Schoonen et Barnes (1988) ont utilisé les valeurs de ΔG°_f données dans Robie *et al.* (1979) pour la réaction:



et une valeur de la deuxième constante d'acidité de H_2S ($K_{a2} = 10^{-18,57}$) qu'ils ont déterminée.

Notre valeur de K_{ps} de la galène est aussi semblable à la valeur moyenne de K_{ps} rapportée par Dyrssen et Kremling (1990) si on tient compte de l'erreur associée; cette valeur moyenne a été calculée par ces auteurs à partir d'une compilation des valeurs de K_{ps0} pour la réaction 5.3 et des valeurs de la deuxième constante d'acidité de H_2S . Le fait que Dyrssen et Kremling (1990) aient considéré dans leur calcul de K_{ps} des valeurs de

constantes de K_{ps0} et K_{a2} provenant de plusieurs auteurs amène une erreur appréciable sur leur valeur moyenne de K_{ps} .

TABLEAU V.4 : Comparaison des valeurs du produit de solubilité de $PbS_{(s)}$ obtenues dans cette étude avec celles obtenues dans des études précédentes. K_{ps} correspond à la réaction $PbS_{(s)} + HS^+ \Leftrightarrow Pb^{+2} + HS^-$ ($T=25^\circ C$; $I=0$).

Phase solide	log K_{ps}	Référence
$PbS_{(s)}$ (?)	-13,97±0,57	Dyrssen et Kremling (1990)
$PbS_{(s)}$ ($Na_2S + Pb(NO_3)_2$)	-13,80±0,10	Cette étude
Galène	-14,85 [†]	Bowers <i>et al.</i> (1984).
Galène	-12,25±0,17	Uhler et Helz (1984)
Galène	-14,67 [†]	Schonnen et Barnes (1988)
Galène	-12,78	Thompson et Helz (1994)
Galène	-14,53±0,09	Cette étude

[†] K_{ps} calculés selon les valeurs de ΔG°_f .

Uhler et Helz (1984) sont les seuls (à part nous) à avoir mesuré récemment une valeur de K_{ps} pour la galène. Le tableau V.4 montre que leur valeur de K_{ps} ($10^{-12,25}$) est de plus de deux ordres de grandeur plus élevée que la valeur que nous rapportons ($10^{-14,53}$). Cette différence est surprenante puisque nous avons utilisé la même approche et le même ligand fort (EDTA) que Uhler et Helz (1984) pour la détermination du produit de solubilité de la galène. Ces auteurs n'ont cependant pas utilisé de programme de calcul de spéciation pour calculer leurs valeurs de $\{Pb^{2+}\}$ et de $\{HS^-\}$; ils ont dû faire des approximations concernant les espèces de Pb importantes afin de pouvoir faire leurs calculs manuellement. Dans leur calcul original rapporté dans Uhler et Helz (1984), ils ont négligé la formation de complexes de Pb avec Cl. Plus tard, Thompson et Helz (1994) ont recalculé la valeur de K_{ps} en tenant compte des chloro-complexes de Pb et ont rapporté que la valeur de K_{ps} de $PbS_{(s)}$ déterminée par Uhler et Helz (1984) devrait être de $10^{-12,78}$.

Nous avons repris les valeurs de Uhler et Helz (1984) en utilisant HYDRAQL; les données d'entrée ($[Pb]_T$, $\Sigma S(-II)$, pH, $[NaCl]$ et $[EDTA]$) étaient celles qu'ils ont rapportées dans leur publication originale et les constantes d'équilibre utilisées étaient celles mentionnées dans leur publication (voir tableau V.1). Nous avons obtenu, en

utilisant HYDRAQL, une valeur moyenne de K_{ps} ($10^{-12,3}$), presque identique à celle rapportée par ces chercheurs et différente de celle de Thompson et Helz (1994); ceci indique que les approximations faites par Uhler et Helz (1984) dans leur étude originale étaient valables. Nous avons également utilisé HYDRAQL avec, comme données d'entrée, les valeurs de $[Pb]_T$, $\Sigma S(-II)$, pH, $[NaCl]$ et $[EDTA]$ de Uhler et Helz (1984), et avec l'ensemble de constantes de formation de complexes avec EDTA suggéré par Daniele *et al.* (1985); nous avons alors obtenu une valeur de $K_{ps} = 10^{-12,4}$, c'est-à-dire toujours beaucoup plus élevée que celle que nous avons déterminée. Nous concluons donc que les différences entre les valeurs de K_{ps} de Uhler et Helz (1984) et la nôtre se situent au niveau des valeurs mesurées expérimentalement, c'est-à-dire $[Pb]_T$, $\Sigma[S(-II)]$ et pH.

D'autre part, Barrett et Anderson (1988) ont déterminé la solubilité de $PbS_{(s)}$ à bas pH ($pH < 2$) dans des solutions de fortes concentrations en NaCl (1 à 3 M) saturées en H_2S à pression atmosphérique. Dans leurs conditions, les complexes de Pb avec HS^- et OH^- étaient négligeables; seules les concentrations de Pb^{2+} et des chloro-complexes de Pb étaient importantes. Dans leur publication, Barrett et Anderson (1988) décrivent l'approche qu'ils ont utilisée pour comparer leurs résultats expérimentaux de solubilité de $PbS_{(s)}$ avec les prédictions obtenues avec des produits de solubilité de $PbS_{(s)}$ de la littérature. Cette approche implique le calcul de coefficients d'activité à des forces ioniques élevées à l'aide d'une équation donnée dans Helgeson *et al.* (1981). La figure 5.2 montre la comparaison des valeurs expérimentales de Barrett et Anderson (1988) avec les valeurs prédites en utilisant notre valeur de K_{ps} , celle de Bowers *et al.* (1984) et celle de Uhler et Helz (1984). Cette Figure montre clairement que notre valeur de K_{ps} prédit beaucoup mieux que celle de Uhler et Helz (1984), les valeurs expérimentales de Barrett et Anderson (1988), suggérant que la valeur de K_{ps} de Uhler et Helz (1984) est douteuse.

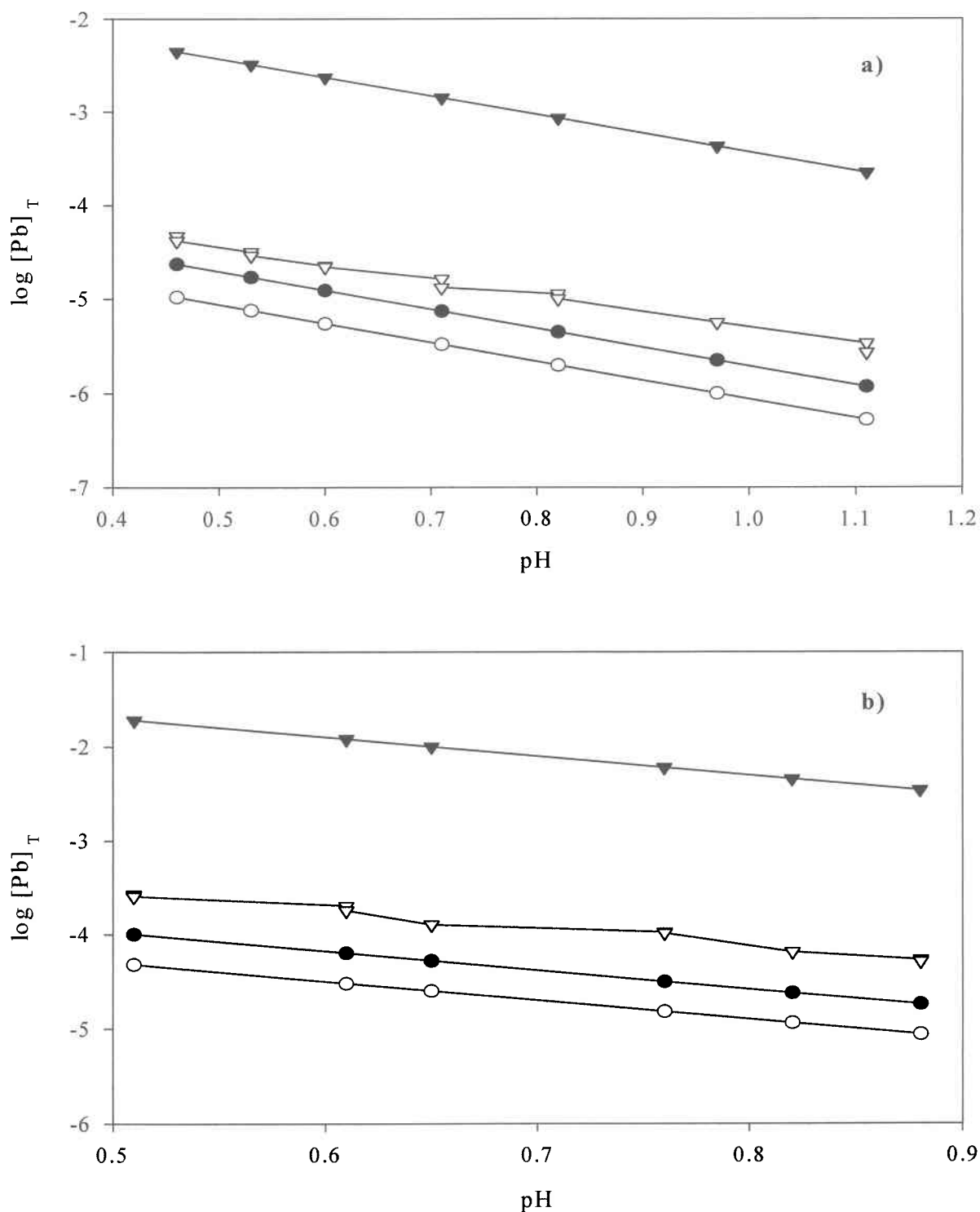
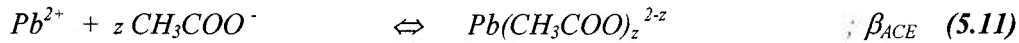
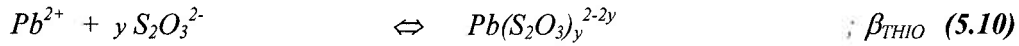
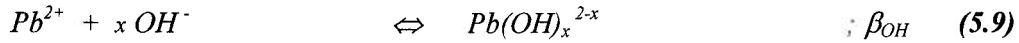
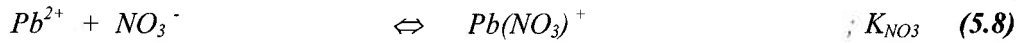
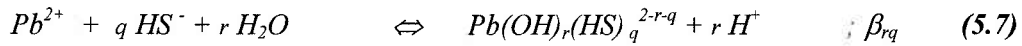
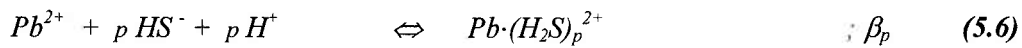
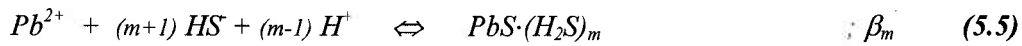
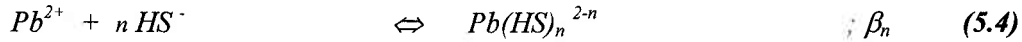


Figure 5.2 : Comparaison de la solubilité modélisée et expérimentale de la galène à 25°C dans des solutions 3 m (a) et 5 m (b) de NaCl et saturées en $H_2S_{(g)}$. Données expérimentales de Barrett et Anderson (1988) (∇), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} de Uhler et Helz (1984) (\blacktriangledown), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} de Bowers *et al.* (1985) (O), $[Pb]_T$ modélisée selon la valeur de K_{ps} obtenue dans la présente étude (\bullet).

5.2 Constantes de formation de complexes de Pb avec les sulfures

5.2.1. Modèle considéré pour expliquer les concentrations de Pb dissous.

Pour décrire les résultats expérimentaux présentés dans le tableau IV.6 nous avons considéré initialement les réactions suivantes en plus de l'expression du produit de solubilité :



où les β représentent les constantes de formation globales des complexes de plomb avec les ligands respectifs (bisulfures, hydroxydes, thiosulfates et acétate). La concentration totale de plomb en solution sera :

$$\begin{aligned} [Pb]_T = & [Pb^{2+}] + \Sigma[Pb(HS)_n^{2-n}] + \Sigma[PbS \cdot (H_2S)_m] + \Sigma[Pb \cdot (H_2S)_p^{2+}] + \Sigma[Pb(OH)_r(HS)_q^{2-r-q}] \\ & + [Pb(NO_3)^+] + \Sigma[Pb(OH)_x^{2-x}] + \Sigma[Pb(S_2O_3)_y^{2-2y}] + \Sigma[Pb(CH_3COO)_z^{2-z}] \end{aligned} \quad (5.12)$$

On notera que pour nos conditions expérimentales, les concentrations des espèces Pb^{+2} , $PbNO_3^+$, $Pb(OH)_x^{2-x}$, $Pb(S_2O_3)_y^{2-2y}$, $Pb(CH_3COO)_z^{2-z}$ sont toutes négligeables comparées aux valeurs de $[Pb]_T$ mesurées qui sont données au tableau 4.6. La figure 5.3 montre que les concentrations de ces espèces devraient toutes être faibles.

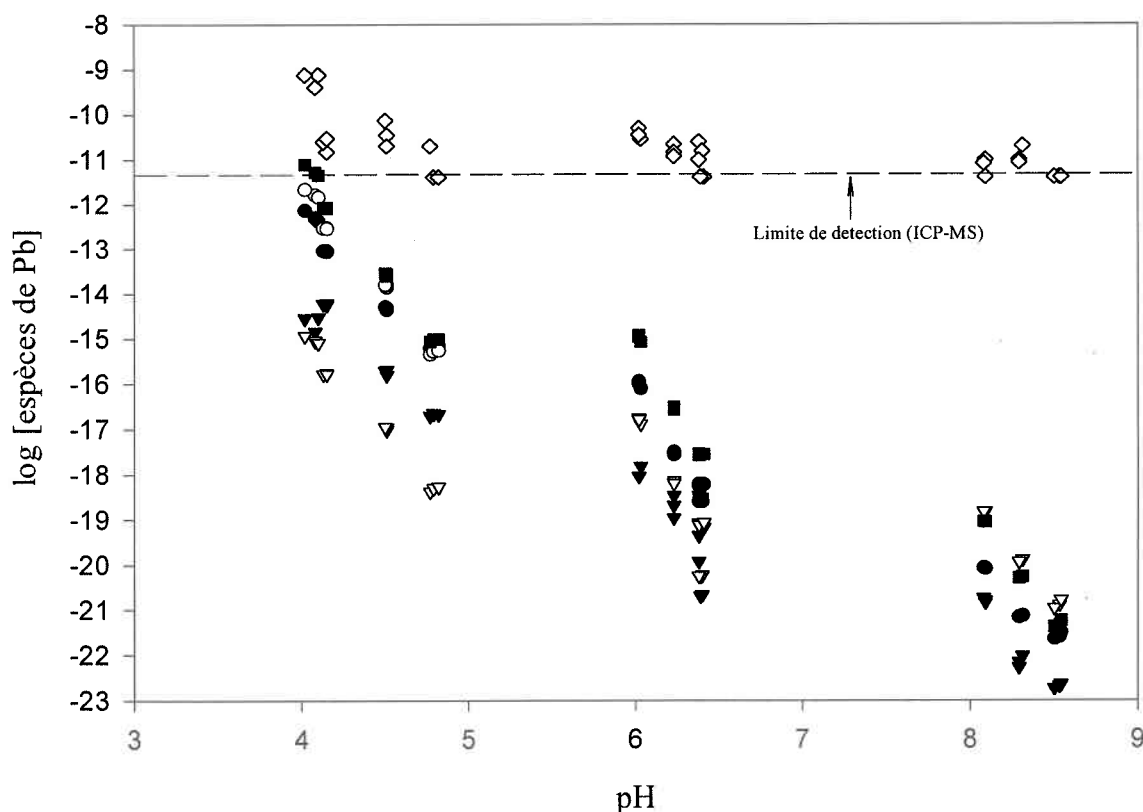


Figure 5.3 : Concentrations de Pb^{2+} (■), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^-$ (●), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ (▽), $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ (▼) et $\text{Pb}(\text{OH})^+$ (○) calculées avec HYDRAQL pour les conditions expérimentales de la 3^{ème} expérience pour déterminer les constantes de formation de complexes de Pb avec les sulfures. Ces conditions sont données dans le tableau IV.6. Les concentrations totales de Pb mesurées sont également indiquées (◇).

L'équation 5.12 peut donc être simplifiée pour s'écrire :

$$[\text{Pb}]_T = \sum[\text{Pb}(\text{HS})_n^{2-n}] + \sum[\text{PbS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_m] + \sum[\text{Pb} \cdot (\text{H}_2\text{S})_p^{2+}] + \sum[\text{Pb}(\text{OH})_r(\text{HS})_q^{2-r-q}] \quad (5.13)$$

En considérant que l'activité de la galène est égale à 1 et étant donné que le système a été équilibré avec la galène à une température constante de 25°C, la concentration du plomb libre ($[\text{Pb}^{+2}]$) peut être exprimée par:

$$[\text{Pb}^{+2}] = (K_{ps} \cdot \{\text{H}^+\}) / ([\text{HS}^-] \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2) \quad (5.14)$$

En combinant les expressions des constantes d'équilibre des réactions (5.4-5.7) aux équations (5.13) et (5.14), on obtient:

$$[\text{Pb}]_{\text{T}} = K_{\text{ps}} \cdot \phi \cdot \{\text{H}^+\} / ([\text{HS}^-] \cdot \gamma_1) \quad (5.15)$$

où

$$\begin{aligned} \phi = & \Sigma((\beta_n \cdot (\gamma_1)^n \cdot [\text{HS}^-]^n) / \gamma_{2-n}) \\ & + \Sigma(\beta_m \cdot [\text{HS}^-]^{m+1} \cdot (\gamma_1)^{m+1} \cdot \{\text{H}^+\}^{m-1}) \\ & + \Sigma((\beta_p \cdot (\gamma_1)^p \cdot [\text{HS}^-]^p \cdot \{\text{H}^+\}^p) / \gamma_2) \\ & + \Sigma((\beta_{rq} \cdot (\gamma_1)^q \cdot [\text{HS}^-]^q) / (\gamma_{2-r-q} \cdot \{\text{H}^+\}^r)) \end{aligned}$$

où γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité d'ions de charge 1 et 2 respectivement. Ici nous avons considéré que le coefficient d'activité des espèces neutres (γ_0) était égale à 1, donc $[\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})] = \{\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})\}$. Cette hypothèse est valide aux forces ioniques faibles qui prévalaient dans nos milieux réactionnels (Morel et Hering, 1993).

Pour déterminer la stœchiométrie des complexes et leurs constantes de formation dans nos conditions, nous avons d'abord examiné comment devaient dépendre du pH et de $[\text{HS}^-]$ chacun des complexes s'il était une espèce prédominante. Le tableau V.5 montre les pentes attendues de $\log [\text{Pb}]_{\text{T}}$ en fonction du pH et de $\log [\text{HS}^-]$ lorsque chacune des différentes espèces est prédominante. En examinant nos données expérimentales (tableau IV.6) et en les comparant aux pentes attendues (tableau V.5), nous avons pu choisir les stœchiométries des complexes qui correspondaient le mieux à nos données expérimentales. Selon la stœchiométrie choisie, nous avons modifié le terme ϕ dans l'équation 5.15 et avons utilisé le logiciel Systat (SPSS Inc.) pour extraire les valeurs des constantes de formation.

Tableau V.5 : Pentés attendues de $\log [\text{Pb}]_T$ en fonction du pH et de $\log [\text{HS}^-]$ lorsque différentes espèces sont prédominantes

Espèce	Pente en fonction de	
	pH	$\log [\text{HS}^-]$
$\text{Pb}(\text{HS})_n^{2-n}$	-1	n-1
$\text{PbS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_m$	-m	m
$\text{Pb} \cdot (\text{H}_2\text{S})_p^{2+}$	-(p+1)	p-1
$\text{Pb}(\text{OH})_r(\text{HS})_q^{2-r-q}$	r-1	q-1

Nous avons considéré tout d'abord le sous-ensemble des milieux réactionnels de pH entre 4,02 et 4,82 (V-1 à V-12 dans le tableau IV.6). Les valeurs de $[\text{Pb}]_T$ plus faibles que la limite de détection ont été fixées arbitrairement à $10^{-11,40}$ M. Le tableau IV.6 montre que, pour les milieux réactionnels du sous-système, $[\text{Pb}]_T$ diminue lorsque le pH augmente mais qu'il ne semble pas varier (ou qu'il varie un peu) avec $[\text{HS}^-]$. Une régression linéaire de $\log[\text{Pb}]_T$ et pH donne une pente de $-1,79$. Ce comportement de $[\text{Pb}]_T$ avec le pH est compatible avec les complexes de la forme $\text{Pb}(\text{HS})_n^{2-n}$ (avec $n=1$) et $\text{Pb} \cdot (\text{H}_2\text{S})_m^{2+}$ (avec $m=1$) lorsque ces espèces sont prédominantes (voir tableau V.5). Nous avons donc adopté les stœchiométries des complexes $\text{Pb}(\text{HS})^+$ et $\text{Pb} \cdot (\text{H}_2\text{S})_m^{2+}$ et avons calculé tour à tour leurs constantes de formation avec leurs erreurs correspondantes (intervalles de confiance de Wald à 95%) en utilisant la méthode de Gauss-Newton sur le logiciel Systat.

Dans le cas où on a considéré le complexe $\text{Pb}(\text{HS})^+$ (**modèle I**), l'expression de ϕ dans l'équation (5.15) se résumait à :

$$\phi = \beta_n \cdot [\text{HS}^-] \quad (\text{avec } n = 1) \quad (5.16)$$

Nous avons obtenu ainsi une valeur de $10^{8,44 \pm 0,64}$ pour β_n . Dans le cas où on a considéré le complexe $\text{Pb} \cdot (\text{H}_2\text{S})_m^{2+}$ (**modèle II**), l'expression de ϕ dans l'équation (5.15) se résumait à :

$$\phi = \beta_p \cdot \{\text{H}^+\} \cdot [\text{HS}^-] \cdot \gamma_1 / \gamma_2 \quad (5.17)$$

ce qui nous a donné une valeur de $10^{12,61 \pm 0,48}$ pour β_p . Les coefficients de détermination (r^2) obtenus étaient très semblables dans les deux cas. Nous avons également considéré la coexistence des deux espèces dans notre modèle de solubilité; dans ce cas, l'expression de ϕ dans l'équation (5.15) comprenait la somme des deux termes du côté droit des équations 5.16 et 5.17. Toutefois, les constantes β_n et β_p extraites de façon simultanée avec le programme Systat n'ont pas amélioré l'ajustement de nos données (r^2 semblable). Par contre, les valeurs des constantes étaient affectées, en particulier celle de β_n qui était rendue négative. Il est donc difficile de déterminer lequel des deux complexes existe dans ce gamme de pH. Pour pouvoir discriminer entre les deux complexes, il serait nécessaire d'avoir des mesures supplémentaires à des valeurs de pH plus faibles.

Par ailleurs, dans une deuxième étape, nous avons considéré le sous-ensemble des milieux réactionnels entre pH 6,02 et 8,54 (V-13 à V-33 dans le tableau IV.6). D'après le tableau IV.6 ce sous-ensemble de milieux réactionnels ne montre pas de dépendance de $[\text{Pb}]_T$ avec le pH ou avec $[\text{HS}^-]$. Ceci est en contradiction avec les résultats de Hemley (1953) et Giordano et Barnes (1979) qui ont proposé les complexes $\text{Pb}(\text{HS})_2$ et $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ qui prédisent une variation de $[\text{Pb}]_T$ avec $[\text{HS}^-]$. Mentionnons aussi que le complexe $\text{PbS} \cdot 2\text{H}_2\text{S}$ proposé par Anderson (1962) et Nriagu (1971) pour expliquer leurs résultats ne peut pas être invoqué pour expliquer les nôtres. En effet, ce complexe exige que la pente de $\log [\text{Pb}]_T$ vs $\log [\text{HS}^-]$ soit de 2. Ce n'est évidemment pas le cas pour nos résultats présentés dans le tableau IV.6.

Pour expliquer nos résultats nous avons considéré l'espèce $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})$ qui est le seul complexe présent dans l'équation (5.13) pour lequel $[\text{Pb}]_T$ devrait montrer le comportement observé. Nous avons donc considéré deux modèles; l'un comprenant les complexes $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})$ et $\text{Pb}(\text{HS})^+$ (**modèle I**); l'expression de ϕ dans l'équation 5.15 devenait alors:

$$\phi = (\beta_n \cdot [\text{HS}^-]) + (\beta_{\text{rq}} \cdot \gamma_1 \cdot [\text{HS}^-] / \{\text{H}^+\}) \quad (5.18)$$

et l'autre comprenant les complexes $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})$ et $\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{S}^{2+}$ (**modèle II**); l'expression de ϕ dans l'équation 5.15 devenait alors:

$$\phi = (\beta_p \cdot \gamma_1 \cdot [\text{HS}^-] \cdot \{\text{H}^+\} / \gamma_2) + (\beta_{\text{rq}} \cdot \gamma_1 \cdot [\text{HS}^-] / \{\text{H}^+\}) \quad (5.19)$$

Pour effectuer l'extraction de la constante de formation du complexe Pb(OH)(HS) , la valeur de la constante de formation de Pb(HS)^+ (β_n) ou celle de $\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{S}^{2+}$ (β_p) étaient fixées à leurs valeurs déterminées précédemment ($10^{8,44}$) et ($10^{12,61}$) respectivement. Ensuite, on demandait au programme Systat de calculer la constante de formation de Pb(OH)(HS) . Nous avons ainsi obtenu, pour le modèle I, une valeur de β_{rq} de $10^{3,53\pm 0,16}$, tandis que pour le modèle II la valeur de β_{rq} était de $10^{3,54\pm 0,16}$. Selon ces résultats, le seul complexe qui détermine la solubilité de Pb pour le sous-ensemble considéré est Pb(OH)(HS) .

Finalement, nous avons pris l'ensemble des données du tableau IV.6 (V-1 à V-33) et avons considéré les deux modèles décrits précédemment, pour lesquels les valeurs de ϕ sont exprimés par les équations 5.18 et 5.19. La constante de formation de Pb(OH)(HS) était fixée à sa valeur déterminée à l'étape précédente ($\beta_{\text{rq}} = 10^{3,53\pm 0,16}$) et on demandait au programme Systat de réajuster la constante de formation de Pb(HS)^+ pour le modèle I ou celle de $\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{S}^{2+}$ pour le modèle II. Nous avons obtenu de cette façon des valeurs de $\beta_n = 10^{8,37\pm 0,51}$ et de $\beta_p = 10^{12,49\pm 0,49}$, c'est-à-dire des valeurs très semblables à celles obtenues en ne considérant que le sous-ensemble V-1 à V-12. Cette dernière procédure nous a permis de diminuer les erreurs des estimations. Ce sont ces dernières valeurs de constantes que nous considérons les meilleures et qui nous présentons dans le tableau V.6 sous la forme du **modèle I** : $\text{Pb(HS)}^+ + \text{Pb(OH)(HS)}$ et du **modèle II** : $\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{S}^{2+} + \text{Pb(OH)(HS)}$.

Mentionnons que, dans des expériences de solubilité, il n'est pas possible de distinguer le complexe Pb(OH)(HS) du complexe $\text{PbS}_{(\text{aq})}$ étant donné que la formation de ces deux complexes est indépendante du pH et de $[\text{HS}^-]$. Nous avons donc choisi arbitrairement l'espèce Pb(OH)(HS) .

5.2.2. Comparaison avec les données de la littérature.

Dans le tableau V.6, on compare les stœchiométries et les constantes de formation des complexes que nous avons déterminées dans ce travail avec celles rapportées dans la littérature. Il est à noter qu'on exprime, de façon systématique, la formation des complexes en termes de Pb^{2+} et HS^- en utilisant la valeur de K_{ps} mesurée ou calculée dans chaque étude ainsi que les constantes d'acidité de H_2S ($K_{\text{a1}} 10^{-6,99}$; $K_{\text{a2}} 10^{-13,9}$). Pour les cas où la valeur de K_{ps} n'a pas été déterminée dans les études originales, nous avons utilisé la valeur de K_{ps} ($10^{-14,53}$) déterminée dans la présente étude.

Le complexe $\text{Pb}(\text{HS})^+$ que nous avons identifié comme possible dans nos conditions a été rapporté aussi par Dyrssen (1988), par Zhang et Millero (1994) et par Al-Farawati et van den Berg (1999). La valeur de la constante de formation de ce complexe ($10^{5,0}$) proposée par Dyrssen (1988) est cependant environ 3 ordres de grandeur plus faible que la notre et est douteuse pour les raisons suivantes. Il ne s'agit pas d'une valeur obtenue expérimentalement, mais plutôt d'une valeur calculée par la méthode LFR ("Linear Free Energy Relationship") où il comparait les constantes de formation de complexes de sulfures de métaux avec les constantes d'extraction dans CCl_4 des complexes métaux-dithizonate. Cette approche a été critiquée récemment par Davison *et al.* (1999). Pour déterminer la constante de formation du complexe $\text{Pb}(\text{HS})^+$, Zhang et Millero (1994) ont titré avec des sulfures des solutions de Pb préparées dans l'eau de mer; ils ont mesuré la concentration de sulfure labile par voltammétrie (CSSWV; Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry). Dans l'application de cette procédure, ils ont fait plusieurs hypothèses :

- i) les complexes de Pb avec les sulfures ne contribuaient pas au courant mesuré par voltamétrie;
- ii) les complexes formés entre le Pb et les sulfures suivaient une stœchiométrie uniquement du type: $\text{Pb}(\text{HS})_n^{2-n}$;
- iii) il n'y avait pas de perte de sulfure due à la réaction des sulfures avec les déchets de mercure accumulés dans la cellule polarographique à cause des changements de gouttes.

La valeur de la constante ($10^{7,10}$) qu'ils obtiennent est une constante conditionnelle qui s'applique à l'eau de mer. Cette constante de formation pourrait être sous-estimée parce qu'ils n'ont pas tenu compte dans leur calcul la formation de chloro-complexes de Pb et qu'ils ont fait l'hypothèse que les complexes Pb-sulfures sont non-labiles. Al-Farawati et van den Berg (1999) ont rapporté que la constante de Zhang et Millero (1994), corrigée pour tenir compte de des chloro-complexes, était de $10^{8,64}$. Une fois corrigée avec l'équation de Davies pour la ramener à dilution infinie, cette dernière valeur devient $10^{9,14}$ (tableau V.6). Elle est un peu plus élevée que la valeur que nous rapportons.

Pour leur part, Al-Farawati et van den Berg (1999) ont obtenu une valeur pour la constante de formation de $\text{Pb}(\text{HS})^+$ ($10^{8,0}$) en utilisant une méthode de compétition de ligand; le ligand utilisé était l'oxine. Le complexe Pb-oxine était mesuré par voltamétrie en flux continu (FA-CSV; Flow Analysis-Cathodic Stripping Voltammetry). En présence de sulfure, la concentration du complexe Pb-oxine diminuait à cause de la complexation de Pb par les sulfures. Nous avons corrigé la constante proposée par Al-Farawati et van den Berg (1999) avec l'équation de Davies pour la ramener à $I=0$ ce qui nous a donné $10^{8,50}$. Cette dernière valeur est très semblable à celle que nous rapportons au tableau V.6.

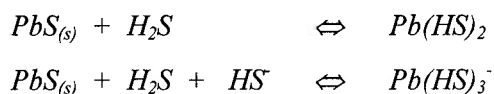
TABLEAU V.6 : Comparaison de la stœchiométrie et des valeurs logarithmiques des constantes de formation de Pb avec les sulfures trouvées dans cette étude avec celles données dans la littérature.

Équilibre	log K (25° C)	I=?	Méthodes et Références
$Pb^{2+} + HS^- \Leftrightarrow Pb(HS)^+$	5,0	I=?	LFR : Dyrssen (1988)
	7,10±0,5	I=0,7	CSSWV : Zhang et Millero (1994)
	8,64 †		
	9,14 ‡	I=0	
	6,44	I=0,7	Compétition de ligand: Al-Farawati et van den Berg (1999)
	8,00±0,19 †		
	8,50 ‡	I=0	
	8,37±0,51	I=0	Solubilité : Cette étude (Modèle I)
$Pb^{2+} + HS^- + H^+ \Leftrightarrow Pb \cdot (H_2S)^{2+}$	12,49±0,49	I=0	Solubilité : Cette étude (Modèle II)
$Pb^{2+} + HS^- + H_2O \Leftrightarrow Pb(HS)(OH) + H^+$	3,53±0,16	I=0	Solubilité : Cette étude (Modèle I)
	3,54±0,16		Solubilité : Cette étude (Modèle II)
$Pb^{2+} + 2HS^- \Leftrightarrow Pb(HS)_2$	14,72 ¥	I=0	Solubilité : Hemley (1953)
	14,71 ¥	I=0;	Solubilité : Giordano et Barnes (1979)
		30°C	
	12,50	I=?	LFR : Dyrssen (1988)
	13,50±0,4	I=0,7	CSSWV : Zhang et Millero (1994)
	15,04 †		
	15,79 †	I=0	
	14,83	I=0,7	Titration de $\Sigma S(-II)$: Al-Farawati et van den Berg (1999)
	16,37±0,01 †		
	17,12 †	I=0	
$Pb^{2+} + 3HS^- \Leftrightarrow Pb(HS)_3^-$	13,87	I=0,7	Compétition de ligand: Al-Farawati et van den Berg (1999)
	15,40±0,05 †		
	16,16 †	I=0	
	15,82 ¥	I=0	Solubilité : Hemley (1953)
	15,81 ¥	I=?;	Solubilité : Anderson (1962)
		30°C	
	19,02 ¥	I=0;	Solubilité : Nriagu (1971)
	90°C		
$Pb^{2+} + 3HS^- + H^+ \Leftrightarrow PbS \cdot 2H_2S$	15,91 ¥	I=0;	Solubilité : Giordano et Barnes (1979)
		30°C	
	22,71 ¥	I=?;	Solubilité : Anderson (1962) :
		30°C	
	26,41 ¥	I=0;	Solubilité : Nriagu (1971) :
		90°C	

(†) Constantes conditionnelles corrigées par les réactions secondaires du Pb avec des ligands présents dans l'eau de mer. (‡) Constantes corrigées par les réactions secondaires du Pb de l'eau de mer et ramenées à dilution infinie avec l'équation de Davies. (¥) Constantes exprimées en termes de l'ion Pb^{2+} et de HS^- en utilisant K_{a1} ($10^{-6,99}$) ainsi que la valeur de K_{ps} ($10^{-14,53}$) obtenue dans la présente étude; pour les cas des constantes de Giordano et Barnes (1979) nous avons aussi utilisé la valeur de K_H ($10^{-0,99}$) pour la réaction $H_2S_{(g)} \Leftrightarrow H_2S_{(aq)}$.

Pour les complexes autres que $Pb(HS)^+$, la stœchiométrie que nous avons trouvée diffère de celle rapportée dans la littérature. Pour expliquer nos résultats, nous proposons le complexe mixte $Pb(HS)(OH)$ alors que les autres chercheurs proposent les complexes $Pb(HS)_2$ (Hemley, 1953; Giordano et Barnes, 1979; Dyrssen, 1988; Zhang et Millero, 1994; Al-Farawati et van den Berg, 1999), $Pb(HS)_3^-$ (Hemley, 1953; Nriagu, 1971; Giordano et Barnes, 1979) et $PbS \cdot 2H_2S$ (Anderson, 1962; Nriagu, 1971). La comparaison des constantes de formation est donc impossible. Par contre, nous avons comparé aux figures 5.4 et 5.5 nos valeurs expérimentales de $[Pb]_T$ avec celles prédites par les modèles proposés dans les études précédentes pour nos conditions expérimentales ($\Sigma S(-II)$, pH, I). Une comparaison semblable de nos valeurs expérimentales de $[Pb]_T$ avec celles prédites par le modèle I est montrée également à la figure 5.5. La comparaison des valeurs de $[Pb]_T$ avec celles prédites par notre modèle II donne des résultats semblables à ceux montrés pour le modèle I. Pour calculer les valeurs de $[Pb]_T$ prédites qui sont montrées aux figures 5.4 et 5.5 nous avons utilisé les modèles et valeurs suivantes :

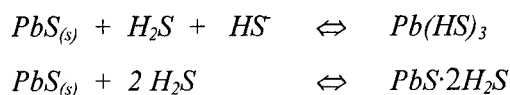
-modèle de Hemley (1953). Les constantes de formation des complexes $Pb(HS)_2$ et $Pb(HS)_3^-$ sont données par l'auteur à $I=0$ pour une température de $25^\circ C$; elles sont exprimées sous la forme:



Nous avons utilisé les constantes de formation des complexes de Hemley (1953) telles que présentées ci-dessus sans effectuer aucune correction.

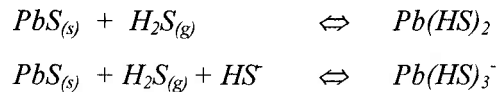
-modèle de Anderson (1962). Les constantes de formation des complexes $PbS \cdot 2H_2S$ et $PbS \cdot H_2S \cdot HS^-$ (la stœchiométrie de cette dernière espèce équivaut à celle du complexe $Pb(HS)_3^-$) sont rapportées par Anderson (1962) pour une température de $30^\circ C$ et des conditions de force ionique non spécifiées. Nous avons dû utiliser les constantes fournies par l'auteur sans aucune correction.

-modèle de Nriagu (1971). Les constantes de formation du complexe $Pb(HS)_3^-$ et $PbS \cdot 2H_2S$ sont données à $I=0$ pour une température de $90^\circ C$; elles sont exprimées sous la forme:



Le solide utilisé dans les expériences était la galène. Nous avons utilisé les constantes de formation des complexes telles que présentées dans Nriagu (1971), c'est-à-dire sous la forme montrée ci-dessus et sans aucune correction de notre part.

-modèle de Giordano et Barnes (1979). Les constantes de formation des complexes $Pb(HS)_2$ et $Pb(HS)_3^-$ sont données à $I=0$ et pour une température de $30^\circ C$; elles sont exprimées sous la forme:



Le solide utilisé dans les expériences était la galène. Nous avons utilisé les constantes de formation des complexes telles que présentées dans Giordano et Barnes (1979), c'est-à-dire sous la forme montrée ci-dessus et sans aucune correction de notre part.

-modèle de Dyrssen (1988). Les constantes de formation des complexes $Pb(HS)^+$ et $Pb(HS)_2$ sont données par Dyrssen (1988) pour des conditions de température et de force ionique non spécifiées. Nous avons utilisé les constantes fournies par l'auteur sans faire aucune correction ainsi que leur valeur rapportée pour le produit de solubilité de la galène ($10^{-13,50}$).

-modèle de Zhang et Millero (1994). Les constantes de formation des complexes $Pb(HS)^+$ et $Pb(HS)_2$ ont été rapportées à la force ionique de l'eau de mer, ces constantes ont ensuite été corrigées par Al-Farawati et van den Berg (1999) pour tenir compte de la formation des chloro-complexes de Pb (voir le tableau V.6). Nous avons recalculé ces dernières constantes pour $I=0$ avec l'équation de Davies avant de les utiliser.

-modèle de Al-Farawati et van den Berg (1999). Les constantes de formation de $Pb(HS)^+$ et $Pb(HS)_2$ obtenues par la méthode de compétition de ligand ont été rapportées à la force ionique de l'eau de mer; elles étaient corrigées pour tenir compte de la formation des chloro-complexes de Pb. Nous avons recalculé ces constantes pour $I=0$ avec l'équation de Davies avant de les utiliser.

La figure 5.5 montre que les modèles de Nriagu (1971), Zhang et Millero (1994) et Al-Farawati et van den Berg (1999) surestiment, de façon générale, les valeurs prédites de $[Pb]_T$ comparativement à nos valeurs expérimentales. Ces résultats suggèrent que ces modèles sont inadéquats. Les modèles de Anderson (1962), Dyrssen (1988) et Giordano

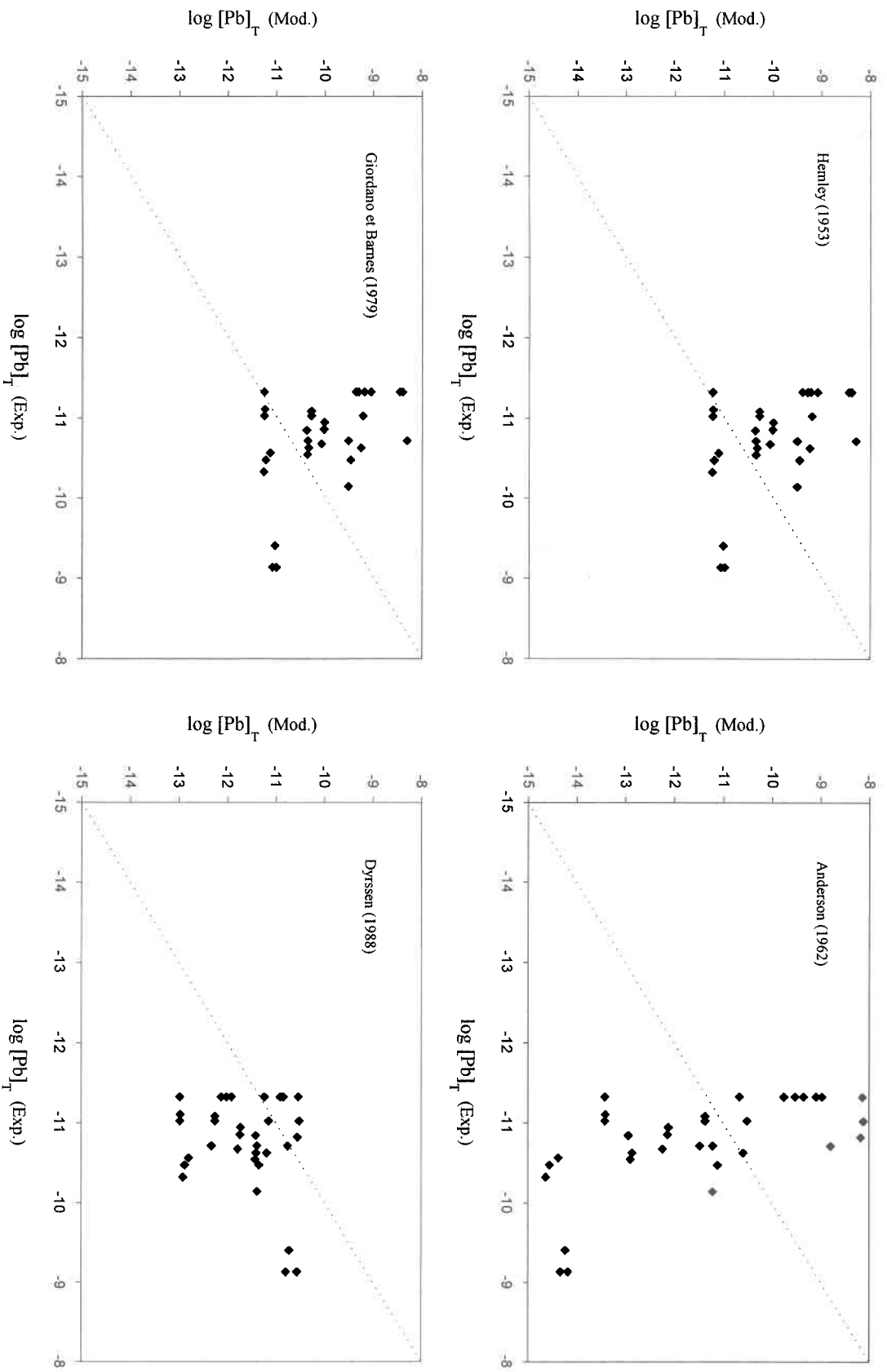


Figure 5.4 : Comparaison entre les valeurs de $[\text{Pb}]_T$ mesurées dans des solutions sulfureuses en équilibre avec la galène et celles calculées avec différents modèles de solubilité proposés dans la littérature.

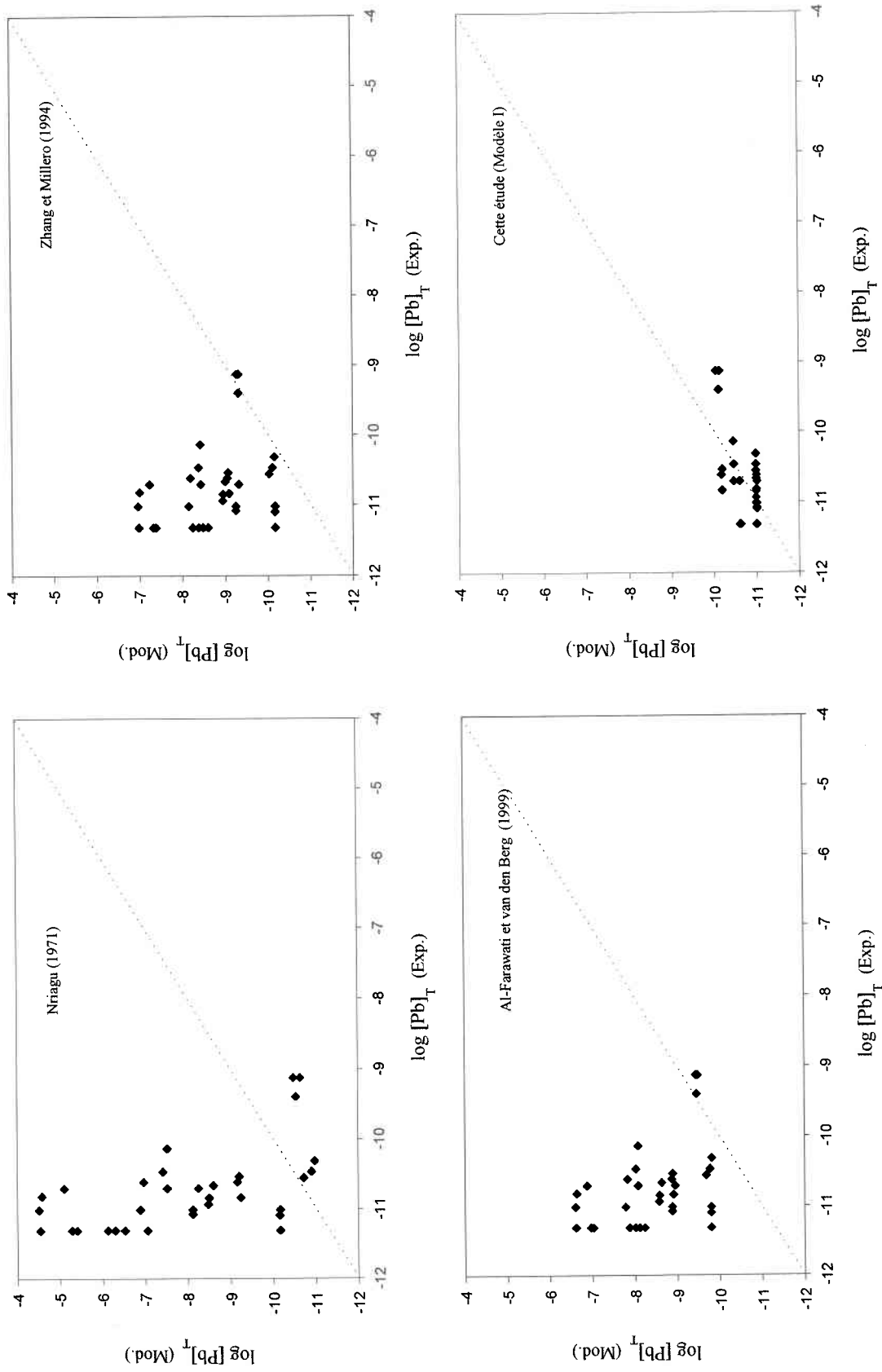


Figure 5.5 : Comparaison entre les valeurs de $[\text{Pb}]_T$ mesurées dans des solutions sulfureuses en équilibre avec la galène et celles calculées avec différents modèles de solubilité proposés dans la littérature et le modèle I proposé dans la présente étude.

et Barnes (1979) ne prédisent pas bien nos résultats, mais le comportement entre $[Pb]_T$ prédit et mesuré ne montre pas une tendance générale comme dans le cas des autres modèles. La figure 5.5 montre que notre modèle explique mieux nos résultats expérimentaux de $[Pb]_T$ que les autres modèles. L'accord n'est cependant pas excellent, probablement dû aux faibles concentrations de Pb impliquées, et pourrait être amélioré. Ceci demanderait sans doute l'obtention de meilleures données expérimentales obtenues probablement sous des conditions expérimentales qui permettraient de mieux déterminer l'identité des complexes. Par exemple, l'existence de l'espèce $Pb(HS)(OH)$ pourrait être vérifiée en augmentant la gamme de pH (entre 6 et 12); la gamme de $\Sigma[S(-II)]$ pourrait aussi être variée. Si la solubilité de Pb est expliquée par la présence de ce complexe dans la gamme de pH où les complexes $Pb \cdot H_2S^{2+}$ ou $PbHS^+$ deviennent négligeables (c-à-d; à $pH > 6,0$), alors $[Pb]_T$ devrait être indépendante du pH ainsi que de $\Sigma[S(-II)]$.

Finalement, pour mieux illustrer le comportement des prédictions obtenues avec nos modèles nous avons calculé la solubilité de Pb dans des solutions en équilibre avec la galène à une force ionique de 1 mM. Ces prédictions sont montrées dans la figure 5.6. De plus, nous avons également estimé la concentration de l'ion Pb^{2+} pour des solutions sulfureuses $10 \mu M$ à la même force ionique et en utilisant notre valeur de K_{ps} ($10^{-14,53}$). Nous présentons ces prédictions aussi dans la figure 5.6 afin de montrer que les valeurs de $[Pb^{2+}]$ sont négligeables, pour les pH des eaux naturelles, devant les concentrations estimées des complexes proposés. Selon nos modèles, ce n'est que pour des solutions acides contenant de très faibles valeurs de $\Sigma[S(-II)]$, que $[Pb^{2+}]$ sera l'espèce prédominante.

Toutefois, il est à noter que les prédictions montrées à la figure 5.6 ne tiennent pas compte des complexes potentiels avec les ligands organiques (tels que les thiols) présents dans les milieux anoxiques. Une complexation forte du Pb par ces ligands pourraient peut-être expliquer les concentrations élevées de Pb fréquemment observées dans les milieux anoxiques.

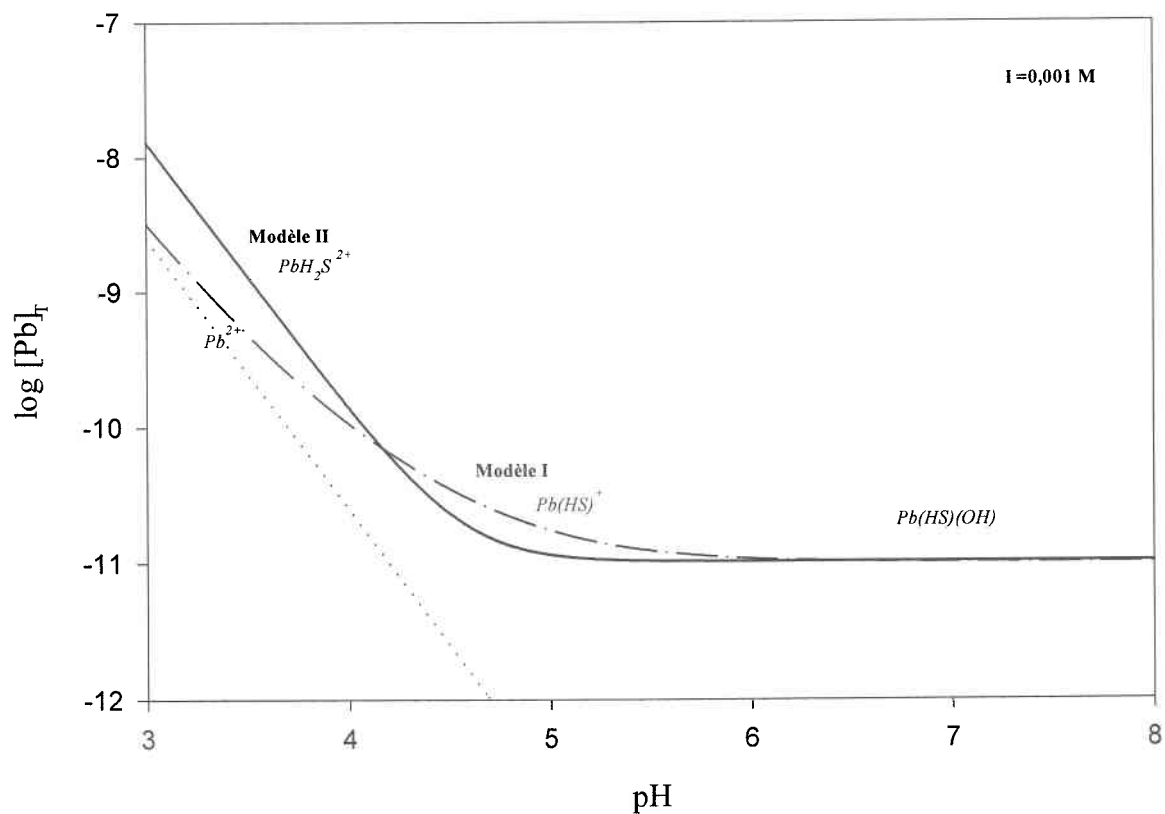


Figure 5.6 : Valeurs de $[Pb]_T$ prédites par le modèle I (lignes en traits segmentés) et le modèle II (lignes en traits pleins) en fonction du pH à $I = 1 \text{ mM}$. La ligne en traits pointillés représente les prédictions de la concentrations de l'ion Pb^{2+} pour des solutions de sulfure $10 \mu\text{M}$.

6 CONCLUSIONS

La justesse de l'estimation du produit de solubilité de la galène (K_{ps}) dépend de plusieurs facteurs. Pour le cas de l'approche expérimentale décrite dans cette étude (solubilité en présence d'un ligand fort), nous avons trouvé que le choix de l'ensemble des constantes impliquant les équilibres du ligand fort utilisé (dans ce cas l'EDTA), joue un rôle critique dans le calcul de $\{Pb^{2+}\}$ et par conséquent dans l'estimation de K_{ps} . Nous avons constaté que ceci peut influencer les estimations de K_{ps} par plus d'un ordre de grandeur. Évidemment, d'autres ligands forts pourraient être utilisés (ex. DTPA; acide diéthylènetrinitrilepentaacétique), cependant les constantes d'acidité et les constantes de formation de ces ligands avec les différents cations présents dans les milieux réactionnels ne sont pas bien connues.

La valeur de la constante du produit de solubilité estimée dans la présente étude est en contradiction avec la valeur déterminée par Uhler et Helz (1984). Nous soupçonnons que cette dernière est incorrecte puisqu'elle ne se compare à aucune autre valeur de K_{ps} , incluant les estimations thermodynamiques de K_{ps} . De plus, elle est plus grande que la valeur de K_{ps} que nous avons estimée pour la phase de $PbS_{(s)}$ moins cristalline qui devrait être, en principe, plus soluble que la galène comme nos déterminations de K_{ps} l'ont montré. En revanche, la valeur de K_{ps} de la galène rapportée dans cette étude est raisonnablement en accord avec les estimations thermodynamiques et montre une bonne concordance avec les données expérimentales d'autres chercheurs.

Notre étude a montré que le plomb est très peu soluble dans des solutions sulfureuses en équilibre avec la galène à 25°C, ce qui peut être expliqué principalement par la valeur faible de son produit de solubilité et probablement aussi par la formation de complexes, relativement faibles, contenant le ligand bisulfure et dont la formation est indépendante de $[HS^-]$ comme le suggèrent nos résultats. Nos données expérimentales ont été expliquées par deux modèles équivalents impliquant chacun deux complexes. Le

modèle I comprend l'espèce $\text{Pb}(\text{HS})^+$ qui avait été déjà identifiée dans des études précédentes. La valeur que nous obtenons pour la constante de formation de ce complexe est similaire à des valeurs proposées dans certaines des études précédentes.

Nous avons proposé également l'existence de deux espèces qui n'avaient pas été proposées précédemment dans les modèles de complexation du Pb impliquant les sulfures. Ces complexes sont $\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{S}^{2+}$ et $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})$. Le complexe mixte $\text{Pb}(\text{OH})(\text{HS})$ est proposé dans nos deux modèles tandis que l'espèce $\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{S}^{2+}$ est proposé uniquement dans le modèle II. Étant donné que les espèces $\text{Pb}(\text{HS})^+$ et $\text{PbH}_2\text{S}^{2+}$ expliquent, de façon équivalente, la tendance de nos mesures de Pb dissous pour les milieux acides, il n'a pas été possible de déterminer de façon certaine la stœchiométrie du complexe prédominant. Les deux modèles présentés dans cette étude prédisent, en général, des concentrations plus faibles de Pb dissous que la plupart des modèles trouvés dans la littérature. Cependant, dans certains cas nos valeurs expérimentales de Pb dissous sont plus élevées que celles prédites par certains autres modèles. Cette disparité des résultats suggère que la question concernant la stœchiométrie et les constantes de formation des complexes de Pb avec les sulfures n'est pas complètement résolue encore. D'autres études où on varierait les conditions expérimentales ($\Sigma\text{S}(-\text{II})$, pH), sur une gamme plus étendue qu'ici, seront nécessaires pour en arriver à des conclusions définitives.

7 BIBLIOGRAPHIE

- Ahrland S., Chatt J. et Davies N.R. (1958). The relative affinity of ligand atoms for acceptor molecules and Ions. *Quart. Rev. Chem. Soc.* **12**, 265.
- Al-Farawati R. et van den Berg C. M. G. (1999). Metal-sulfide complexation in seawater. *Mar. Chem.* **63**, 331-352.
- APHA, AWWA et WPCF (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewaters*. 17th Edition. Baltimore, American Public Health Association.
- Anderegg G. (1993). Determination of stability constants of metal complexes with potentiometric pH titrations. *Anal. Chim. Acta* **282**, 485-488.
- Anderson (1962). The solubility of PbS in H₂S-water solutions. *Econ. Geol.* **57**, 809-828.
- Barrett T. J. et Anderson G. M. (1982). The Solubility of sphalerite and galena in NaCl brines. *Econ. Geol.* **77**, 1923-1933.
- Barrett T. J. et Anderson G. M. (1988). The solubility of sphalerite and galena in 1-5 *m* NaCl solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 813-820.
- Boulègue J. et Michard G. (1978). Constantes de formation des ions polysulfures S₆⁻², S₅⁻² et S₄⁻² en phase aqueuse. *Journal Français d'Hydrologie*. 9, Fasc. (I) **25**, 27-34.
- Bowers T., Jackson K. J. et Helgeson H. C. (1984). *Equilibrium Activity Diagrams. For Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 kb and 600°C*. New York, Springer-Verlag, 325 p.
- Bruner L. et Zawadski J. (1910). Über die gleichgewichte bei der schwefelwasserstoffalung der metalle. *Z. Anorg. Chem.* **65**, 136-151.
- Buffle J. (1988). *Complexation Reactions in Aquatic Systems. An analytical approach*. London, Ellis Horwood Ltd, 692 p.
- Carignan R., St-Pierre S, et Gächter R. (1994). Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments : Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 468-474.
- Chen M. et Reid R. S. (1993). Solution speciation in the aqueous Na(I)-EDTA and K(I)-EDTA systems. *Can. J. Chem.* **71**, 763-768.

- Cline J. E. (1969). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- CNRC (1978). Effets du plomb dans l'environnement. Conseil National de la Recherche du Canada, Comité associé du CNRC sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. Rapport No. 16737, 851 p.
- Creed J., Martin T., Lohring L et O'Dell J. (1992). Minimizing chloride interferences produced by combination acid digestions using palladium and hydrogen as a matrix modifier in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 102-106.
- Cutter G.A. et Oatts T.J. (1987). Determination of dissolved sulfide and sedimentary sulfur speciation using gas chromatography-photoionisation detection. *Anal. Chem.* **59**, 717-721.
- Daniele P.G., Rigano C. et Sammartano S. (1985). Ionic strength dependence of formation constants. Alkali metal complexes of ethylenediaminetetraacetate, nitriloacetate, diphosphate, and triphosphate in aqueous solution. *Anal. Chem.* **57**, 2956-2960.
- Daskalakis K. D. et Helz G. R. (1992). Solubility of CdS (Grennokitite) in sulfidic waters at 25°C. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2462-2468.
- Davison W., Phillips N. et Tabner B. J. (1999). Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquat. Sci.* **61**, 23-43.
- Dyrssen D. (1985). Metal complex formation in sulphidic seawater. *Mar. Chem.* **15**, 285-293.
- Dyrssen D. (1988). Sulfide complexation in surface seawater. *Mar. Chem.* **24**, 143-153.
- Dyrssen D. et Kremling K. (1990). Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters. *Mar. Chem.* **30**, 193-204.
- Emerson S., Jacobs L. et Tebo B. (1983). The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. Dans : *Trace Metals in Sea Water*. Wong C. S.; Boyle E.; Bruland K. W.; Burton J. D. et Goldberg E.D. (Eds.). New York, Plenum Press, pp. 579-608.
- Gaillard J.-F., Jeandel C., Michard G., Nicolas E. et Renard D. (1986). Interstitial water chemistry of Villefranche Bay sediments : Trace metal diagenesis. *Mar. Chem.* **18**, 233-247.

- Giggenbach W. (1971). Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second ionisation constant of hydrogen sulfide. *Inorg. Chem.* **10**, 1333-1338.
- Giordano T.H. et Barnes H.I. (1979). Ore solution chemistry VI. PbS solubility in bisulfide solutions to 300°C. *Econ. Geol.* **74**, 1637-1646.
- Goates J.R., Gordon M.B. et Faux N.D. (1952). Calculated values for the solubility product constants of the metallic sulfides. *Jour. Am. Chem. Soc.* **74**, 835-836.
- Grasshoff K., Ehrhardt M. et Kremling K. (Eds.). (1983). *Methods of Seawater Analysis*. Weinheim, Verlag Chemie, 419 p.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H. et Flowers G.C. (1981). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *Amer. J. Sci.* **281**, 1249-1516.
- Helz G.R., Charnock J.M., Vaughan D.J. et Garner C.D. (1993). Multinuclearity of aqueous copper and zinc bisulfide complexes : an EXAFS investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **57**, 15-25.
- Hemley J.J. (1953). A study of lead sulfide and its relation to ore deposition : *Econ. Geol.* **48**, 113-138.
- Huerta-Díaz M.A., Tessier, A. Carignan R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochem.* **13**, 213-233.
- Kapustinsky A.F. (1940). Solubility product and the solubility of metal sulfides in water. *Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie de Sciences de l'U.R.S.S.* **28**, 144-147.
- Kato H. et Watase T. (1937). Activity product and precipitation of lead sulfide. *Jour. Chem. Soc. Japan.* **58**, 972-976.
- Kivalo P. et Ringbom A. (1956). Polarographic determination of the solubility products of the sulfides of lead and cadmium. *Suomen Kemistilehti* **29**, 109-112.
- Kopelove A., Franklin S. et Miller G.M. (1989). Low ionic strength pH measurement. *American Laboratory.* **June**, 40-47.
- Latimer W. M. (1952). *Oxidation Potentials*. 2nd. Edition. New Jersey, Prentice-Hall Inc.
- Luther III G.W., Church T. et Powell D. (1991). Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea. *Deep-Sea Research* **38(2)**, S1121-S1137.

- Luther III G.W. et Ferdelman T.G. (1993). Voltammetric characterization of iron(II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewater. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1154-1163.
- Luther III G.W. et Tsamakis E. (1989). Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean. *Mar. Chem.* **27**, 165-177.
- Morel F.M.M. et Hering J.G. (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. New York, John Wiley & Sons Inc. 377 p.
- NIST. (1997). Critical Stability Constants of Metal Complexes Database. NIST Standard Reference Database 46. Version 5. U.S. Dept. Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Nriagu J. O. (1971). Studies in the system $PbS-NaCl-H_2S-H_2O$: Stability of lead(II) thiocomplexes at 90°C. *Chem. Geol.* **8**, 299-310.
- Nriagu J. O. (1978a). Properties and the biogeochemical cycle of lead. Dans: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (J. O. Nriagu [Ed]), The Netherlands, Elsevier/North Holland Inc. pp. 1-14.
- Nriagu J. O. (1978b). Aqueous environmental chemistry of lead. Dans: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (J. O. Nriagu [Ed]), The Netherlands, Elsevier/North Holland Inc. pp. 219-284.
- Papelis C., Hayes K.F. et Leckie J.O. (1988). HYDRAQL: A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modelling of iron adsorption at the oxide/solution interface. Stanford Univ. Dept. Civ. Eng. Tech. Rep. 306.
- Patterson C.C. (1965). Contaminated and natural lead environments of man. *Arch. Environ. Health* **11**, 344-360.
- Ravitz S.F. (1936). The solubilities and free energies of some metallic sulfides. *Jour. Phys. Chem.* **40**, 61-70.
- Ringbom A. (1953). Solubilities of sulfides. Report to Analytical Sections I.U.P.A.C. **July**, 1953.
- Robie R.A., Hemingway B.S. et Fisher J.R. (1979). Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15°C K and 1 Bar (10^5 Pascal) and at Higher Temperatures. Geological Bulletin No. 1452, 456 p.
- Rozan T. F., Benoit G. et Luther G.W. (1999). Measuring metal sulfide complexes in oxic river waters with square wave voltammetry. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3021-3026.

- Schecher W. D. et McAvoy D.C. (1994). MINEQL+: A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers. The Procter and Gamble Company. Environmental Research Software.
- Schoonen M.A.A. et Barnes H.L. (1988). An approximation of the second dissociation constants for H₂S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 649-654.
- Soares H.M.V.M., Conde P.C.F.L., Almeida A.A.N. et Vasconcelos M.T. S.D. (1999). Evaluation of n-substituted aminosulfonic acid pH buffers with a morpholinic ring for cadmium and lead speciation studies by electroanalytical techniques. *Analytica Chimica Acta* **394**, 325-335.
- Stumm W. et Morgan J.J. (1995). *Aquatic Chemistry*. New York, John Wiley & Sons, 1022 p.
- Tessier A. (1992). Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. Dans : *Environmental Particles*. Volume 1 (J. Buffle et H.P. van Leeuwen [Eds]). Lewis Publishers, pp. 425-453.
- Tessier A., Carignan R. et Belzile N. (1993). Reactions of trace elements near the sediment-water interface in lakes. Dans : *Transport and Transformation of Contaminants near the Sediment-Water Interface* (J.V. De Pinto, W. Lick et J.F. Paul [Eds]), Lewis Publishers, pp. 129-152.
- Thompson R. A. et Helz G. R. (1994). Copper speciation in sulfidic solutions at low sulfur activity: Further evidence for cluster complexes?. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2971-2983.
- Tipping E. (1994). WHAM – A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comp. Geosci.* **20**, 973-1023.
- Trumpler G. (1921). Zur kenntnis des electromotorischen verhaltens von metallverbindungen mit elektronenleitung. *Z. Physik. Chem.* **99**, 9-56.
- Uhler A.D. et Helz G. R. (1984) Solubility product of galena at 298°K: A possible explanation for apparent supersaturation in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1155-1160.
- Vaughan D.J. et Craig J.R. (1978). *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. U.S.A., Cambridge University Press.
- Wang F., Tessier A. et Buffle J. (1998). Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1353-1361.

Wang F. et Tessier A. (1999). Cadmium complexation with bisulfide. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4270-4277.

World Health Organization (WHO) (1995). Inorganic Lead. *Environmental Health Criteria* 165. Geneva, International Programme on Chemical Safety.

Zhang J. et Millero F.J. (1994). Investigation of metal sulfide complexes in seawater using cathodic stripping square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **284**, 497-504.