

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (ENVIRONNEMENT)

PAR

RICHARD LAPORTE

B.Sp. SCIENCES (CHIMIE)

RETENTION DES METAUX LOURDS

SUR LES SEDIMENTS DU FLEUVE ST-LAURENT

JANVIER 1979.

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## RESUME

### RETENTION DES METAUX LOURDS SUR LES SEDIMENTS DU FLEUVE ST-LAURENT

Nous avons établi un modèle simplifié qui nous permet de mieux visualiser l'effet de certains paramètres sur la quantité de métaux lourds en solution, retenue par les sédiments. Le modèle est basé sur les quatre facteurs suivants: composition de la solution, composition de la phase solide, effet du pH, concentration de la phase solide.

Dans la première partie, nous avons utilisé une seule espèce métallique, en l'occurrence le zinc et nous avons varié le pH des solutions entre 5.2 et 8.2. Nous avons utilisé comme adsorbant des argiles minérales pures telles la kaolinite et la montmorillonite ainsi que les sédiments dynamiques (matières en

suspension) et les sédiments statiques (lit du fleuve). En ce qui concerne la composition de la solution, nous avons mis sur graphiques les données de quatorze paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve St-Laurent. Leur variation mensuelle nous permet de les séparer en trois groupes qui sont fonction de la force ionique (sels dissous), de la matière en suspension et de l'activité biologique.

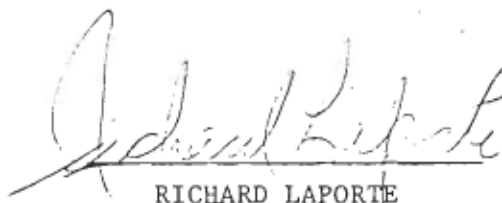
D'autre part, les résultats obtenus à l'aide du modèle nous indiquent que parmi les paramètres liés à la force ionique, le pH affecte le plus la quantité de zinc retenu sur les sédiments. Ainsi lorsque les sédiments sont mis en contact avec une solution de zinc légèrement acide, les faits expérimentaux nous permettent de faire les déductions suivantes: il y a neutralisation des groupements hydroxyles de la phase solide par les protons en solution et formation de produits d'hydrolyse du zinc, puis il y a rétention du zinc sur la phase solide par échange ionique. L'équation d'adsorption de Freundlich a été utilisée pour traiter l'effet de la composition de la phase solide. Les isothermes obtenus nous indiquent que la quantité de zinc retenu varie selon l'ordre décroissant suivant: montmorillonite > sédiments dynamiques > sédiments statiques > kaolinite. En variant la concentration de la phase solide, nous avons trouvé qu'il existe une relation linéaire entre le pourcentage de zinc retenu et la turbidité.

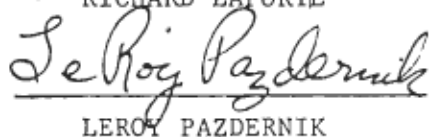
Dans la deuxième partie, nous avons employé le même modèle, mais en utilisant différents métaux lourds en solution dans l'eau



du fleuve et en gardant la phase solide constante (sédiments statiques). Pour de faibles concentrations ( 1 mg/l), la quantité de métal retenu sur les sédiments varie selon l'ordre suivant:  $Zn^{++} > Cd^{++} > Co^{++} > Ni^{++}$  et pour des concentrations plus élevées (100 mg/l) l'ordre devient:  $Zn^{++} > Co^{++} > Ni^{++} > Cd^{++}$ .

En comparant la quantité maximum de zinc adsorbé et la valeur de la capacité d'échange cationique (C.E.C.) pour différents adsorbants, on peut déduire que le zinc n'est pas fixé à l'intérieur de la structure cristalline comme dans le cas de la montmorillonite mais plutôt à la surface des constituants des sédiments.

 (étudiant)  
RICHARD LAPORTE

 (directeur)  
LEROY PAZDERNIK

## REMERCIEMENTS.

Je voudrais en tout premier lieu, remercier le Professeur LeRoy Pazdernik pour ses nombreux conseils, qui m'ont été utiles dans les travaux de recherche et dans la rédaction du mémoire.

Je remercie également Monsieur Yucel Dundar, d'avoir mis à ma disposition les facilités du laboratoire de la Centrale Nucléaire de Gentilly-1, et le Professeur Roger M. Leblanc pour l'aide apportée au cours du présent travail.

J'apprécie grandement l'appui matériel et financier dont m'a fait part le groupe de recherche Thermopol.

Finalement, je tiens à exprimer ma gratitude à mon épouse Louise pour son appui moral, pour ses conseils techniques ainsi que pour le travail qu'elle a fourni pour rédiger le mémoire.

## TABLE DES MATIERES.

Remerciements.....p.	ii
Table des matières.....p.	iii
Liste des figures.....p.	v
Liste des tableaux.....p.	viii
1- Introduction.....p.	1
2- Partie expérimentale.....p.	4
2.1- Matériel.....p.	4
2.1.1- Montmorillonite.....p.	7
2.1.2- Kaolinite.....p.	9
2.1.3- Sédiments.....p.	11
2.2- Conditions expérimentales.....p.	16
2.2.1- Elaboration d'un modèle simplifié permettant d'étudier le rôle de certains paramètres chimiques.....p.	16
2.2.1.1- Composition de la solution.....p.	18
2.2.1.2- Composition de la phase solide.....p.	18
2.2.1.3- Effet du pH.....p.	21
2.2.1.4- Concentration de la phase solide.....p.	21

2.2.2-	Interactions de différents métaux lourds avec les sédiments.....p.	23
2.2.3-	Détermination de la capacité d'échange cationique p.	25
2.2.4-	Analyse par spectrophotomètre d'absorption atomique.....p.	26
3-	Résultats et discussions.....p.	29
3.1-	Composition de la solution.....p.	29
3.1.1-	Paramètres liés à la force ionique.....p.	32
3.1.2-	Paramètres liés à la matière en suspension.....p.	44
3.1.3-	Paramètre lié à l'activité biologique.....p.	52
3.1.4-	Indice de Langelier.....p.	54
3.2-	Composition de la phase solide.....p.	58
3.2.1-	Isothermes d'adsorption de Freundlich.....p.	58
3.2.2-	Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmoril- lonite.....p.	60
3.2.3-	Isothermes d'adsorption du zinc sur la kaolinite..p.	62
3.2.4-	Isothermes d'adsorption du zinc sur les sédiments.p.	64
3.2.5-	Equation de Freundlich sous forme logarithmique...p.	66
3.3-	Effet du pH.....p.	70
3.3.1-	Effet du pH sur la phase solide.....p.	70
3.3.2-	Effet du pH sur la phase liquide.....p.	88
3.4-	Concentration de la phase solide.....p.	93
3.5-	Interactions de différents métaux lourds avec les sédi- p.	102
	ments.	
3.6-	Capacité d'échange cationique.....p.	107
4-	Conclusion.....p.	113
5-	Bibliographie.....p.	117
6-	Annexe.....p.	121

# LISTE DES FIGURES.

1 a- Unité tétraédrique.....p.	6
1 b- Unité octaédrique .....p.	6
2 a- Structure de la montmorillonite.....p.	8
2 b- Structure de la kaolinite.....p.	10
3- Secteur échantillonné.....p.	12
4- Distribution des particules en suspension.....p.	14
5- Principaux paramètres affectant la rétention des métaux lourds sur les sédiments.....p.	17
6- Schéma d'un modèle permettant de mesurer la turbidité en continu.....p.	24
7- Variation annuelle de la température dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	31
8- Variation annuelle de la conductivité dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	33
9- Variation annuelle de la teneur en sodium dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	34
10- Variation annuelle de la teneur en calcium dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	35
11- Variation annuelle de la teneur en chlorures dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	36
12- Variation annuelle de la teneur en sulfate dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	37

13- Variation annuelle de la teneur en bicarbonate dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	38
14- Variation annuelle du pH dans l'eau du fleuve St-Laurent....p.	39
15- Variation annuelle de la turbidité dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	45
16- Variation annuelle de la teneur en silice dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	46
17- Variation annuelle de la teneur en potassium dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	47
18- Variation annuelle de la couleur dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	48
19- Variation annuelle de la teneur en fer dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	49
20- Variation annuelle de la teneur en nitrate dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	53
21- Variation annuelle de l'indice de Langelier dans l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	56
22- Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite.....p.	61
23- Isothermes d'adsorption du zinc sur la kaolinite.....p.	63
24- Isothermes d'adsorption du zinc sur les sédiments dynamiques.....p.	65
25- Résultats obtenus à pH 7,2 et exprimés sous la forme logarithmique de l'équation de Freundlich.....p.	67
26- Modèle de la surface d'un sédiment..... p.	70
a) avant hydratation, b) après hydratation	
27- Modèle illustrant les réactions d'équilibre impliquées dans le mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments.....p.	74
28- Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de montmorillonite versus $\Delta$ pH.....p.	76
29- Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de kaolinite versus $\Delta$ pH.....p.	77
30- Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de sédiments versus $\Delta$ pH.....p.	78
31- Quantité de zinc adsorbé en fonction du pH.....p.	84

32- Isothermes d'adsorption du zinc à pH 8,2 sur la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments statiques et dynamiques	p. 87
33- Turbidité (UTN) versus concentration de sédiments en suspension (mg/litre).....	p. 94
34- Pourcentage de zinc adsorbé sur les sédiments dynamiques en fonction de la turbidité.....	p. 95
35- Coefficient de distribution ( $K_D$ ) du zinc sur les sédiments en fonction de la turbidité.....	p. 99
36- Coefficient de distribution ( $K_D$ ) du zinc sur la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments dynamiques et statiques en fonction du pH.....	p. 100
37- Prévision de la variation mensuelle du coefficient de distribution du zinc sur les sédiments en fonction du pH et de la turbidité.....	p. 101
38- Coefficient de distribution du $Zn^{++}$ , $Co^{++}$ , $Ni^{++}$ , $Cd^{++}$ et $MnO_4^-$ sur les sédiments en fonction de la quantité de métal adsorbé.....	p. 104
39- Isothermes d'adsorption de Freundlich du $Zn^{++}$ , $Co^{++}$ , $Ni^{++}$ , $Cd^{++}$ et $MnO_4^-$ sur les sédiments.....	p. 106

## LISTE DES TABLEAUX.

1- Granulométrie des sédiments.....p.	15
2- Analyse chimique de l'eau du fleuve St-Laurent.....p.	20
3- Différents paramètres utilisés pour chacun des éléments analysés.....p.	28
4- Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques dans des milieux où la force ionique est variée.....p.	42
5- Valeurs des constantes de l'équation de Freundlich.....p.	68
6- Ecart de pH ( $\Delta$ pH) obtenu pour la rétention du zinc sur la montmorillonite.....p.	79
7- Ecart de pH ( $\Delta$ pH) obtenu pour la rétention du zinc sur la kaolinite.....p.	80
8- Ecart de pH ( $\Delta$ pH) obtenu pour la rétention du zinc sur les sédiments.....p.	81
9- Produits de solubilité..... p.	89
10- Calculs du pourcentage d'hydrolyse à différents pH pour une solution de 100 mg/litre de zinc.....p.	90
11- Tableau illustrant la quantité de métal adsorbée sur la phase solide et la valeur du coefficient de distribution pour différents métaux.....p.	103
12- Valeurs obtenues pour la capacité d'échange cationique.....p.	109
13- Comparaison entre la quantité maximum de zinc adsorbée et la valeur de la capacité d'échange cationique (C.E.C.) pour différents adsorbants.....p.	111



## INTRODUCTION

La nature chimique de l'eau qui lui confère son titre de solvant universel, fait qu'elle est une des ressources naturelles qui se pollue facilement, compte-tenu de son utilisation. De plus, le cycle de l'hydrosphère fait qu'elle joue un rôle primordial dans le transport des ions aqueux et des particules en suspension. Ces caractéristiques font que l'on retrouve dans les cours d'eau non pollués, des métaux en solution et des particules en suspension qui sont fonction de la constitution géomorphologique de la lithosphère, des propriétés physico-chimiques de l'hydrosphère et des conditions climatiques de l'atmosphère.(1).

Dans les cours d'eau pollués, la concentration des métaux lourds et la concentration des particules en suspension sont fonction de l'activité anthropologique relative au bassin. Plusieurs auteurs dont; Perhac, R.M. (2), Amiard-Triquet, C. (3), Toth, S.J. (4), Meeussen, M.A. (5) rapportent que les métaux lourds en solution ont tendance à se concentrer dans les sédiments et que cette concentration anormale de métaux toxiques risque de contaminer la chaîne alimentaire. L'homme doit donc faire face à une exposition chronique croissante de ces polluants toxiques et on peut se demander jusqu'à quelle limite il peut absorber ces substances sans altérer ses fonctions biochimiques (6).

Serodes (7) a montré au cours d'une étude sur la qualité des sédiments de fond du fleuve St-Laurent dans le tronçon Cornwall-Québec que les battures de Gentilly constituaient une des grandes zones d'accumulation de polluants localisés. Il a ainsi relevé des quantités appréciables de zinc, de chrome et de cuivre dans les sédiments de la batture de Gentilly. Depuis environ une décade, le parc industriel de Bécancour situé sur la rive sud du fleuve St-Laurent en amont du village de Gentilly connaît un essor assez remarquable. L'implantation de quelques industries s'est faite progressivement et on retrouve en outre; C.I.L., S.K.W., Didier, Ceramco, Béton Dynamique, Beraghi, les industries Chambec Inc., le complexe nucléaire de Gentilly ainsi que l'usine d'eau lourde Laprade. Le développement du parc industriel pourra causer à long terme des impacts sérieux sur l'environnement et ainsi perturber l'équilibre écologique.

Suite à cette expansion industrielle à proximité d'une zone d'accumulation naturelle, nous croyons qu'il serait intéressant de

comparer la quantité de zinc incorporée entre les argiles pures et les sédiments puisque l'on retrouve dans la littérature (8), que l'argile est le principal constituant responsable de la rétention des métaux lourds sur les sédiments. En ce qui concerne le choix du métal lourd, nous avons opté pour le zinc puisque les propriétés de ce dernier font qu'il se complexe moins facilement que les métaux de transitions dans un milieu naturel, tel l'eau du fleuve St-Laurent; le zinc est aussi un des radioéléments (Zn-65) produit par les centrales nucléaires et risque éventuellement d'être déversé dans l'environnement. Dans une deuxième partie, nous nous proposons d'élaborer un modèle simplifié en utilisant le zinc, les argiles pures et les sédiments pour étudier l'effet de paramètres chimiques tels le pH, la composition de la solution, la concentration de la phase solide et la composition de la phase solide. Puis finalement nous établirons un parallèle entre le taux d'incorporation de différents métaux lourds tels le cuivre, le cobalt, le manganèse, le nickel et le cadmium sur les sédiments.

## PARTIE EXPERIMENTALE.

### 2.1- Matériel:

Nous avons choisi pour notre étude, deux argiles minérales, qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes; il s'agit de la montmorillonite et de la kaolinite. Leurs principales différences se situent au niveau de la structure cristalline, de la texture en milieu aqueux et de la capacité d'échange cationique.

On retrouve dans la littérature (9), deux définitions en ce qui concerne les argiles minérales. L'une correspond à la fraction du matériel qui représente les particules plus petites que deux microns, et l'autre est utilisée pour dénoter les couches de silice dans les

minéraux; c'est toutefois cette dernière que nous utiliserons, puisque les argiles minérales ont été étudiées sans tenir compte de la grosseur des particules.

Grim (10), traite des structures des différentes argiles d'une façon très détaillée. Toutefois, nous discuterons seulement, des caractéristiques nécessaires à l'interprétation des résultats.

La première couche est constituée de tétraèdres de silice. L'extrémité des tétraèdres est occupée par des atomes d'oxygène ou par des groupements hydroxyles nécessaires pour assurer la neutralité. Tel qu'illustré sur la figure 1(a), un atome de silice occupe le centre du tétraèdre. Les tétraèdres sont agencés de telle sorte que trois de leurs coins sont reliés ensemble sur un même plan pour former un réseau hexagonal.

Le schéma de la figure 1(b); nous montre la structure de la deuxième couche qui est constituée de groupements hydroxyles placés aux six coins de l'octaèdre, dans laquelle se trouvent centrés les atomes d'aluminium, de magnésium ou de fer.

Dans le plan commun aux couches tétraédriques et octaédriques, les deux tiers des atomes sont partagés par les deux structures et les groupements hydroxyles des octaèdres (deuxième couche) sont remplacés par des atomes d'oxygène (voir figure 2a et 2b).

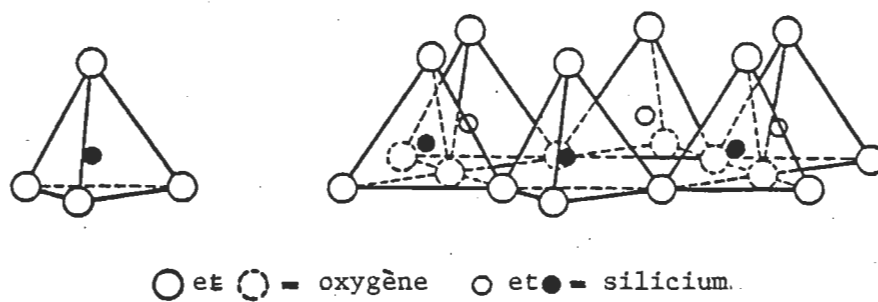


Figure 1a. Unité tétraédrique.

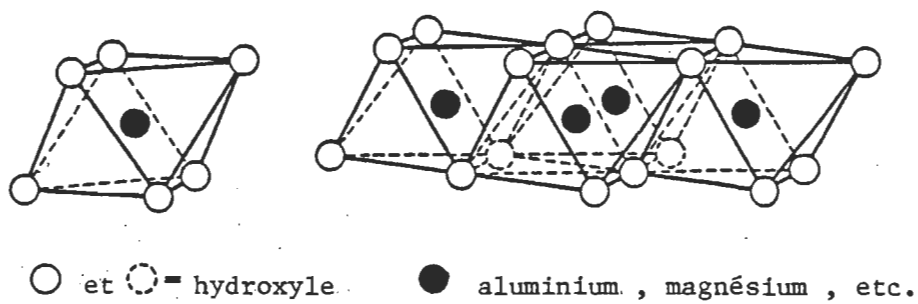


Figure 1b. Unité octaédrique.

La plupart des argiles minérales sont constituées par la combinaison de ces deux types de couche. Les couches sont continues dans les directions cristallographiques a et b et sont empilées les unes sur les autres dans la direction c.

Les particularités qui différencient les argiles minérales sont les suivantes:

- 1- l'empilement des deux types d'unités les unes sur les autres se fait selon différentes combinaisons,
- 2- le cation contenu dans les couches octaédriques,
- 3- l'importance et le type de remplacement isomorphe éventuel.

#### 2.1.1- Montmorillonite:

La montmorillonite appartient au groupe d'argile que l'on nomme smectite. Chaque unité est constituée d'une couche octaédrique (aluminium) prise en serre par deux couches tétraédriques (silice). Cette combinaison fait donc appel à une structure du type 2:1 (voir figure 2a).

Les deux principales caractéristiques de la montmorillonite sont son caractère gonflant et sa forte capacité d'échange ionique. A l'état anhydre, les unités ou feuillets qui composent la structure de l'argile sont assez près les uns des autres, mais ils ont tendance à s'écarter avec l'addition de molécules polaires telles que l'eau (11).

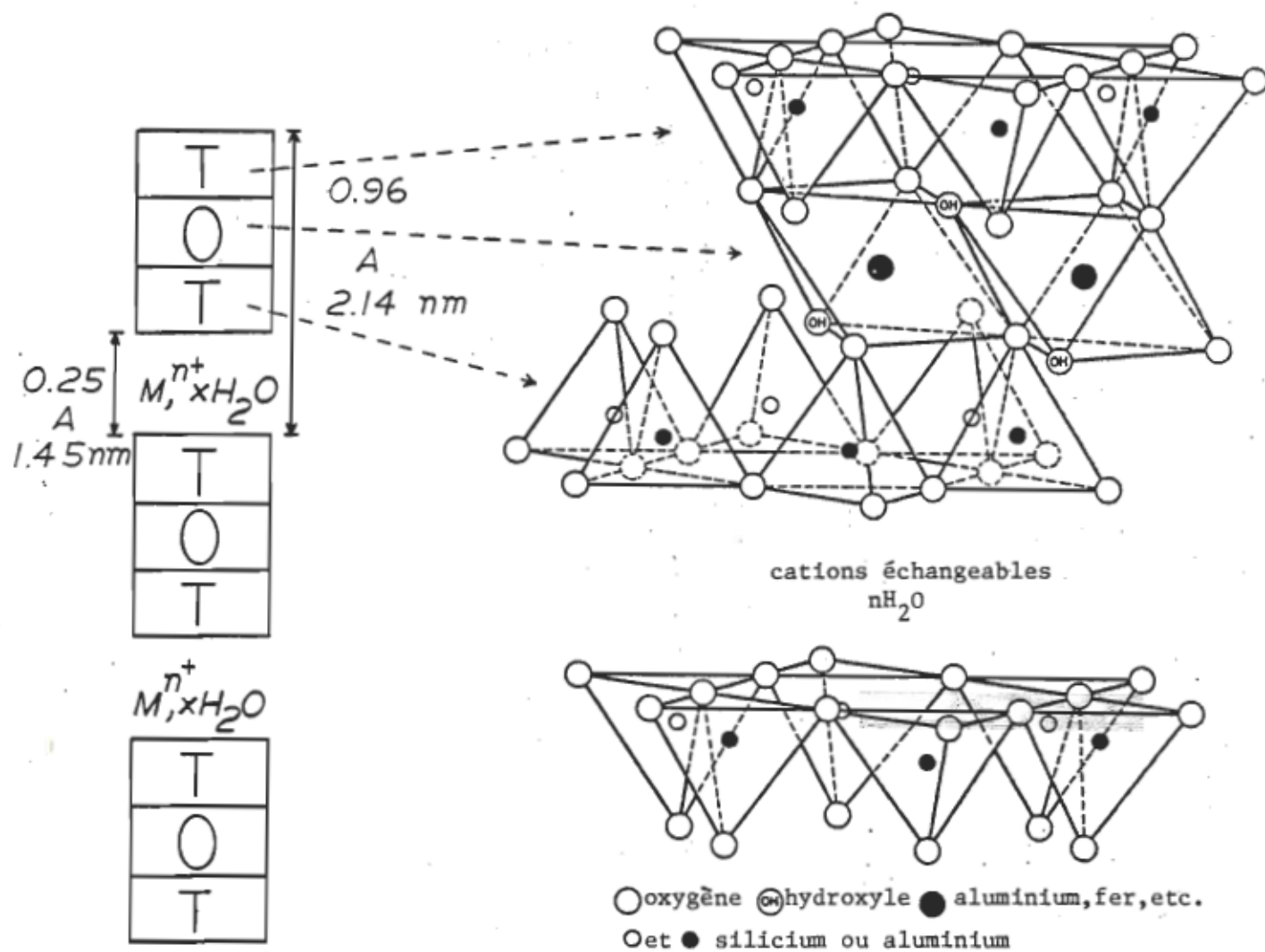


Figure 2a. Structure de la montmorillonite.



Lorsqu'il n'y a pas de molécules polaires entre les unités, la dimension de l'axe  $c$  est de 0.96 nm et peut varier jusqu'à 2.14 nm.

La forte capacité d'échange cationique de ces argiles vient des charges négatives dues aux substitutions du  $Mg^{++}$ ,  $Fe^{++}$ , ou  $Zn^{++}$  pour  $Al^{+++}$  dans les couches octaédriques et de  $Al^{+++}$  pour  $Si^{++++}$  dans les couches tétraédriques. La charge négative est communément de 0.66 par unité cellulaire (10). La montmorillonite utilisée est une argile étalon de l'American Petroleum Institute et est disponible chez Ward's Natural Science Establishment Inc. (P.O. Box 1712, Rochester, N.Y.).

#### 2.1.2- Kaolinite:

La structure est composée d'une simple couche tétraédrique de silice et d'une simple couche octaédrique d'aluminium combinées de telle sorte que les extrémités des tétraèdres de silice et celles des octaèdres forment une couche commune. Dans le cas de la kaolinite, la structure est du type 1:1 (voir figure 2b).

Dans la couche commune des groupes tétraédriques et octaédriques, les deux tiers des atomes sont partagés par la silice et l'aluminium, ce qui entraîne un remplacement des groupements hydroxyles par des atomes d'oxygène.

En comparant les propriétés de la kaolinite avec celles de la montmorillonite, on constate que dans le cas de la kaolinite il y a peu de substitutions isomorphes, que la capacité d'échange cationique est

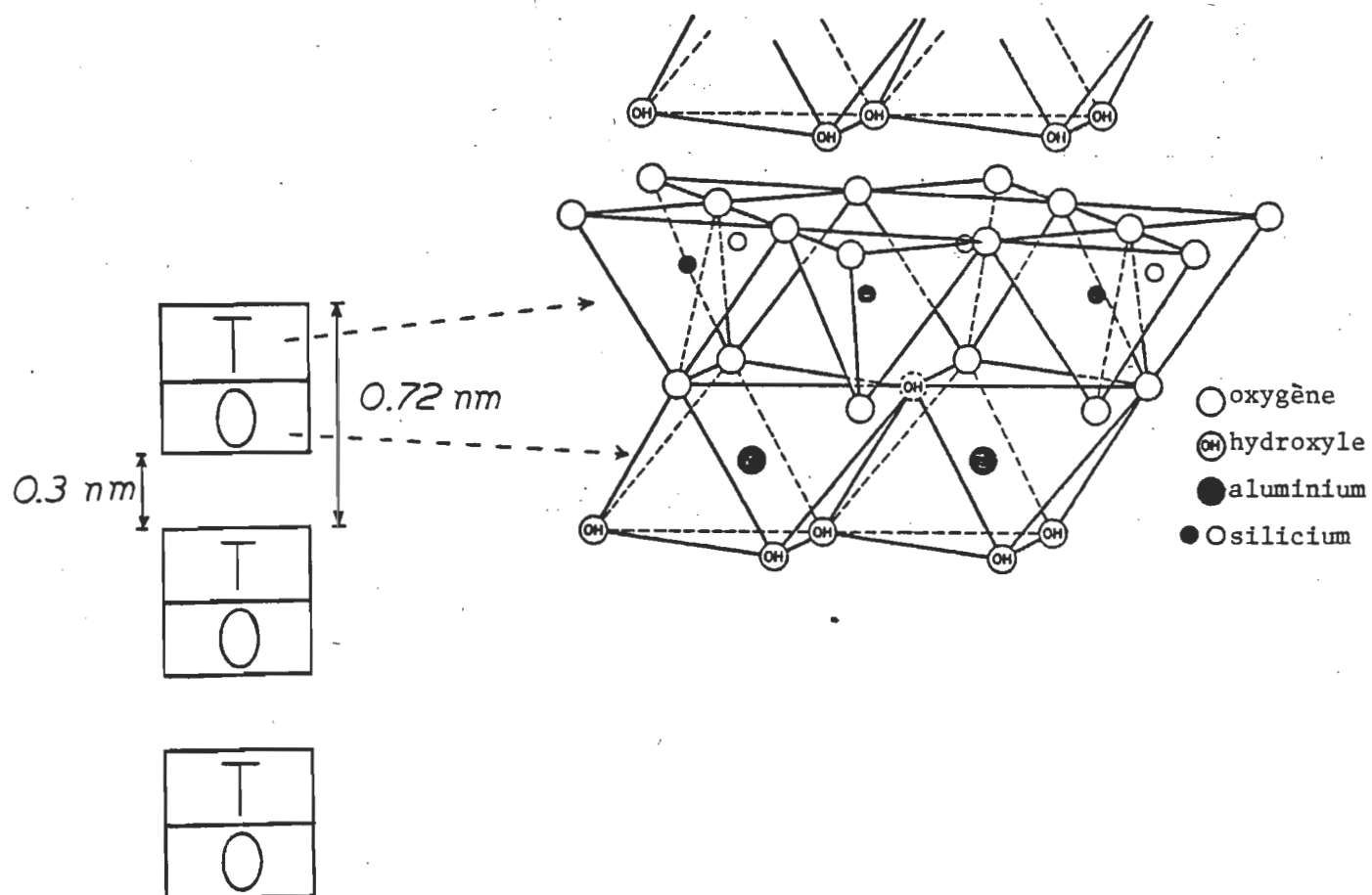


Figure 2b. Structure de la kaolinite.

faible et que la structure n'est pas expansible en milieu aqueux.

La kaolinite dont nous nous sommes servis dans nos travaux a été obtenue de Reedy Creek Division, Thiele Kaolin Company, Wrens Georgia.

### 2.1.3- Sédiments:

D'après un rapport provisoire du Comité d'études, sur le fleuve St-Laurent, il a été déterminé que le principal apport de matière en suspension était causé par le processus d'érosion. On rapporte en effet que l'érosion des terres fournit quotidiennement au fleuve une masse de 3.3 millions de kilogrammes de matières en suspension. Il est aussi démontré que le principal effet de dragage n'est pas la remise en suspension de quantités importantes de sédiments à l'échelle locale, mais plutôt d'augmenter la vitesse du courant au centre du fleuve et de la réduire à proximité des berges. Généralement, les effluents municipaux et industriels ainsi que les tributaires se déversent à proximité des berges. La canalisation a donc pour effet d'aggraver les détériorations en réduisant la vitesse des courants là où sont déversés les polluants.

Dans le secteur de Gentilly, on rencontre deux zones d'accumulation de sédiments; il s'agit de la zone en aval du port en eau profonde du parc industriel de Bécancour et de la présence de battures au centre du fleuve (voir carte de la région étudiée, figure 3). Les eaux de ruissellement des terres agricoles avoisinantes contiennent des matières organiques de même que des doses importantes de phosphore et d'azote (12).

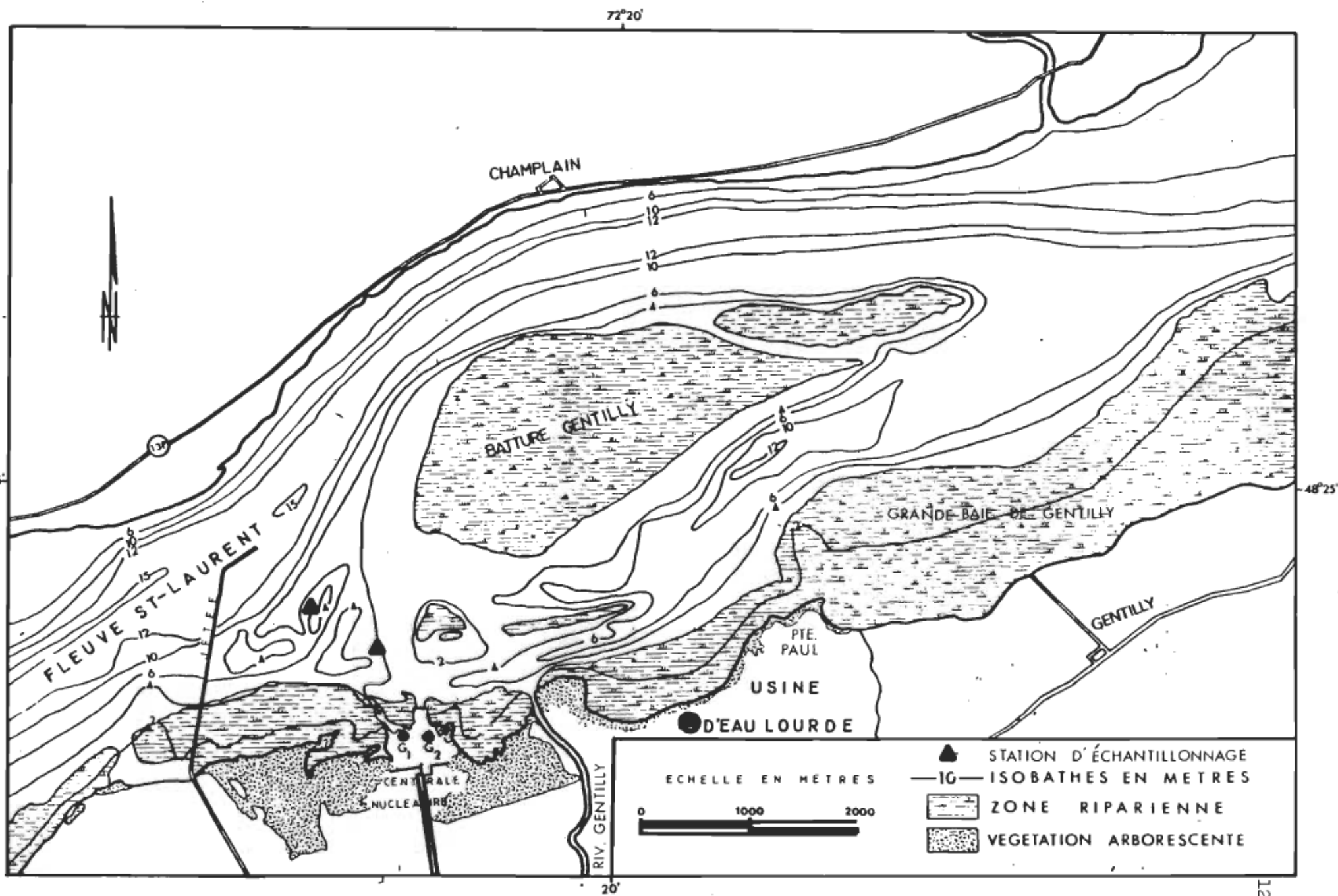


Figure 3: Secteur échantillonné

Nous avons donc tenu compte au cours de notre étude de deux sortes de sédiments. Nous avons défini les sédiments statiques comme étant les sédiments déposés sur le lit du fleuve. Ces échantillons ont été recueillis en aval de la jetée du parc industriel avec une benne du type Peterson.

Une analyse granulométrique des sédiments statiques a été déterminée par la méthode Boyoucos (13). Les résultats d'analyse nous indiquent que plus de 90% des particules sont inférieures à 500 microns. La majeure partie de l'échantillon est donc constituée d'argile (24.2%), de limon (22.1%), de sable fin (25.7%) et de sable moyen (23.7%) (voir tableau 1).

Nous avons aussi défini les sédiments dynamiques comme étant la matière en suspension recueillie par sédimentation. L'échantillonnage a été effectué en amont du complexe nucléaire.

Le profil de la distribution des sédiments dynamiques a été déterminé à l'aide d'une cartouche de plastique contenant cinq filtres successifs de porosités variables. On peut ainsi calculer le pourcentage de particules plus petites que 3, 5, 8, 10 et 14 microns.

La figure 4 nous illustre la relation entre la distribution et la grosseur des particules. Les essais qui ont été effectués à différentes valeurs de turbidité, nous indiquent que la turbidité de l'eau du fleuve n'affecte pas la distribution de la grosseur des particules. On remarque en effet que pour des turbidités de 7, 22, 45 et 300 unités de turbidité néphélométrique (UTN), on obtient le même patron de dis-

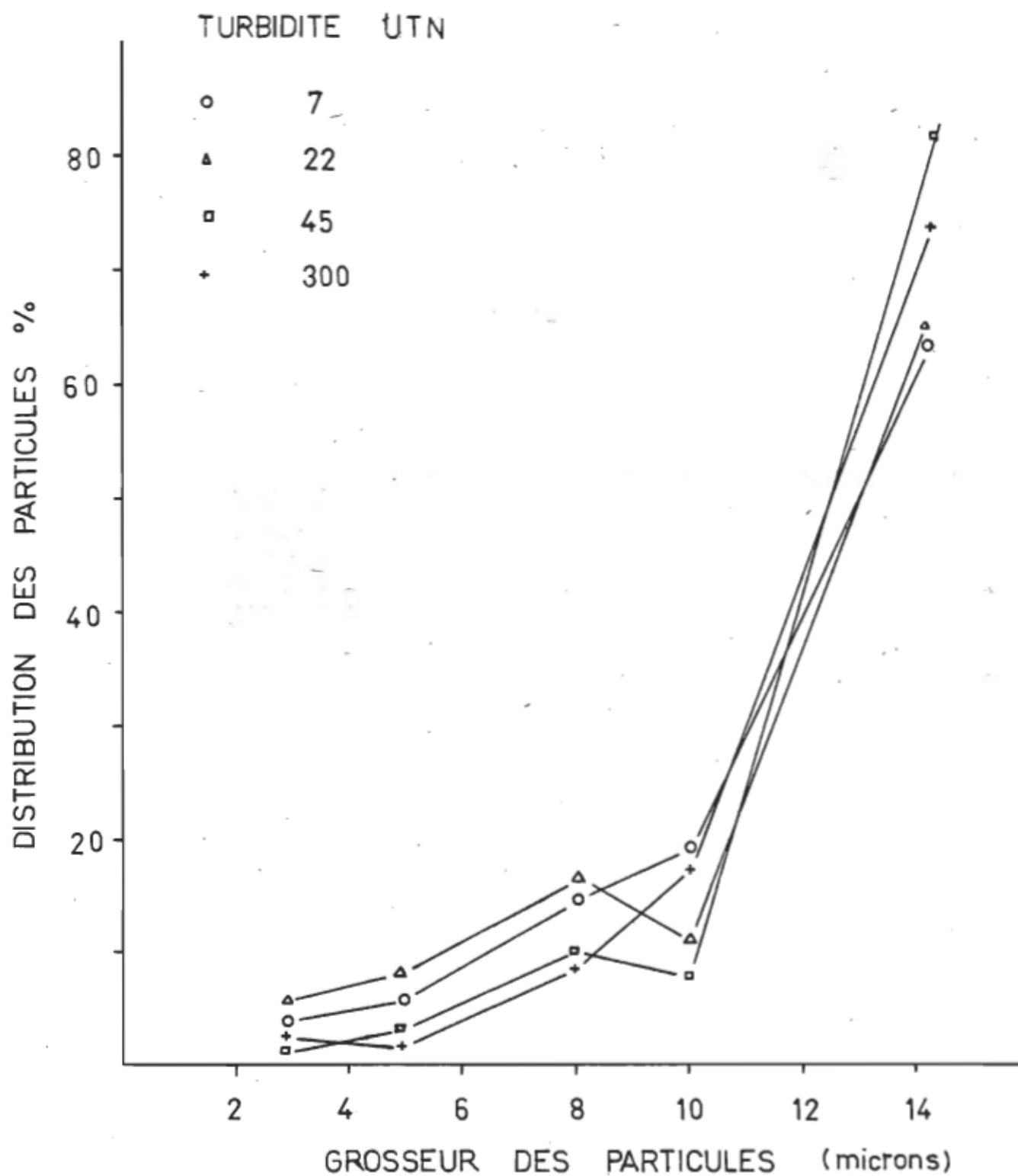


Figure 4- Distribution des particules en suspension.

Tableau 1. Granulométrie des sédiments statiques.

Principaux constituants des sédiments du St-Laurent.

CONSTITUANT	GROSSEUR DES PARTICULES	POURCENTAGE
ARGILE	0 - 2 $\mu\text{M}$	24.2
LIMON	2 - 50 $\mu\text{M}$	22.1
SABLE FIN	50 - 300 $\mu\text{M}$	25.7
SABLE MOYEN	300 - 500 $\mu\text{M}$	23.7
SABLE GROSSIER	500 - 1680 $\mu\text{M}$	2.9
GRAVIER	1680 ... $\mu\text{M}$	1.5
SODIUM		$4.43 \times 10^{-2}$
ZINC		$1.64 \times 10^{-2}$
CUIVRE		$0.47 \times 10^{-2}$
MAGNESIUM		0.99
FER		3.46
CALCIUM		0.76

tribution des particules, ce qui signifie que lorsque l'eau du fleuve est agitée soit par le vent, le dragage ou autres phénomènes, le pourcentage de distribution des particules de la matière en suspension est toujours le même.

## 2.2- Conditions expérimentales:

### 2.2.1- Elaboration d'un modèle simplifié permettant d'étudier le rôle de certains paramètres chimiques.

La rétention des métaux lourds par les sédiments dynamiques (en suspension) et statiques (à la surface du lit) dans un cours d'eau constitue un processus très complexe puisque de nombreux facteurs sont impliqués dans tout le système aquatique. Le diagramme schématique représenté à la figure 5, illustre les paramètres d'importance impliqués dans un tel processus. Nous retrouvons entre autres les paramètres chimiques, l'action de lixiviation des courants, l'activité anthropologique et biologique, la température, etc...

La première partie de ce travail consiste à élaborer un modèle simplifié qui nous permettra d'étudier essentiellement l'effet de certains paramètres chimiques impliqués dans le mécanisme de rétention du zinc sur les argiles minérales pures, les sédiments statiques et dynamiques. Les paramètres chimiques étudiés sont la composition de la solution, la composition de la phase solide, le pH et la concentration de la phase solide.



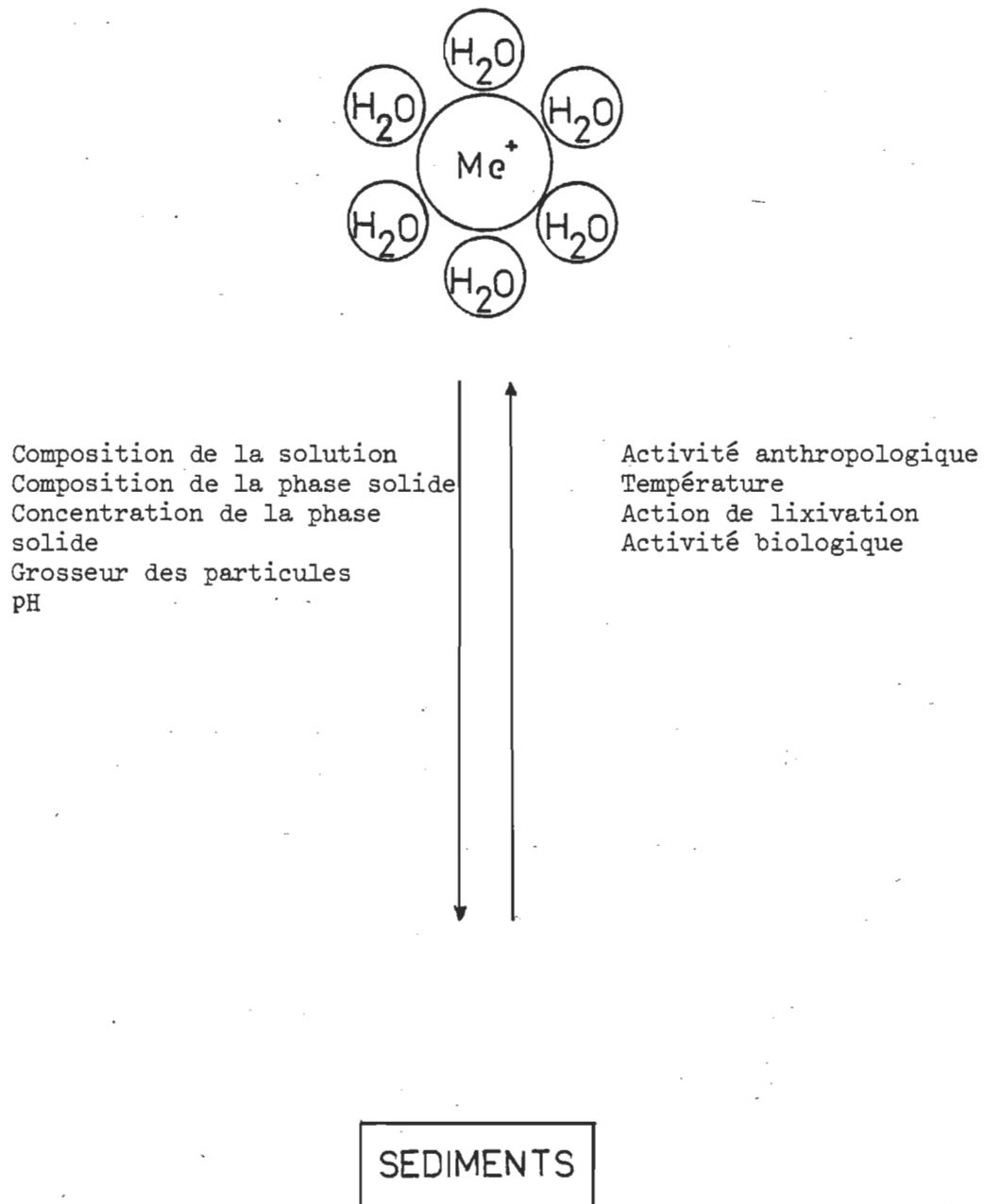


Figure 5. Principaux paramètres affectant la rétention des métaux lourds sur les sédiments.

#### 2.2.1.1- Composition de la solution:

Afin de voir quelles caractéristiques de l'eau du fleuve St-Laurent peuvent être impliquées dans le mécanisme de sorption des métaux lourds sur les sédiments, nous avons tracé sur graphique les résultats d'analyse mensuelle de quatorze paramètres physico-chimiques qui s'échelonnent sur une période de deux ans soit 1976 et 1977.

Selon leur tendance nous les avons séparés en trois groupes. Nous avons essayé d'établir quels sont parmi ces trois groupes les paramètres qui possèdent un rôle dominant dans le mécanisme de rétention. Nous avons aussi tenté d'expliquer quels sont les facteurs naturels qui causent des variations de certains paramètres physico-chimiques.

Nous avons calculé l'indice de saturation de Langelier afin de voir si dans l'ensemble, cet indice peut interférer dans le mécanisme de sorption des métaux lourds sur les sédiments.

#### 2.2.1.2- Composition de la phase solide:

Nous avons choisi pour adsorbant deux argiles minérales pures qui consistent en la kaolinite et la montmorillonite ainsi que des sédiments dynamiques et statiques. Les raisons qui nous ont poussés à choisir ces deux argiles minérales résultent du fait qu'il existe des différences appréciables au niveau de leur capacité d'échange cationique, du comportement de leur structure en milieu aqueux (expansible, non-expansible) et des substitutions isomorphes (plutôt spécifiques à la

montmorillonite). Nous avons aussi voulu voir si le comportement des sédiments dynamiques diffère de celui des sédiments statiques en présence du même métal lourd (zinc).

Dans le but de simuler le plus possible les conditions naturelles et sachant que le calcium est l'un des cations les plus abondants dans l'eau du fleuve (voir tableau 2) il a été convenu d'uniformiser l'espèce cationique retenue sur les sites actifs des argiles minérales (kaolinite, montmorillonite) et des sédiments (statiques et dynamiques). Pour ce faire, les argiles et les sédiments ont été immergés individuellement dans une solution saturée d'acétate de calcium pendant vingt-quatre heures, puis successivement rincés trois fois à l'eau distillée, décantés et séchés à l'étuve à  $110^{\circ}\text{C}$  et pilés avec un mortier jusqu'à ce que la poudre soit uniforme.

Différentes solutions de zinc ont été préparées à partir du sulfate de zinc dans une eau déminéralisée ayant une conductivité  $< 0.1 \text{ mS/m}^*$  et dans l'eau du fleuve aux concentrations suivantes: 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 et 100.0 mg/l de  $\text{Zn}^{++}$ . En préparant les standards dans l'eau déminéralisée et dans l'eau du fleuve, on pourra observer quantitativement si l'effet de cations et d'anions étrangers peuvent entrer en compétition avec le zinc pour l'occupation des sites actifs. Afin de mieux voir l'effet de différentes concentrations de zinc sur une quantité uniforme d'adsorbant, les résultats seront traités selon différentes équations d'adsorption. Tous les essais ont été effectués à la température ambiante soit  $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ .

\* mS/m - milli Siemen/mètre.

Tableau 2- Analyse chimique de l'eau du fleuve St-Laurent (Janvier 1977).

PARAMETRES	VALEURS
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	0.5
pH	7.9
Alcalinité (P) mg/litre $\text{CaCO}_3$	0
Alcalinité (M) mg/litre $\text{CaCO}_3$	74
Densité totale mg/litre $\text{CaCO}_3$	117.4
Couleur A.P.H.A. *	25
Turbidité UTN	17
Fer mg/litre $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.79
Manganèse mg/litre	0.04
Calcium mg/litre	35.0
Magnésium mg/litre	7.3
Sodium mg/litre	10.6
Potassium mg/litre	2.0
Bicarbonate mg/litre	90.3
Chlorure mg/litre	22.0
Nitrite mg/litre	0.03
Nitrate mg/litre	1.77
Silice mg/litre	2.00
Sulfate mg/litre	29.5
Strontium mg/litre	0.63
Conductivité mS/m	25.0

\* APHA - American Public Health Association.

#### 2.2.1.3- Effet du pH:

Afin de voir si le taux de rétention du zinc sur les argiles et sur les sédiments est affecté par un changement du potentiel de l'ion hydrogène, nous avons ajusté le pH des solutions à trois différentes valeurs qui couvrent largement la variation du pH de l'eau du fleuve St-Laurent au cours d'une année. La figure 14 nous montre que le pH de l'eau du fleuve peut varier entre 7.3 et 8.2.

Les solutions ont donc été ajustées (non-tamponnées) à des pH de 5.2, 7.2 et 8.2. Nous avons utilisé l'acide nitrique (0.02 N) pour ajuster les solutions dont le pH est de 5.2. D'autre part, le tris-(hydroxy-méthyl) amino méthane, 0.02 M, a été utilisé pour ajuster le pH des solutions à 7.2 et 8.2.

Nous avons aussi effectué un essai non pas en ajustant le pH mais en le tamponnant à 7.2. Cet essai a été tenté parce que nous avons observé un changement de pH à l'équilibre entre la phase solide et les différentes concentrations de zinc (voir annexes 1-23).

#### 2.2.1.4- Concentration de la phase solide:

On pèse huit portions de un gramme d'argiles minérales (kaolinite, montmorillonite) ou de sédiments (statiques, dynamiques) préalablement saturés avec l'acétate de calcium que l'on transfère dans des erlenmeyers de 500 ml auxquels on ajoute 200 ml des différentes solutions de zinc (voir section 2.2.1.2). Dans un premier temps, la concen-

tration de la phase solide est ajustée à 5,000 mg/litre et seule la concentration de la phase liquide change.

Le milieu est par la suite agité mécaniquement durant une heure à la fin de laquelle un aliquot de chacun des erlenmeyers est prélevé pour une mesure de pH. Un deuxième aliquot de 50 ml est transféré dans un tube de polypropylène et centrifugé à 3,200 tours par minute durant quinze minutes. On transfère le liquide surnageant dans un bécher de 50 ml afin de mesurer la teneur en zinc à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les échantillons trop concentrés sont dilués avec une eau déminéralisée dont la conductivité est plus petite que 0.1 mS/m.

Dans un deuxième temps, la concentration de la phase solide est variée et la concentration de la phase liquide est gardée constante.

Une solution contenant 5 mg/litre de  $Zn^{++}$  est donc utilisée pour tous les échantillons. On ajoute ensuite à l'aide d'une spatule des petites quantités de sédiments dynamiques saturés par l'acétate de calcium tout en agitant mécaniquement durant cinq minutes. Un premier aliquot est prélevé auquel on prend une mesure de turbidité. Un deuxième prélèvement de 50 ml est centrifugé durant quinze minutes. On analyse ensuite la teneur en zinc dans le liquide surnageant.

Une étude antérieure que nous avons effectuée nous a démontré que la concentration de sédiments en solution est proportionnelle à la turbidité  $UTN$  (unité de turbidité néphélométrique). Nous avons donc

mis au point un système à boucle fermée qui nous permet de mesurer continuellement la turbidité tout en ajoutant occasionnellement des quantités pesées de sédiments (figure 6).

La vitesse de l'agitation magnétique est réglée de telle sorte que les sédiments demeurent en suspension dans le bécher. Il faut toutefois éviter la formation de bulles d'air.

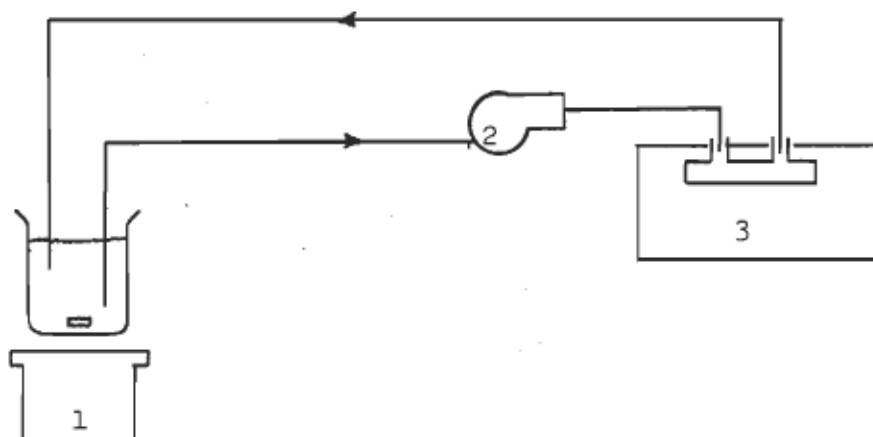
Le turbidimètre est calibré avec un étalon de 0.12 UTN fourni par le détaillant (Fisher).

L'eau de fleuve est filtrée sur un papier Millipore 0.45 micron avant d'être insérée dans le bécher de 1,000 ml. En démarrant l'agitateur magnétique et la pompe, on peut prendre une mesure de turbidité de l'eau du fleuve filtrée. Puis on ajoute une première portion de 100 mg de sédiments et on note la lecture du turbidimètre lorsque cette dernière se stabilise. Puis on répète la même manipulation pour des additions successives de 100 mg jusqu'à ce que la concentration finale ait atteint 1,000 mg/litre.

#### 2.2.2- Interaction des différents métaux lourds avec les sédiments:

Dans la deuxième partie du travail, nous avons voulu étudier le comportement de certains métaux lourds sur les sédiments statiques afin de pouvoir comparer leur taux de rétention respectif.

Nous avons utilisé le modèle qui a été développé à la section 2.2.1. Quelques modifications ont toutefois été apportées telles que l'emploi



1- Agitateur magnétique.

2- Pompe à débit ajustable (Metering Pump, modèle RRP, débit: 0 - 450 ml/min ).

3- Turbidimètre néphélométrique, modèle DRT 1000.

Figure 6. Schéma d'un modèle permettant de mesurer la turbidité en continu.



de sédiments statiques non saturés avec l'acétate de calcium et l'utilisation de l'eau du fleuve filtrée sur un papier Millipore de 0.45 micron. Puisque nous avons voulu simuler les conditions naturelles du fleuve nous n'avons ajusté ni le pH, ni la force ionique.

Des essais ont donc été effectués sur les métaux lourds suivants: le zinc, le cuivre, le cobalt, le manganèse, le nickel et le cadmium. La sélection de ces métaux s'est faite selon certains critères tels que: éléments nécessaires à la vie (oligo-éléments), éléments toxiques et radio-nucléides.

#### 2.2.3- Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.).

Nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par Wun-Cheng Wang (14) pour déterminer la C.E.C. de la montmorillonite, de la kaolinite, des sédiments dynamiques et statiques.

Nous avons gardé le principe que l'auteur met en évidence où il propose d'utiliser le potassium pour saturer les sites actifs et ensuite les remplacer par le barium. Nous avons toutefois apporté des modifications au niveau de la manipulation. Nous avons aussi effectué l'expérience dans des milieux où la force ionique diffère c'est-à-dire l'eau déminéralisée et l'eau du fleuve.

Première étape: Extraction avec une solution saturée de KCl.

Les deux échantillons d'argile pure et les deux types de sédiments sont pesés (0.3 g) et transvasés dans un tube de polypropylène (tube

utilisé dans une centrifugeuse). On ajoute 40 ml d'eau déminéralisée ou d'eau du fleuve et 3 ml d'une solution saturée de KCl. Les tubes sont agités au moyen d'un agitateur mécanique pendant une heure à une vitesse qui permet de garder la phase solide en suspension. Ils sont ensuite centrifugés à 3,200 tours par minute durant quinze minutes. On jette la solution surnageante et on refait une seconde extraction au KCl. On lave avec trois portions de 15 ml d'éthanol 95%, tout en centrifugeant entre chacun des lavages.

Deuxième étape: Extraction avec une solution de  $\text{BaCl}_2$  0.5 N.

Pour obtenir la C.E.C. des différents adsorbants, on effectue la même manipulation que précédemment, mais en faisant deux extractions consécutives avec des portions de 10 ml de  $\text{BaCl}_2$  0.5 N. Les eaux surnageantes obtenues après centrifugation sont combinées et les ions potassium relâchés sont mesurés par spectrophotométrie d'émission atomique.

#### 2.2.4- Analyse par spectrophotomètre d'absorption atomique.

La concentration des différents métaux lourds présents dans le liquide surnageant après centrifugation a été analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Nous avons utilisé le modèle AA-5 de la compagnie Varian Techtron qui est équipé d'un brûleur au titane air-acétylène, d'un nébuliseur platine-iridium et d'un tube photomultiplicateur sensible dans la région de l'ultra-violet. Les signaux sont transmis sur une enregistreuse Varian modèle G-2000.

Les paramètres techniques qui ont été utilisés sur le spectrophotomètre pour doser les différents métaux lourds sont illustrés au tableau 3.

Tableau 3. Différents paramètres utilisés pour chacun des éléments analysés.

Elément	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	Zn	K *
Longueur d'onde. (nm)	229.1	240.9	325.0	279.7	232.3	214.1	766.8
Fente. (μ)	200	50	100	50	50	100	300
Courant-lampe. (mA)	3	5	3	5	8	6	-----
Sensibilité.	8	13	5	9	8	11	15
Etendue	10	5	10.	10	5	10	10
Hauteur du brûleur.	12	12	12	12	12	12	12

\* Le potassium est déterminé par émission atomique.

Carburant-acétylène: 17.2 kPa.

Comburent-air: 41.3 kPa.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS.

### 3.1- Composition de la solution:

Une étude sur les propriétés physico-chimiques de l'eau du fleuve St-Laurent s'avérait nécessaire afin de connaître quels paramètres ou quels groupes de paramètres pouvaient affecter le comportement des métaux lourds en solution et ainsi altérer le processus de sorption sur les sédiments.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve sont illustrés sur les figures 7 à 21. On y retrouve: température, conductivité, sodium, calcium, chlorure, sulfate, bicarbonate, pH, turbidité, silice,

potassium, couleur, fer et nitrate. Les résultats des paramètres physico-chimiques utilisés pour cette étude proviennent du laboratoire de la Centrale Nucléaire de Gentilly 1 et couvrent les variations mensuelles des dits paramètres sur une période de deux ans, soit 1976 et 1977.

Parmi les quatorze paramètres mentionnés, nous avons séparé treize paramètres en trois groupes, en tenant compte de leur variation mensuelle. Nous avons mis à part la variation annuelle de la température (voir figure 7) puisqu'elle influence de près la plupart des autres paramètres.

Le premier groupe est formé par les paramètres qui constituent la force ionique et qui varient selon une tendance générale, tel qu'illustré sur les figures 8 à 14. Ce groupe de paramètres est affecté par la température puisqu'elle influence la solubilité des sels de l'eau du St-Laurent ainsi que la solubilité des gaz et plus particulièrement l'oxygène et l'anhydride carbonique.

Dans le deuxième groupe, on trouve les paramètres qui sont fonction de la matière en suspension et des éléments qui s'y rapportent (figures 15 à 19). La température affecte indirectement ce groupe puisqu'à la fonte des neiges, on enregistre des hausses de la turbidité.

Finalement, le troisième groupe qui se rapporte à l'activité biologique (figure 20) est presque inhibé durant la saison froide.

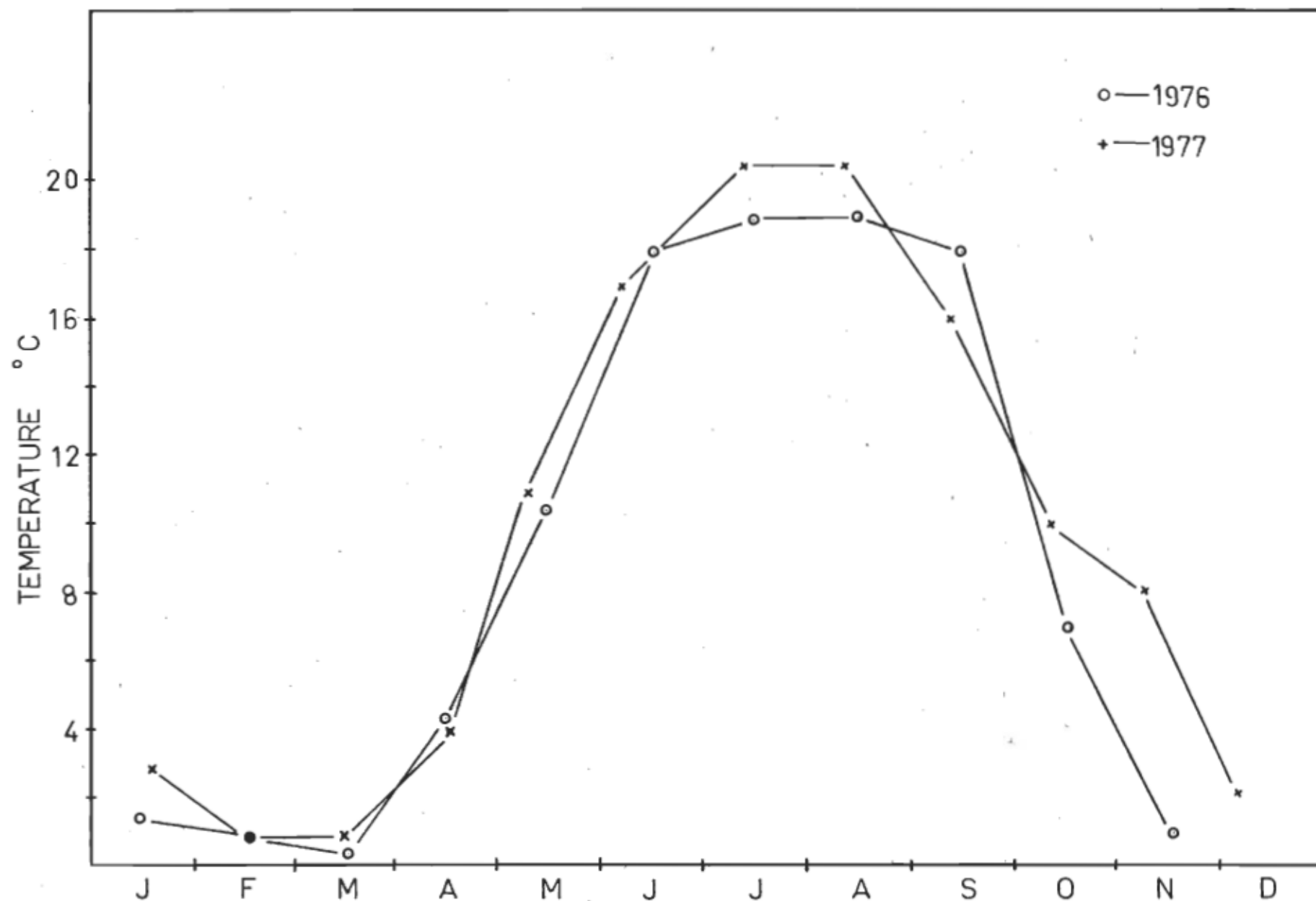


Figure 7- Variation annuelle de la température dans l'eau du fleuve St-Laurent.

### 3.1.1- Premier groupe: les paramètres liés à la force ionique.

On retrouve dans le premier groupe les paramètres suivants:

conductivité	(figure 8)
sodium	(figure 9)
calcium	(figure 10)
chlorure	(figure 11)
sulfate	(figure 12)
bicarbonate	(figure 13)
pH	(figure 14)

Les paramètres qui constituent le premier groupe sont les principaux anions et cations qui forment les sels dissous de l'eau du fleuve.

La force ionique est par définition dépendante de la charge et de la concentration des ions qui forment l'électrolyte de la solution. Cette quantité est donc fonction de la concentration des espèces ioniques présentes et de leur charge respective. (15).

Une des principales caractéristiques qui identifie le premier groupe est la crue des eaux printanière qui entraîne des minima sur l'ensemble des sept paramètres. On remarque en effet sur les graphiques correspondants à ces paramètres, des minima qui se situent au mois d'avril. La fonte des neiges apporte un surplus d'eau libre d'espèce ionique qui se déverse dans le fleuve, ce qui a pour effet de diluer l'ensemble des électrolytes.



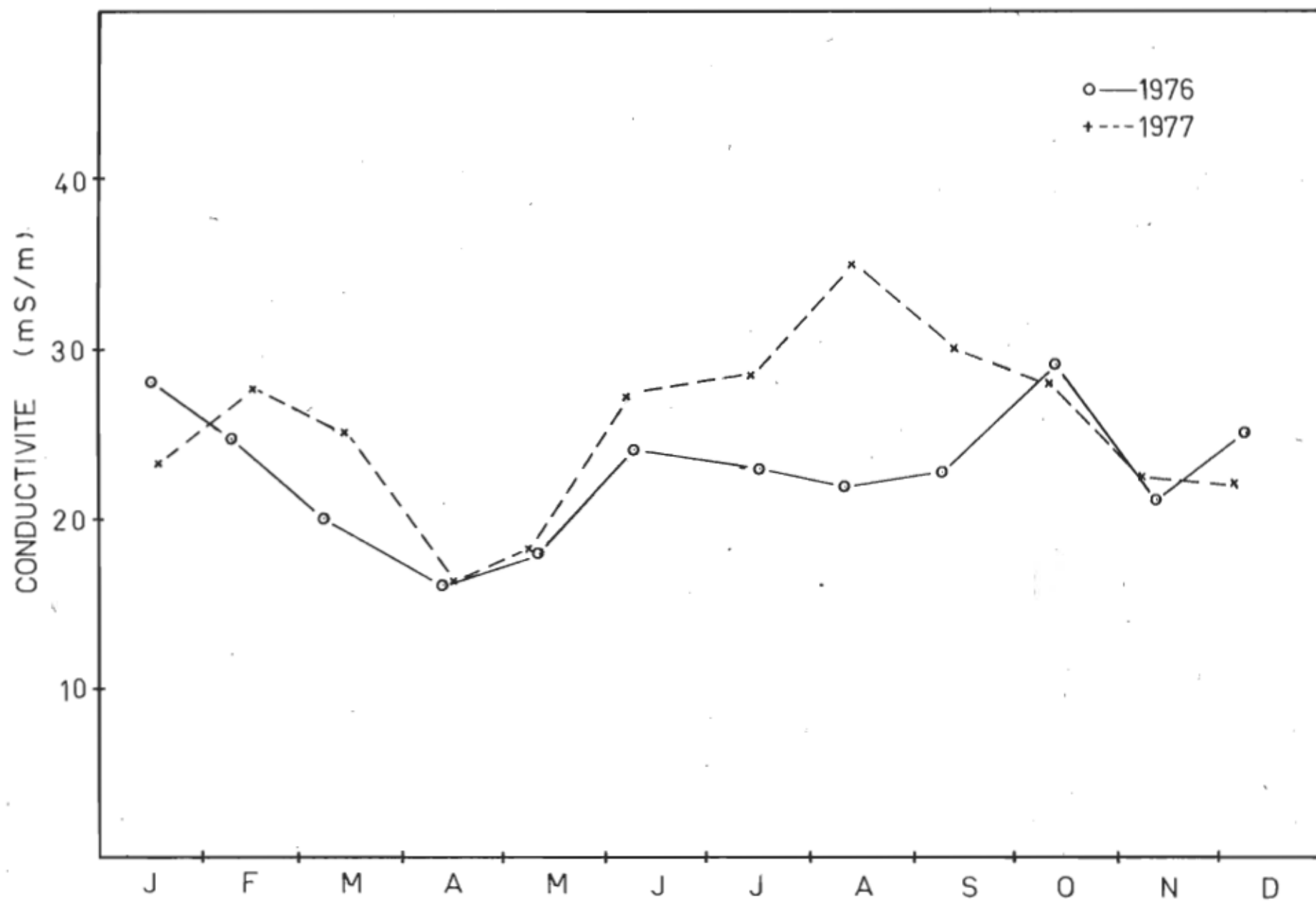


Figure 8- Variation annuelle de la conductivité de l'eau du fleuve St-Laurent.

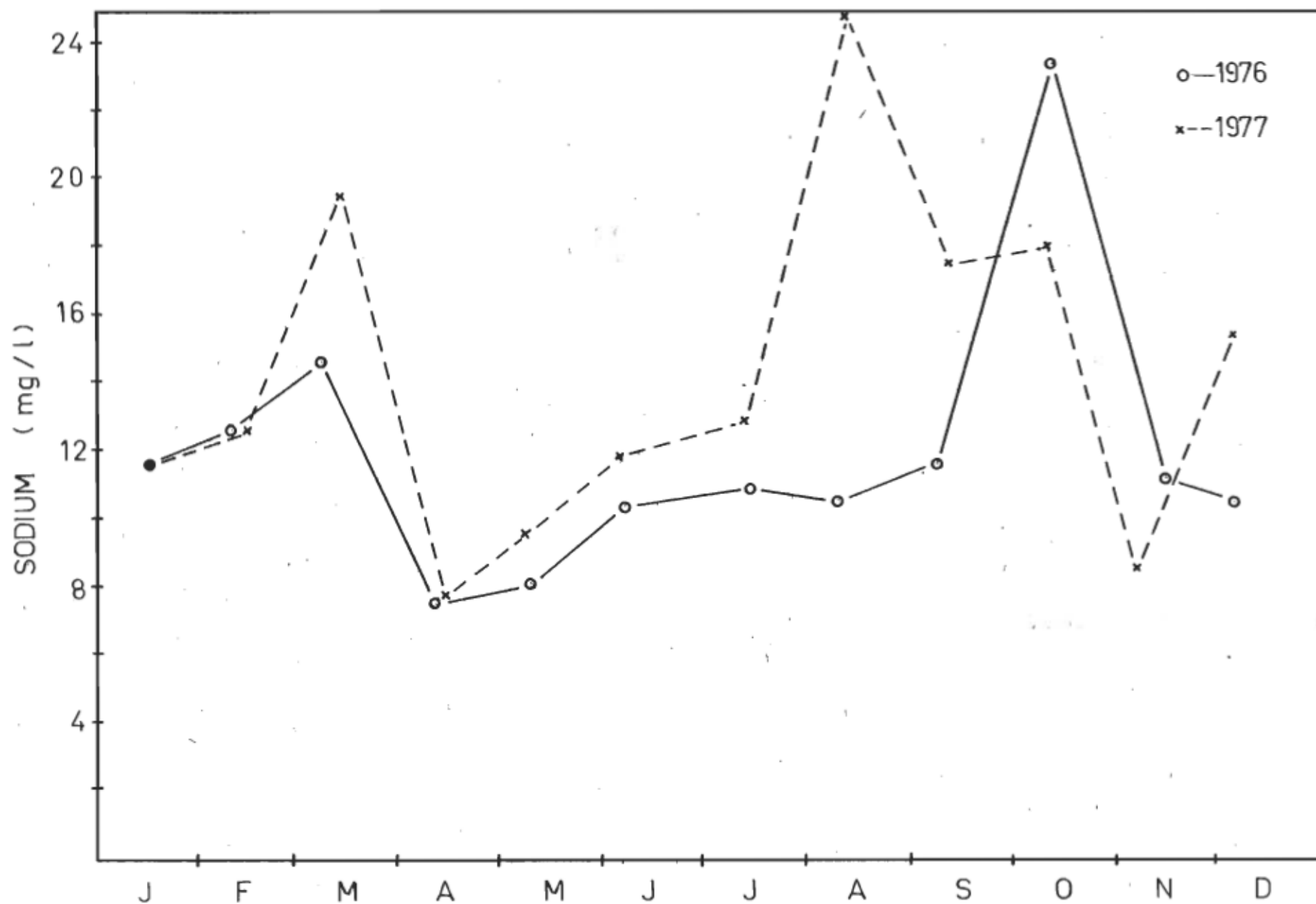


Figure 9- Variation annuelle de la teneur en sodium dans l'eau du fleuve St-Laurent.

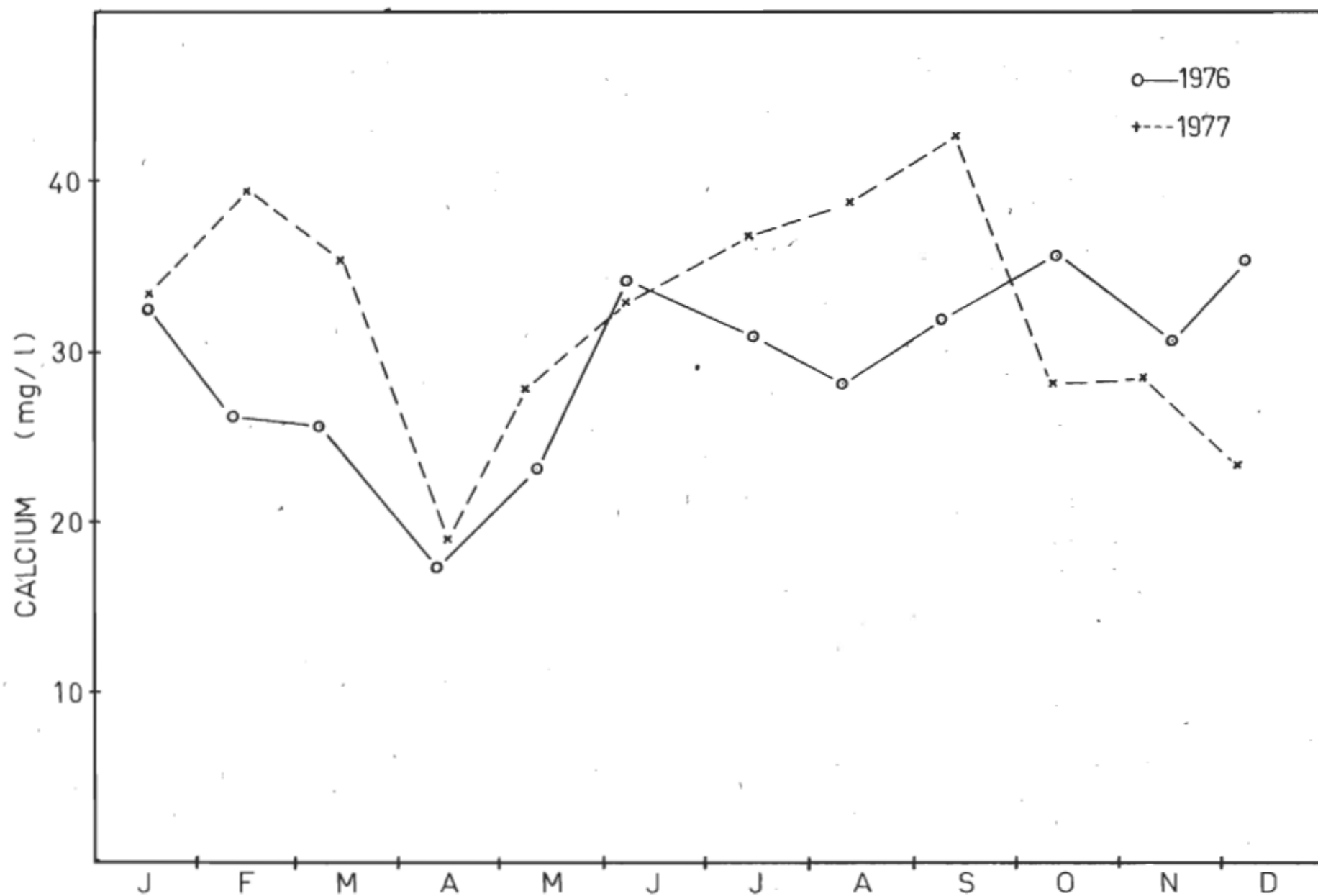


Figure 10- Variation annuelle de la teneur en calcium dans l'eau du fleuve St-Laurent.

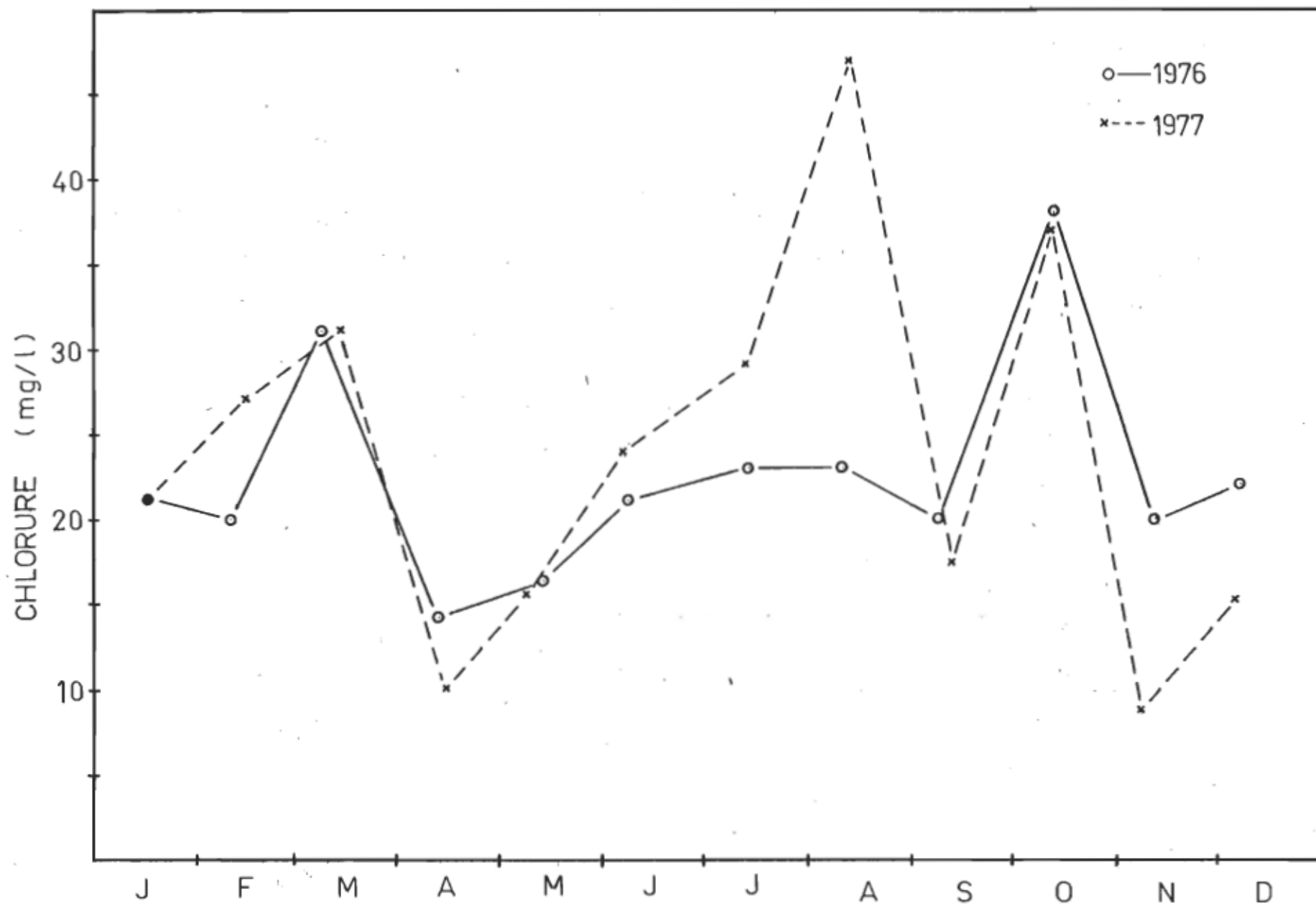


Figure 11- Variation annuelle de la teneur en chlorures dans l'eau du fleuve St-Laurent.

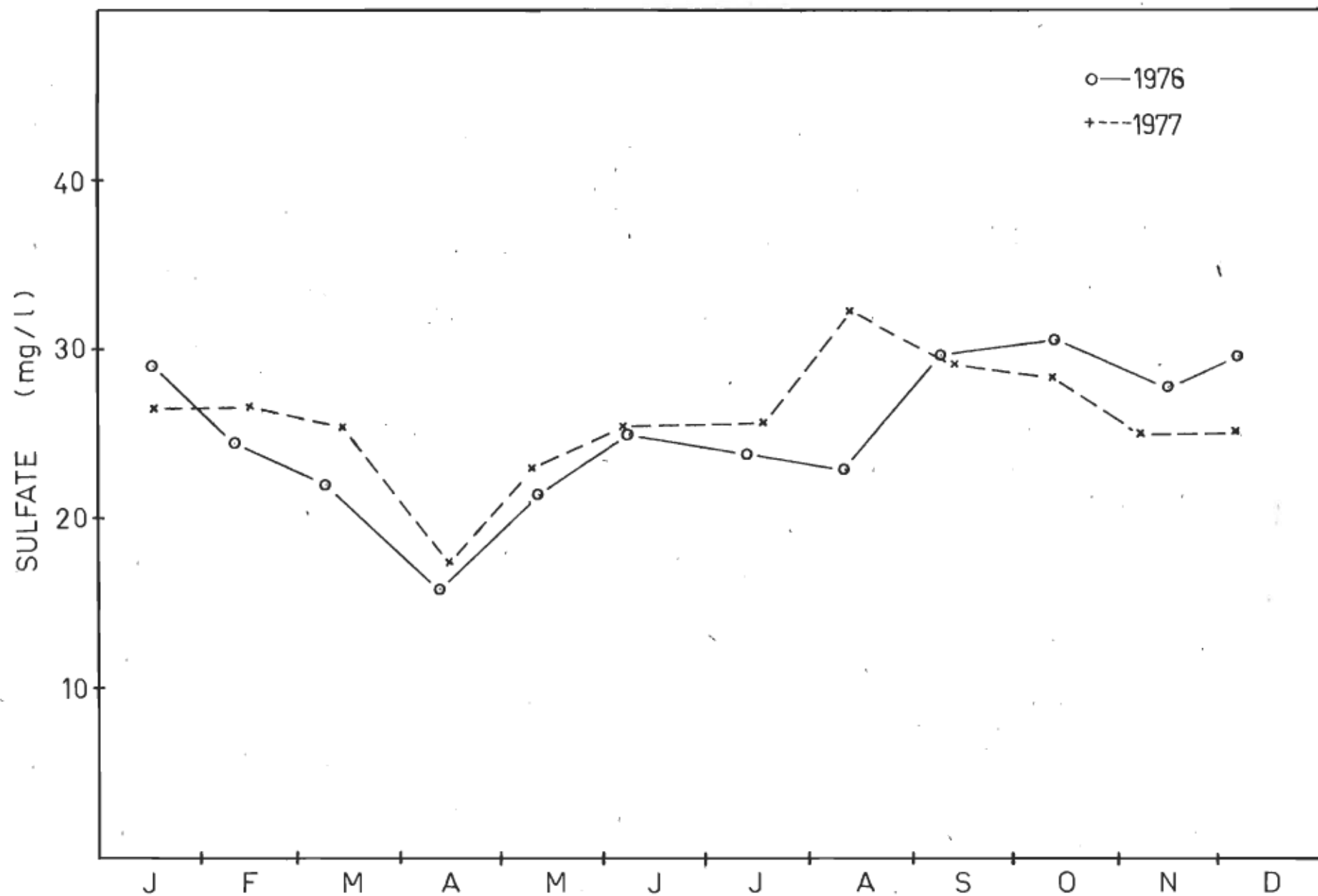


Figure 12- Variation annuelle de la teneur en sulfate dans l'eau du fleuve St-Laurent.

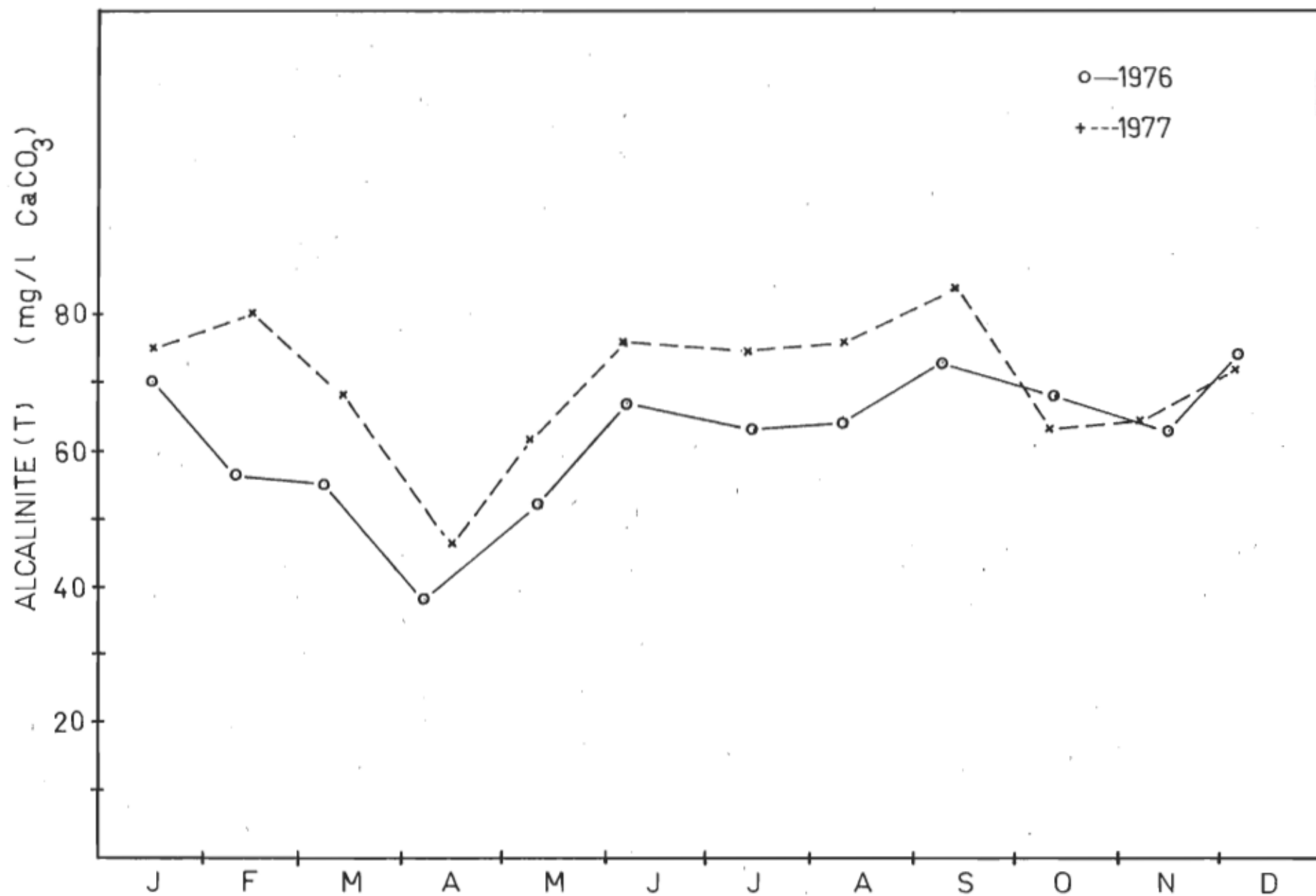


Figure 13- Variation annuelle de la teneur en bicarbonate dans l'eau du fleuve St-Laurent.

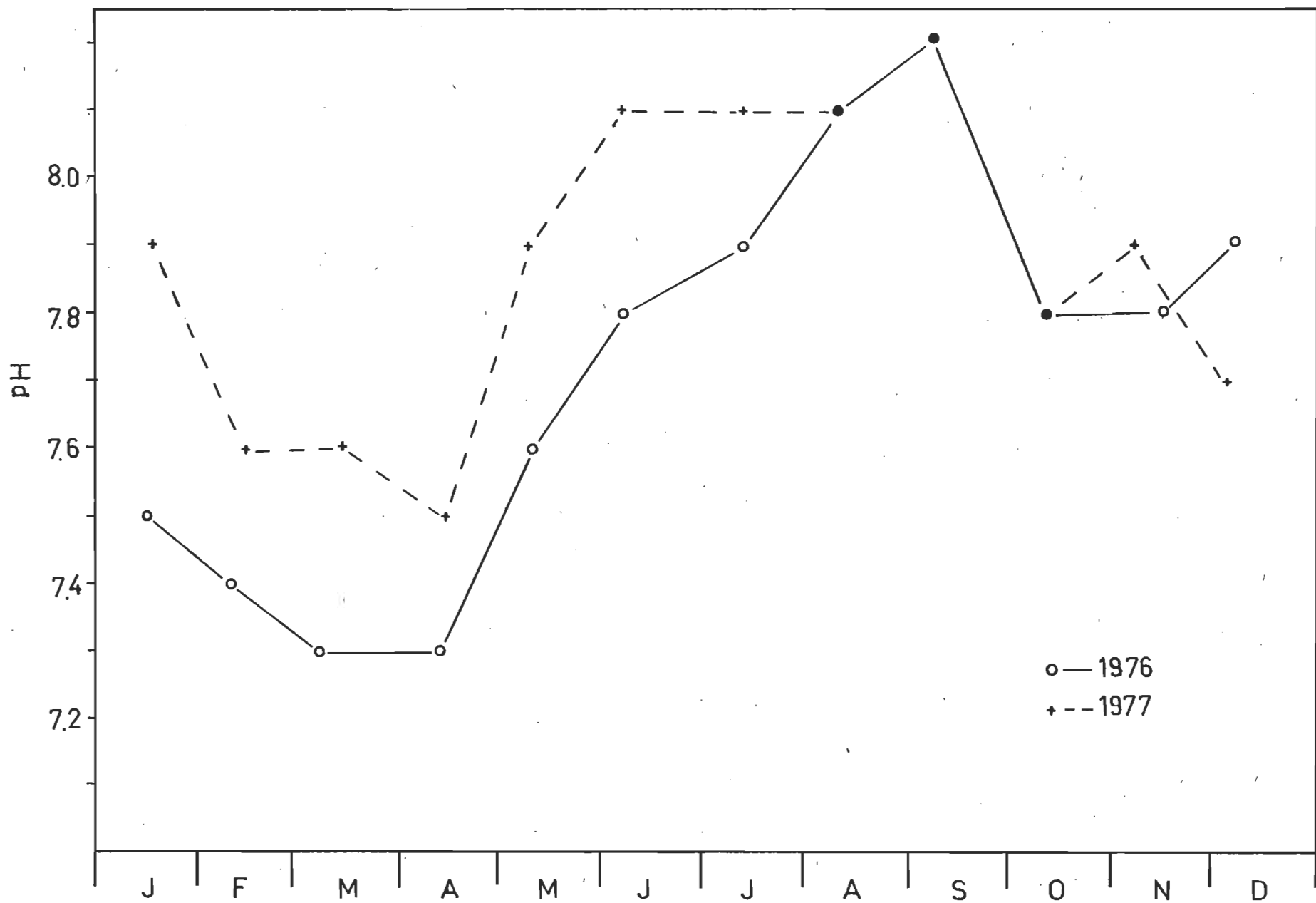


Figure 14- Variation annuelle du pH dans l'eau du fleuve St-Laurent.

La deuxième caractéristique qui ressort de l'étude de ces graphiques est causée par l'abondance des pluies automnales. Quoique l'effet est moindre que dans le cas de la crue des eaux printanière, on remarque quand même des minima qui se situent au mois de novembre. Entre les deux minima soit avril et novembre, on note une augmentation continue de l'ensemble des électrolytes qui serait due à la durée de contact entre la phase liquide et la phase solide qui est constituée par le lit du fleuve et les solides en suspension (16) et par l'augmentation de température durant cette période, qui favorise la dissolution des sels.

La variation de la force ionique associée aux paramètres du premier groupe semble influencer le processus de sorption. Selon les résultats de Voljin et ses collaborateurs (17), il a été déterminé que le coefficient de diffusion des radionucléides dans les sédiments décroissait en fonction de la salinité de l'eau de mer utilisée comme eau interstitielle. Dans une étude qui traite de l'adsorption du cobalt et du cuivre dans l'eau douce et l'eau salée, O'Connor et ses collaborateurs (18) ont démontré à l'aide d'un modèle mathématique qu'à pH constant les métaux adsorbés auront tendance à se désorber à mesure que la salinité augmente. Il ajoute que l'effet de salinité sera plus prononcé dans la plage 0 - 10‰ où la force ionique et l'activité des chlorures et du magnésium augmentent rapidement. D'autre part, selon les résultats de Bourg (9), la quantité de zinc adsorbée par les argiles minérales diminue à mesure que la force ionique augmente.



Lors de nos expériences, nous avons effectué des essais de rétention du zinc sur les sédiments dynamiques dans des milieux où la force ionique était légèrement variée. Afin de simuler le plus possible les conditions naturelles de l'eau du St-Laurent dans la région de Gentilly les solutions de zinc ont été préparées de deux manières:

1) dans l'eau déminéralisée en ajustant le pH des solutions à 7.2. Un pH plus élevé entraîne la précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde.

2) dans l'eau du fleuve St-Laurent échantillonné au mois de novembre 1977 lorsque le pH était de 7.7. Il n'y a pas eu de précipitation même si le pH était plus grand que 7.2 puisque les différents électrolytes et ligands présents dans l'eau du fleuve augmentent la solubilité de l'hydroxyde de zinc.

Nous avons pris des mesures de conductivité pour les deux séries de solution avant l'addition de sédiments. Les résultats obtenus sont illustrés au tableau 4 et nous montrent que la conductivité initiale des deux séries de solutions tout en étant différente, demeure dans le même ordre de grandeur. Nous avons évité de travailler avec des solutions dont la force ionique est très élevée dans le but de simuler les conditions naturelles qui constituent l'eau douce du St-Laurent au niveau de Gentilly. Après l'addition de sédiments, nous avons suivi la même manipulation que celle décrite à la section 2.2.1.4. Nous avons ensuite mesuré les concentrations de zinc et le pH à l'équilibre (voir tableau 4).

Tableau 4. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques dans des milieux où la force ionique est varié.

	Solutions de zinc dans l'eau déminéralisée pH: 7.2			Solutions de zinc dans l'eau du fleuve pH; 7.7		
Conc. initiale de zinc  (mg/l)	Zn <sup>++</sup> adsorbé  (mg/l)	pH final	Cond. initiale  (mS/m)	Zn <sup>++</sup> adsorbé  (mg/l)	pH final	Cond. initiale  (mS/m)
1.0	0.89	7.25	1.2	0.78	7.68	24.9
5.0	4.29	6.97	3.3	4.12	7.57	26.5
10	7.0	6.89	5.8	7.8	7.46	27.9
20	12.2	6.75	10.6	14.4	7.35	32.6
30	15.5	6.57	14.0	19.1	7.24	36.3
40	16.9	6.42	20.0	22.8	7.18	41.0
50	18.3	6.33	23.5	23.9	7.06	44.4
100	23.0	6.21	40.7	31.2	6.94	64.0

On remarque d'après nos résultats que la quantité de zinc retenue par les sédiments est plus grande dans le cas des solutions préparées dans l'eau du fleuve où la conductivité est plus élevée que dans les solutions préparées dans l'eau déminéralisée. Dans une eau douce, l'effet compétitif des cations étrangers qui constituent la force ionique ne semble pas nuire à la rétention du zinc par les sédiments. On retrouve dans la littérature (19), des résultats qui montrent que lorsque la salinité du milieu passe de 0.02 à 0.7%, la quantité de métal retenue augmente. Hien (19) attribue cette augmentation à une micro-précipitation à la surface des particules et ajoute que le phénomène est favorable en milieu saumâtre ou salin.

Etant donné que nous avons utilisé de l'eau douce, le pH semble jouer un rôle plus important que la force ionique dans le processus de sorption. Les résultats illustrés au tableau 4 nous montrent que le pH mesuré à l'équilibre est plus acide pour les solutions préparées dans l'eau déminéralisée que dans l'eau du fleuve. On remarque que plus le pH est élevé, plus la quantité de zinc retenue est grande. Etant donné l'importance que semble avoir l'effet du pH sur le taux de rétention, nous en discuterons d'une façon plus détaillée à la section 3.3.

### 3.1.2- Deuxième groupe: les paramètres liés à la matière en suspension.

Les paramètres qui constituent le deuxième groupe sont les suivants:

turbidité	(figure 15)
silice	(figure 16)
potassium	(figure 17)
couleur	(figure 18)
fer	(figure 19)

Ces paramètres sont influencés par les mêmes facteurs climato-graphiques, c'est-à-dire, les crues des eaux printanières et automnales, mais dans ce cas, on observe un effet inverse et des maxima sont observés au mois d'avril et novembre.

L'augmentation de la turbidité est donc principalement due à l'érosion des terres le long du bassin du St-Laurent et de ses tributaires lorsque le niveau de l'eau est élevé (12). Pour ce qui est du potassium et de la silice, ils sont généralement associés à la matière en suspension qui circule dans un cours d'eau (16).

Les figures 18 et 19 qui représentent les valeurs mesurées pour la couleur et le fer, nous montrent une étroite corrélation entre ces deux paramètres. Dans une étude similaire, deux chercheurs A. Salo et A. Voipio (16) qui ont surtout travaillé sur le transport des radio-nucléides dans les lacs et les rivières au nord de la Finlande, ont

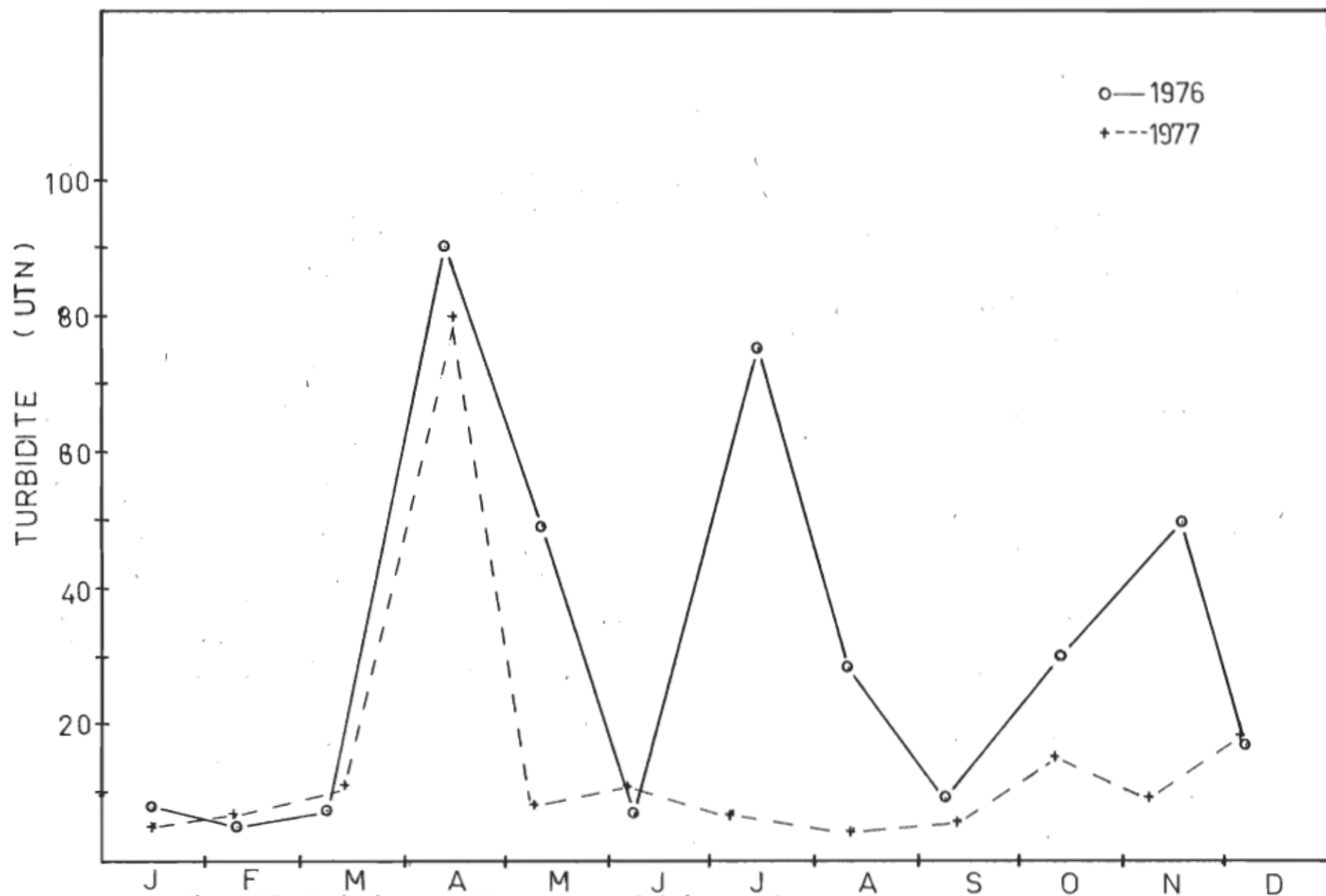


Figure 15- Variation annuelle de la turbidité dans l'eau du fleuve St-Laurent.

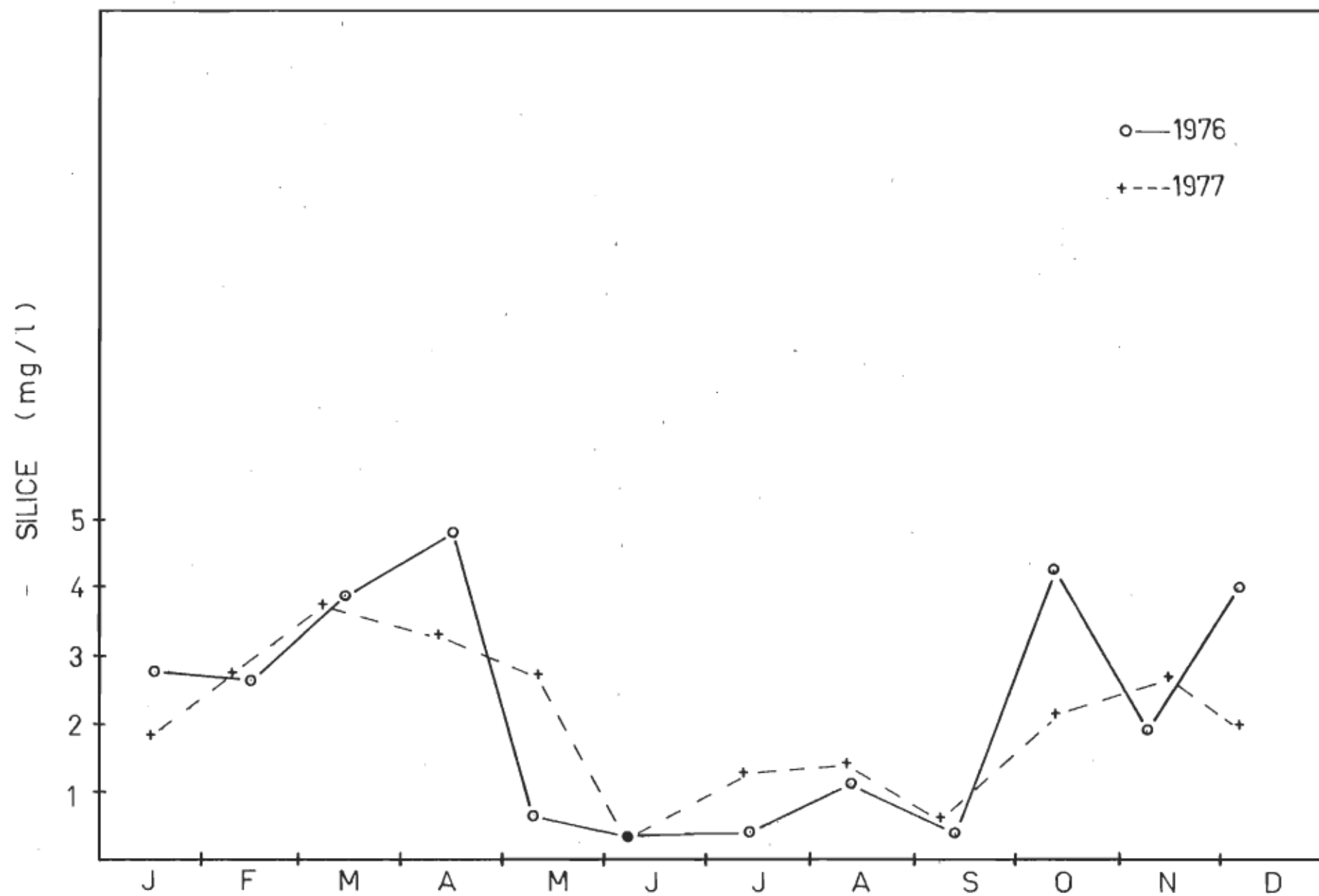


Figure 16- Variation annuelle de la teneur en silice dans l'eau du fleuve St-Laurent.

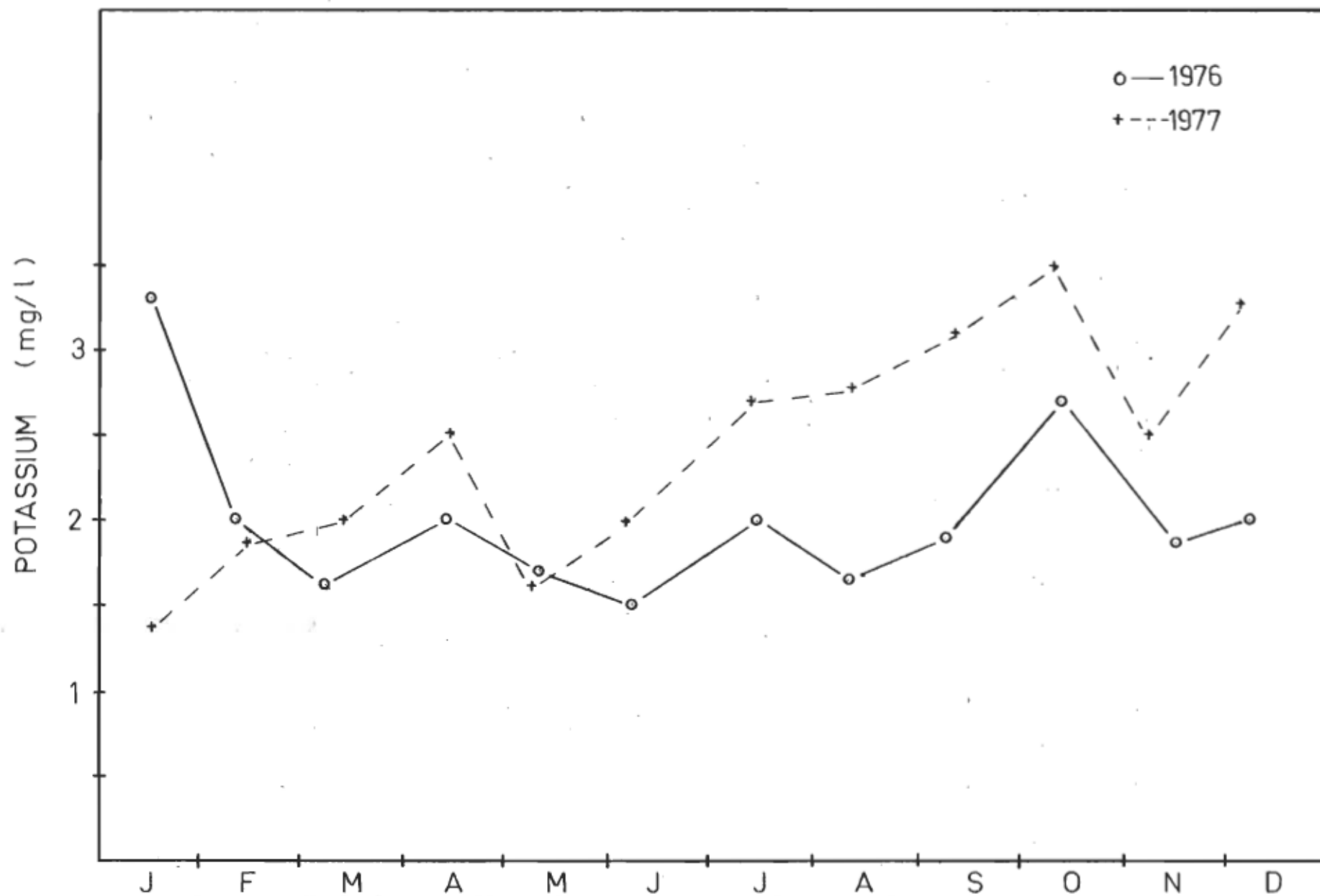


Figure 17- Variation annuelle de la teneur en potassium dans l'eau du fleuve St-Laurent.

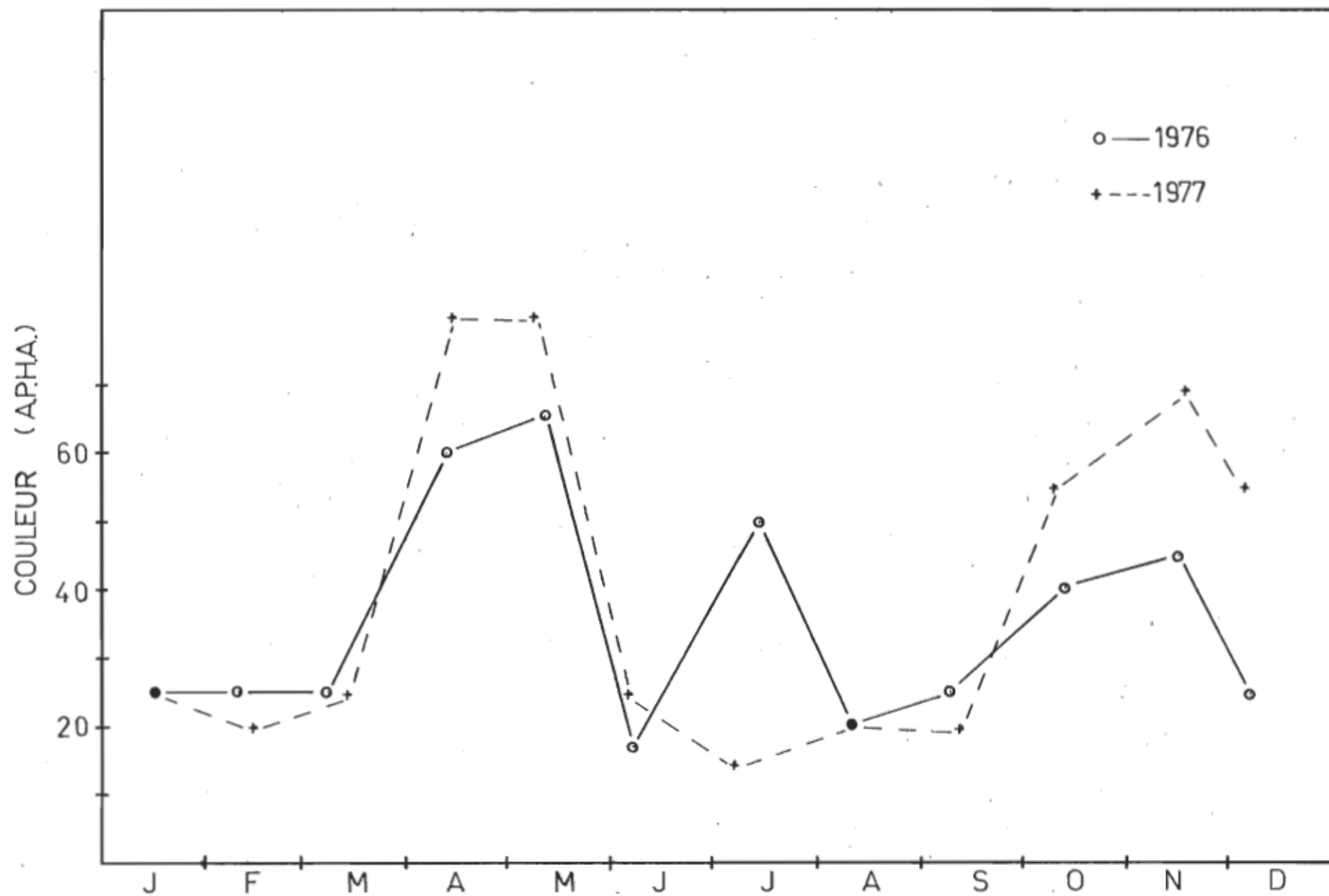


Figure 18- Variation annuelle de la couleur dans l'eau du fleuve St-Laurent.



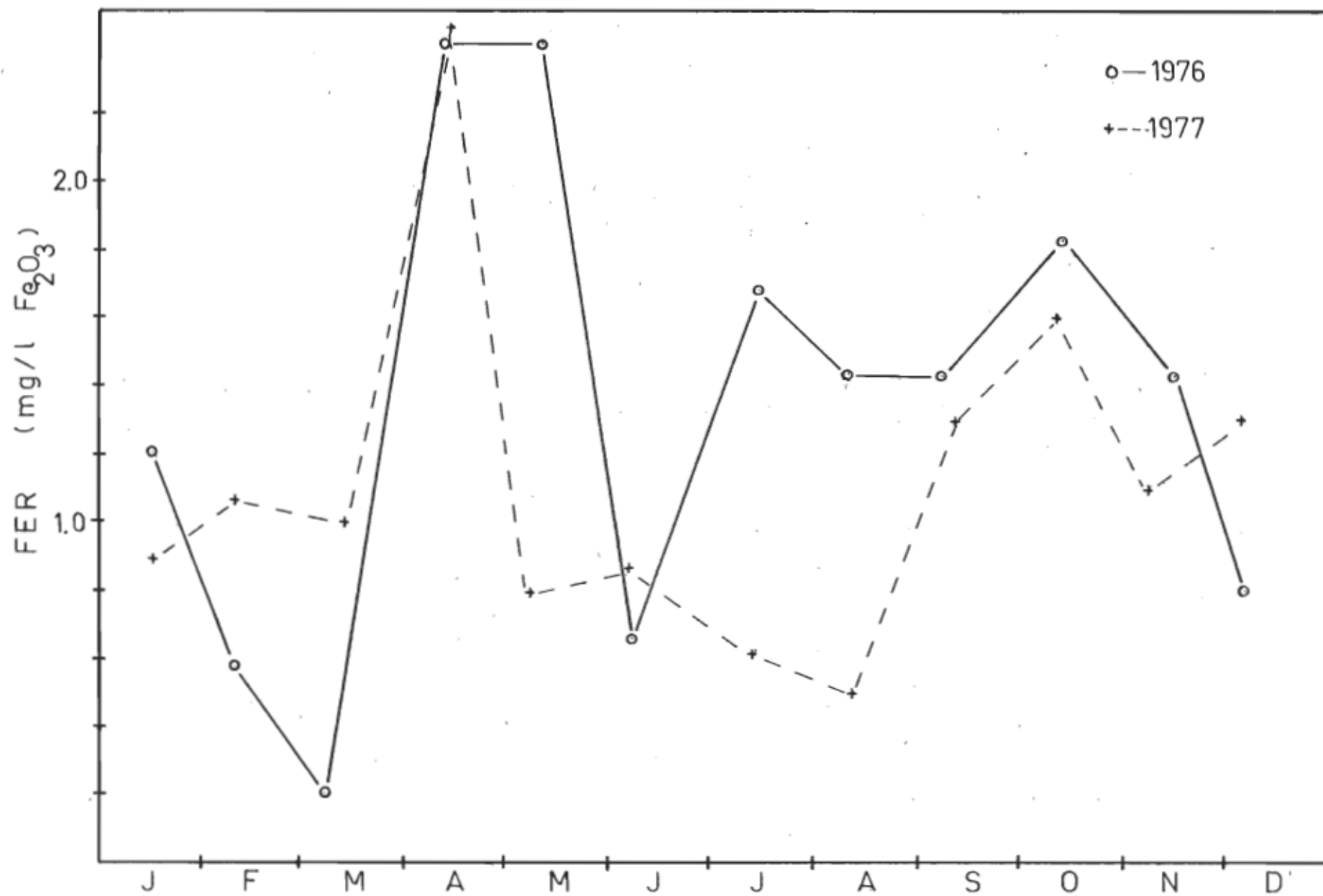


Figure 19- Variation annuelle de la teneur en fer dans l'eau du fleuve St-Laurent.

trouvé que la couleur était principalement due à la décomposition du matériel biogénique qui produit des substances humiques. D'après leurs analyses, ils ont aussi trouvé que le fer était étroitement relié avec la couleur.

D'autre part, Theis (21) décrit un modèle qui explique le comportement du fer en présence de matière organique et de l'oxygène. Il conclut en soulignant le fait que le fer peut être soit sous forme ferreux ou ferrique et être stabilisé dans un environnement aqueux par des matières organiques dissoutes. De plus, il a été démontré que l'ion ferreux est capable de former des complexes avec la matière organique à un tel point, qu'il n'y a pas formation d'ions ferriques même en présence d'oxygène dissous.

Le deuxième groupe de paramètres semble donc jouer un rôle important dans le mécanisme de rétention des métaux lourds sur les sédiments. Les deux éléments de ce groupe qui semblent les plus impliqués sont la turbidité et la couleur. La définition de la turbidité spécifie que c'est une propriété optique de l'échantillon. La turbidité néphélométrique mesure l'intensité de la lumière réfléchie dans un axe perpendiculaire à la lumière transmise du rayon lumineux (20). Les particules de matière en suspension absorbent et réfléchissent la lumière incidente. Cette méthode de mesure ne permet pas de différencier la grosseur des particules. D'après nos résultats, la turbidité est un paramètre plus important que la couleur et nous verrons dans la section 3.4 qui est intitulée, concentration de la phase solide, que la turbidité est fonction de la quantité d'ions métalliques aqueux adsorbée.

En ce qui concerne la couleur, nous savons qu'elle est principalement causée par les substances humiques. Gardiner (22) rapporte que les acides humiques semblent être le principal constituant des sédiments responsables de l'adsorption des métaux lourds dans un cours d'eau. Les études entreprises tenteront de démontrer que c'est plutôt les argiles minérales qui sont les plus impliqués dans le phénomène d'adsorption parmi les constituants des sédiments. Ces résultats seront illustrés à la section 3.2 qui traite de la composition de la phase solide.

### 3.1.3- Troisième groupe: paramètre lié à l'activité biologique.

Parmi les quatorze paramètres étudiés, un seul des paramètres est fonction de l'activité biologique. La figure 20 qui reflète les résultats de l'analyse des nitrates, nous révèle que le point minimum se produit à la saison estivale et que le point maximum a lieu à la saison froide, lorsque l'activité biologique est inhibée par la température qui se situe à 10° Celsius. L'activité biologique affecte donc la valeur de certains paramètres lorsque la température de l'eau est à son maximum. Puisque ce troisième groupe nous semble moins impliqué dans le mécanisme de rétention que les deux premiers groupes, nous délaisserons l'étude de l'aspect biologique au cours de cette étude.

Selon les tendances mensuelles des paramètres étudiés, nous avons vu que nous pouvons les séparer en trois groupes distincts: le premier groupe, qui est constitué par les paramètres qui sont fonction de la force ionique et du pH, altère le taux d'adsorption du zinc sur les sédiments dynamiques; le deuxième groupe, qui est relié à la matière en suspension altère le taux d'adsorption de deux façons: soit, par la composition, soit par la concentration de la phase solide. L'activité biologique qui tout en affectant certains paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve, semble jouer un rôle secondaire sur le taux d'adsorption du zinc sur les sédiments. Nous discuterons donc dans les sections qui suivent des principaux paramètres qui ressortent de l'étude de l'ensemble des paramètres étudiés.

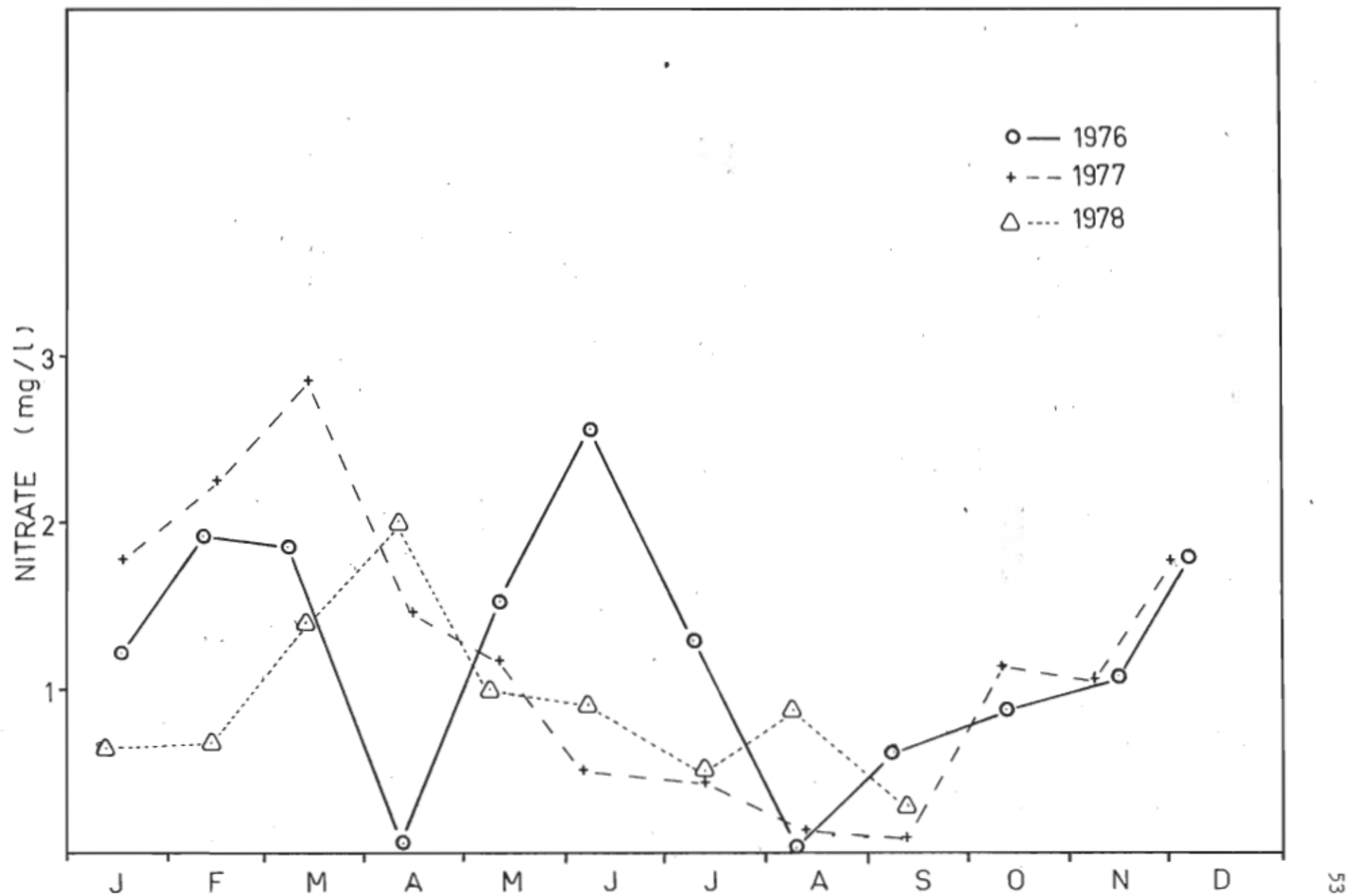


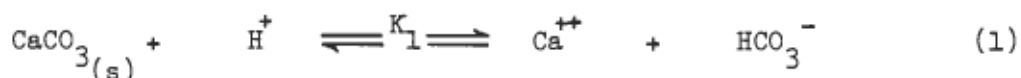
Figure 20- Variation annuelle de la teneur en nitrate dans l'eau du fleuve St-Laurent.

### 3.1.4- Indice de Langelier:

D'autre part, les paramètres peuvent aussi être groupés selon d'autres critères. On peut citer l'indice de saturation de Langelier (1) et l'indice de stabilité de Ryznar (1). Puisque ces deux indices sont fonction de la saturation de l'eau par le carbonate de calcium, nous discuterons seulement de l'indice de Langelier.

L'indice de Langelier est utilisé pour mesurer la stabilité chimique de l'eau. Cet indice tente de prédire si l'eau aura tendance à former ou dissoudre des dépôts de carbonate de calcium. Il peut être utile en ce qui a trait au contrôle de la corrosion de la tuyauterie en fer.

Cet indice est basé sur la réaction suivante:



laquelle peut être dérivée:

$$\text{pH}_{(s)} = \text{pCa} + \text{pAlcalinité} - \text{pK}_1 \quad (2)$$

où le  $\text{pH}_{(s)}$  est la valeur du pH auquel le calcium et l'alcalinité sont en équilibre avec  $\text{CaCO}_{3(s)}$  et,

$$\text{pK}_1 = \text{pK}_s \text{CaCO}_3 - \text{pK}_2 \text{H}_2\text{CO}_3 \quad (3)$$

L'indice de saturation est calculée à partir de :

$$\text{Indice de saturation} = \text{pH}_{\text{actuel}} - \text{pH}_s \quad (4)$$

où le  $\text{pH}_{\text{actuel}}$  est la mesure du pH de l'eau. Si le pH de l'eau est plus grand que le  $\text{pH}_s$  (indice positif), alors l'eau aura tendance à former des dépôts de carbonate de calcium; c'est-à-dire, que la réaction (1) sera déplacée vers la gauche. Si le  $\text{pH}_{\text{actuel}}$  est plus petit que le  $\text{pH}_s$  (indice négatif) alors l'eau aura tendance à dissoudre les dépôts de carbonate de calcium; c'est-à-dire, que l'équation (1) sera déplacée vers la droite. Si le  $\text{pH}_{\text{actuel}}$  égale le  $\text{pH}_s$ , alors l'eau sera stable en ce qui concerne le carbonate de calcium puisque l'équation (1) sera en équilibre.

Le graphique 21 indique la variation de l'indice de Langelier de l'eau du fleuve St-Laurent au niveau de Gentilly. On remarque donc un indice négatif c'est-à-dire une tendance à dissoudre les dépôts de  $\text{CaCO}_3$  durant la saison froide et un indice positif, c'est-à-dire une tendance à former des dépôts de  $\text{CaCO}_3$  pendant la saison estivale.

Ce qui nous intéresse, c'est de savoir si le degré de saturation en  $\text{CaCO}_3$  peut jouer un rôle dans le mécanisme de sorption. Shukla et ses collaborateurs (23) rapportent que les sols à fortes teneurs en  $\text{CaCO}_3$  fixent de plus grandes quantités de zinc que des sols dont les teneurs sont plus faibles.

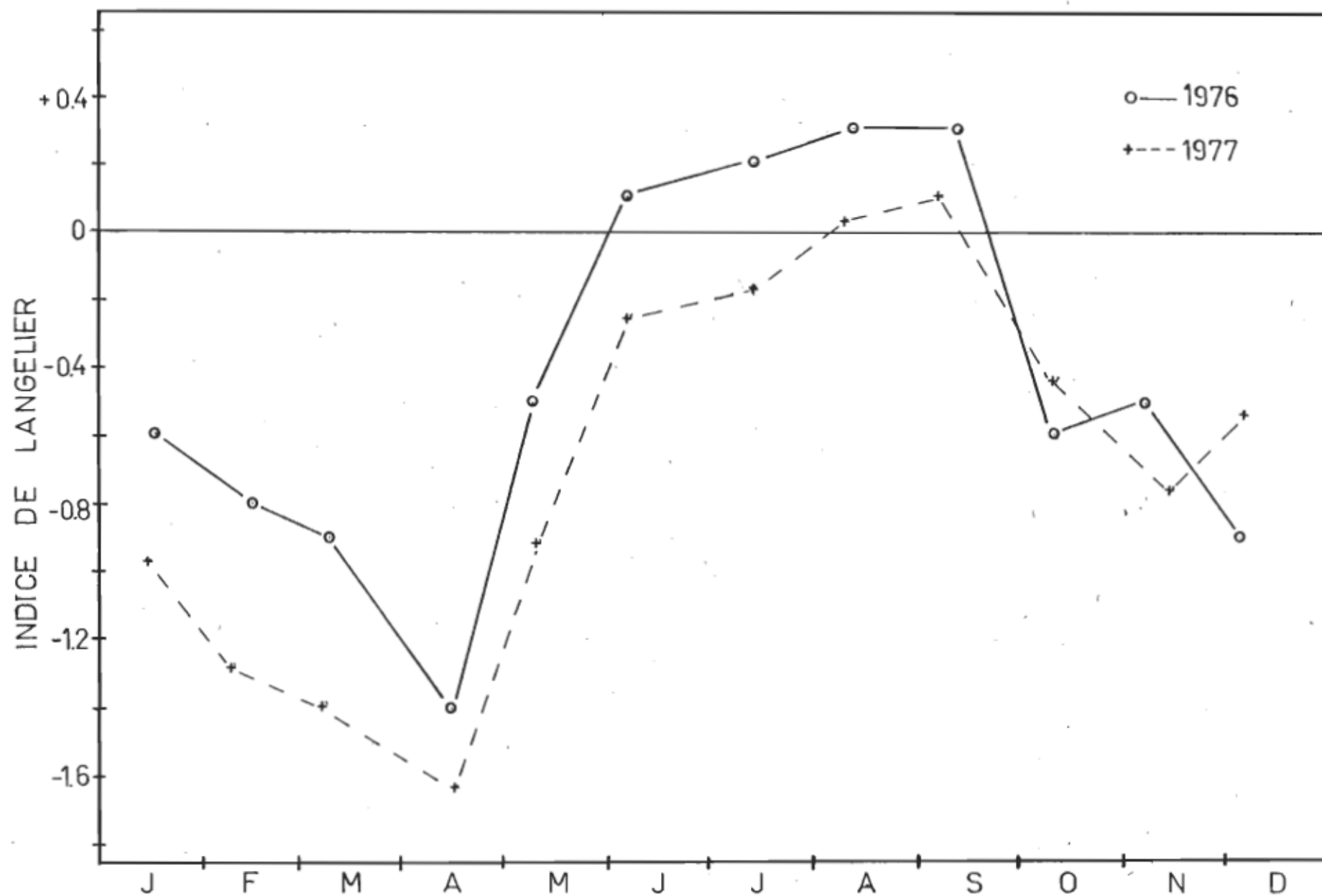


Figure 21- Variation annuelle de l'indice de Langelier dans l'eau du fleuve St-Laurent.



Dans une autre étude, Mondal (24) a démontré que la présence de  $\text{CaCO}_3$  dans une eau fortement saline augmentait les quantités de  $\text{Ca}^{++}$  échangeable et diminuait le  $\text{Mg}^{++}$  échangeable.

Un autre modèle proposé par Bischoff (25) suggère que la teneur en magnésium dans l'eau des pores des sédiments affecte la capacité d'échange cationique. De faibles teneurs en magnésium dans l'eau des pores favorisent une baisse dans la capacité d'échange cationique. Une des conséquences de ce modèle est que la concentration du magnésium dans l'eau des pores est fonction de l'alcalinité.

Nous avons vu que parmi les paramètres du premier groupe à la section 3.1.1, qui traite de la force ionique de l'eau, le pH est celui qui affecte le plus le taux d'adsorption du zinc sur les sédiments. Puisque l'indice de saturation de Langelier est fonction du pH et de certains paramètres, tels le calcium et l'alcalinité qui contribuent à la force ionique, nous croyons qu'il serait préférable de traiter l'indice de Langelier par rapport au mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments comme un effet qui est en majeure partie fonction de l'effet du pH. D'après les résultats obtenus, un modèle illustrant le mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments sera élaboré en fonction du pH à la section 3.3.

### 3.2- Composition de la phase solide:

Le premier chapitre qui traite de la composition de la solution montre que certains groupes de paramètres physico-chimiques peuvent altérer le comportement des métaux lourds. Dans ce chapitre, nous discuterons du rôle de la phase solide sur le taux d'adsorption. Tel que décrit antérieurement, voir chapitre 2, nous avons utilisé des argiles minérales pures, telles la montmorillonite et la kaolinite ainsi que des sédiments statiques et dynamiques échantillonnés dans le fleuve St-Laurent. Afin de mieux visualiser le comportement de différentes phases solides dans un milieu aqueux contenant soit seulement des ions zinc, soit des ions zinc et des cations étrangers, nous utiliserons des isothermes d'adsorption pour exprimer les résultats. Puisque nos résultats ne suivent pas l'isotherme d'adsorption de Langmuir, nous nous en sommes tenus uniquement à l'équation d'adsorption de Freundlich.

#### 3.2.1- Isotherme d'adsorption de Freundlich:

La rétention des métaux lourds sur les argiles minérales ou sur les sédiments peut être exprimée par l'équation d'adsorption de Freundlich:

$$X/M = K C_{\text{éq.}}^{1/n} \quad (5)$$

où  $X/M$  : la quantité de métaux lourds adsorbés par poids d'adsorbant (méq  $M^+$  /100 g de sédiments (ou argile)).

$C_{\text{eq.}}$  : la concentration de métaux lourds demeurés en solution après équilibre (exprimée en molarité).

K et n: étant des constantes empiriques.

Il faut toutefois être prudent en ce qui concerne l'interprétation des isothermes d'adsorption. Aston et Duursma (26) rapportent que l'application du modèle d'isotherme classique à l'adsorption de radio-isotope sur les sédiments ne peut avoir de signification au point de vue du mécanisme, mais procure plutôt un moyen par lequel on peut obtenir une base générale en comparant les résultats et ainsi voir s'ils ont une même forme générale, en dépit de nature mineure.

D'autre part, Herrera et Peech (27), nous indiquent qu'en observant la forme des courbes des isothermes d'adsorption de Freundlich, on peut prédire s'il y a eu précipitation du métal lourd. S'il y a précipitation, l'adsorption apparente du métal lourd augmentera à mesure que la concentration à l'équilibre du métal lourd, augmentera.

### 3.2.2- Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite, (équations de Freundlich).

On retrouve sur la figure 22 , les isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite à différents pH: 5.2, 7.2 , 8.2 et l'eau du fleuve (7.7). Ces isothermes sont exprimées selon l'équation de Freundlich.

On remarque que l'ordre de grandeur de rétention du zinc sur la montmorillonite est environ deux fois plus grand que les sédiments statiques et dynamiques et six fois plus grand que la kaolinite (figures 22,23,24).

D'une façon générale une augmentation du pH favorise une légère augmentation du taux de rétention du zinc.

Il y a cependant une exception en ce qui concerne l'eau du fleuve puisqu'avec un pH de 7.7, le taux de rétention du zinc est inférieur aux taux de rétention obtenus aux pH 5.2, et 7.2. On peut expliquer ce phénomène par le fait que l'eau du fleuve utilisée contenait les principaux ions suivants: 35 mg/litre de calcium, 10 mg/litre de sodium, 7 mg/litre de magnésium, 90 mg/litre de bicarbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), 22 mg/litre de chlorure, 30 mg/litre de sulfate, etc... (voir analyse de l'eau du fleuve au tableau 2 ).

Dans le cas de la montmorillonite, les liaisons entre les couches alumino-silicates ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) sont faibles et l'eau ou d'autres molécules polaires peuvent s'infiltrer dans les espaces interlamellaires

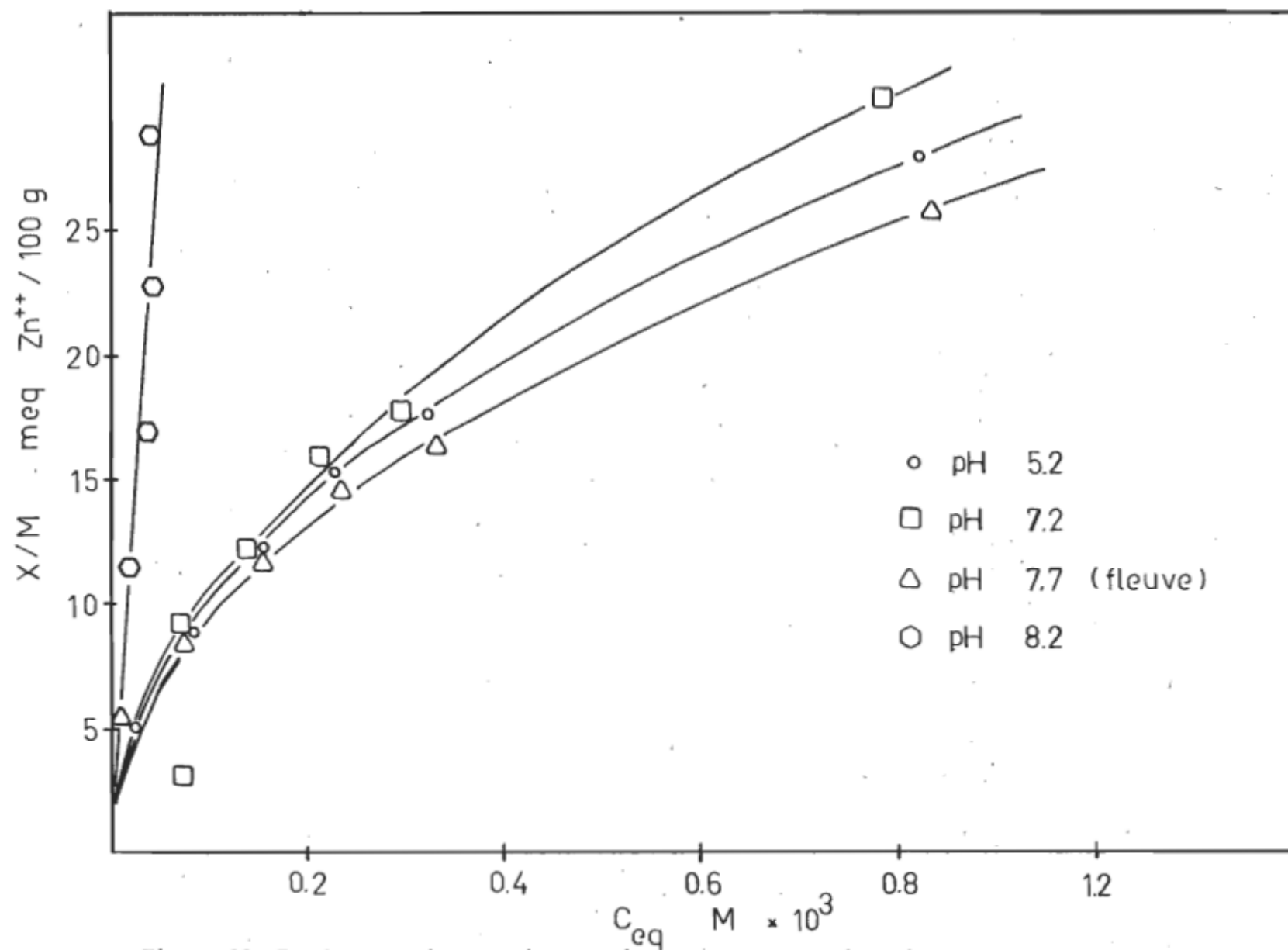


Figure 22. Isothermes d'adsorption du zinc sur la montmorillonite.

et causer une expansion. Cette caractéristique fait que la montmorillonite est une argile du type expansible ou gonflable. Grim (10) reporte entre autre que 80% de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite est due à des substitutions à l'intérieur du réseau.

Donc d'après les propriétés des argiles on peut supposer que la présence de cations peut plus facilement interférer dans le cas de la montmorillonite et nuire ainsi à la diffusion des ions zinc à l'intérieur de la structure de la montmorillonite. Il y a donc compétition entre le zinc et les différents cations pour les sites actifs.

### 3.2.3- Isothermes d'adsorption du zinc sur la kaolinite, (équation de Freundlich).

Dans le cas de la kaolinite nous remarquons d'après la figure 23 que le taux de rétention du zinc est beaucoup moins important que dans le cas de la montmorillonite.

Une des raisons principales est que les couches aluminosilicates qui composent la kaolinite sont retenues fermement les unes sur les autres par les liaisons hydrogène et les espaces entre les couches ne sont pas expansibles. L'adsorption des métaux lourds sur les sites actifs se produit uniquement à la surface du solide et plus précisément sur les arêtes de la structure de la kaolinite. Il est reporté dans la littérature (10) que les sites actifs de cette argile sont principalement dus aux liaisons brisées.

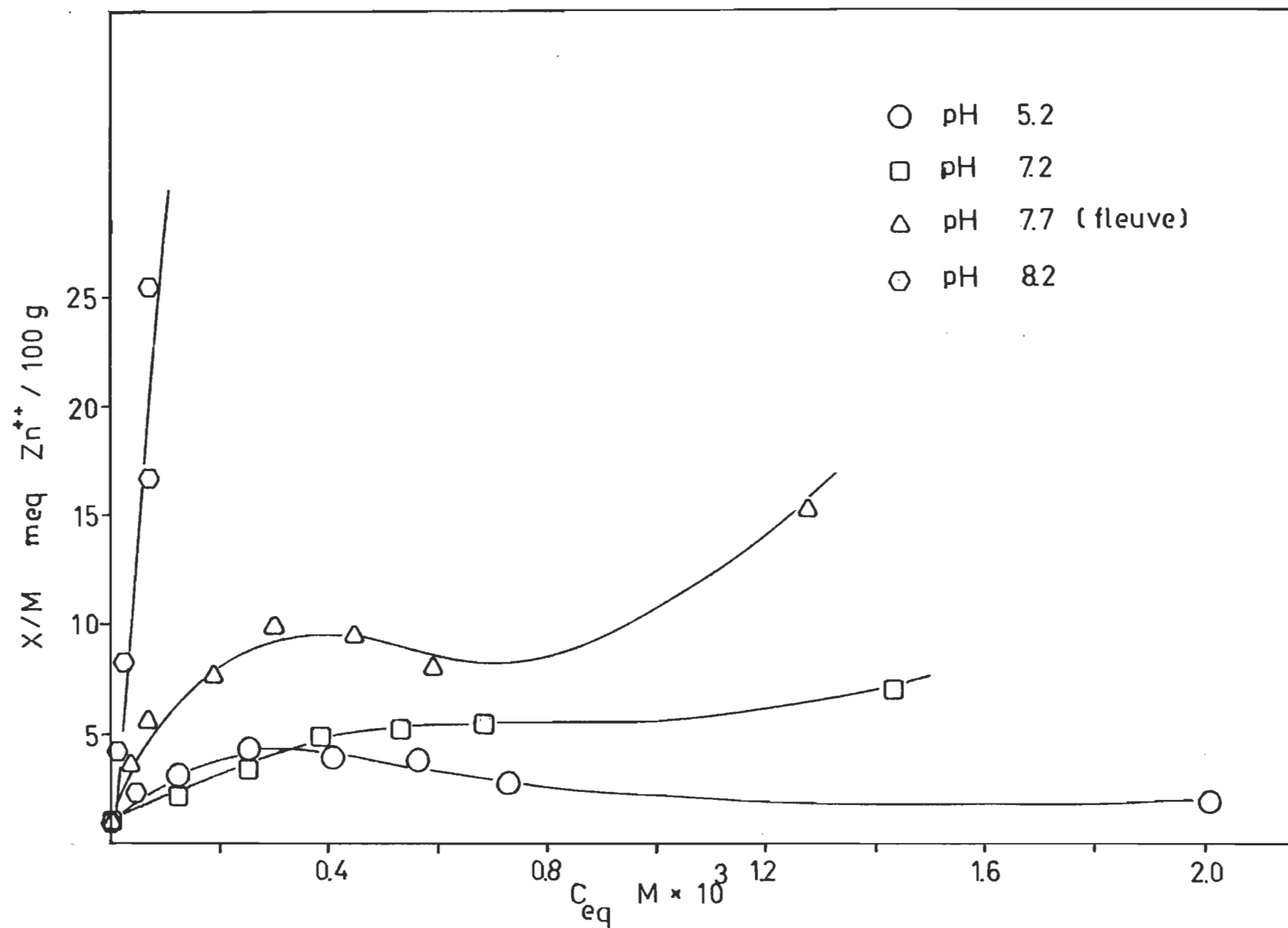


Figure 23. Isothermes d'adsorption du zinc sur la kaolinite.

Par contre la variation du pH est beaucoup plus marquée lorsque la kaolinite est utilisée comme phase solide. L'effet de pH sera discuté à la section 3.3.

#### 3.2.4- Isothermes d'adsorption du zinc sur les sédiments, (équations de Freundlich).

Nous avons vu au chapitre 2 que les sédiments sont constitués de particules relativement petites puisque 90% de ces dernières sont inférieures à 500 microns. L'analyse granulométrique nous a aussi révélé une présence importante d'argile qui est égale à 24%.

Les isothermes d'adsorption de Freundlich nous indiquent que le taux d'adsorption des sédiments se situe entre ceux des argiles étudiées soit la kaolinite et la montmorillonite. Si on compare le taux d'adsorption des sédiments sur la figure 24, on note qu'il est plus élevé lorsque les essais sont effectués dans l'eau du fleuve à pH 7.7. On observe le même phénomène dans le cas de la kaolinite. Par contre, on obtient des résultats inverses pour la montmorillonite où les cations étrangers entrent en compétition avec le zinc pour l'obtention des sites actifs, ce qui se traduit par une diminution du taux d'adsorption du zinc.

On peut donc supposer que le mode d'adsorption des métaux lourds sur les sédiments est semblable à celui de la kaolinite qui consiste uniquement à la fixation des métaux lourds sur les arêtes de la structure, alors que dans le cas de la montmorillonite les métaux lourds s'infiltrant et sont retenus à l'intérieur de la structure.



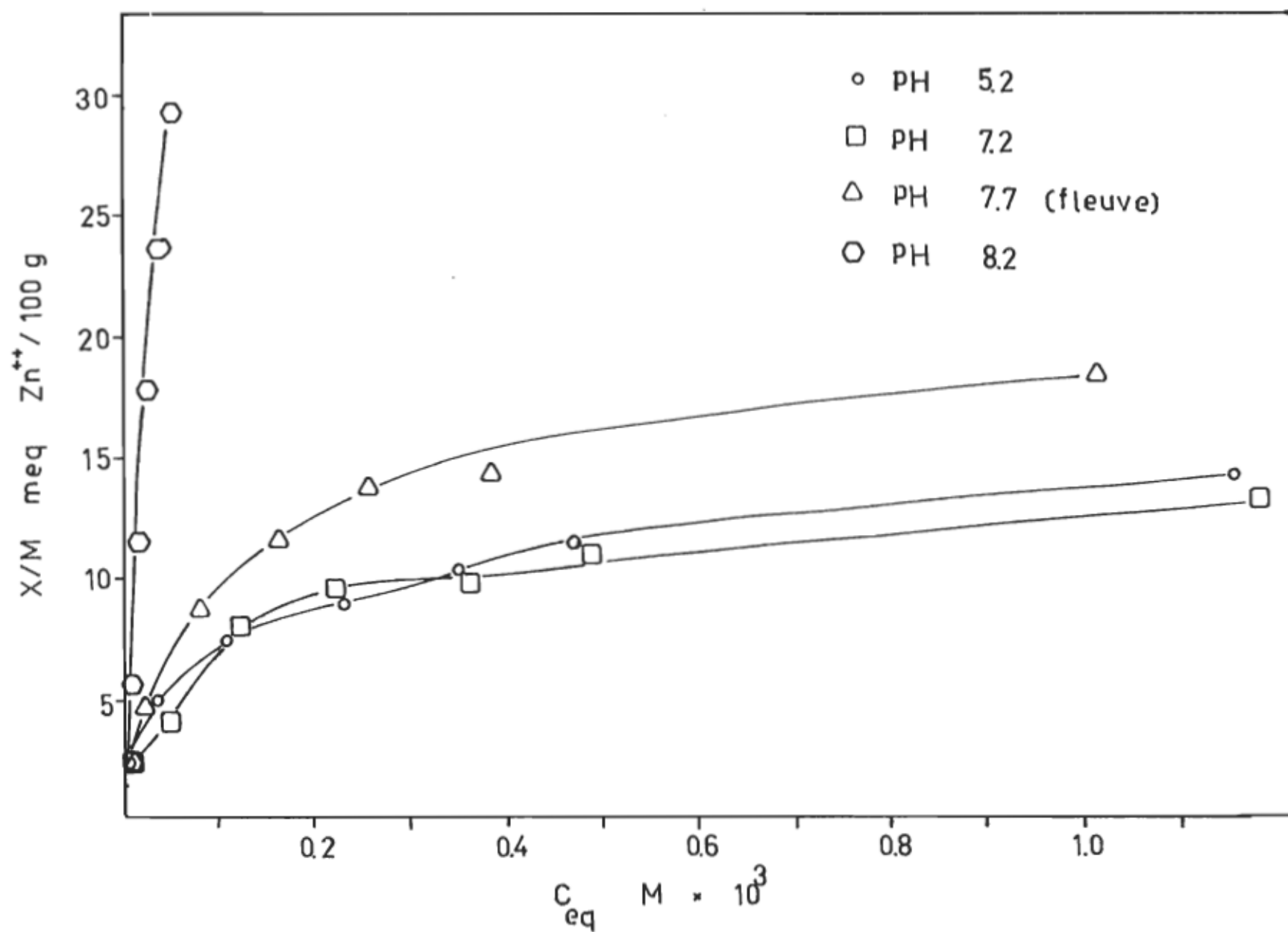


Figure 24. Isothermes d'adsorption du zinc sur les sédiments dynamiques.

Il a été mentionné (voir tableau 1) que les sédiments étaient composés d'argile, de limon, de sable fin, moyen et grossier. Pour obtenir une étude plus complète, il serait intéressant lors d'une étude ultérieure d'isoler chacun de ces constituants afin de déterminer quelle est la contribution de chacun en ce qui concerne la rétention des métaux lourds.

### 3.2.5- Equation de Freundlich sous forme logarithmique:

L'équation d'adsorption de Freundlich peut être aussi exprimée sous forme logarithmique et elle devient:

$$\log (X/M) = 1/n \log C_{\text{eq.}} + \log K \quad (6)$$

où K et n sont des constantes empiriques.

Si on trace un graphique exprimant  $\log (X/M)$  en fonction du  $\log C_{\text{eq.}}$ , il sera possible de déterminer les valeurs K et n. La valeur de K est déterminée par l'ordonnée à l'origine tandis que "n" est égale à l'inverse de la pente (figure 25). Puisqu'il s'agit d'une relation log-log, nous avons choisi l'ordonnée à l'origine comme étant égale à  $10^0$  M. Les valeurs de "K" illustrées au tableau 5, ont été déterminées par extrapolation des courbes de la figure 25.

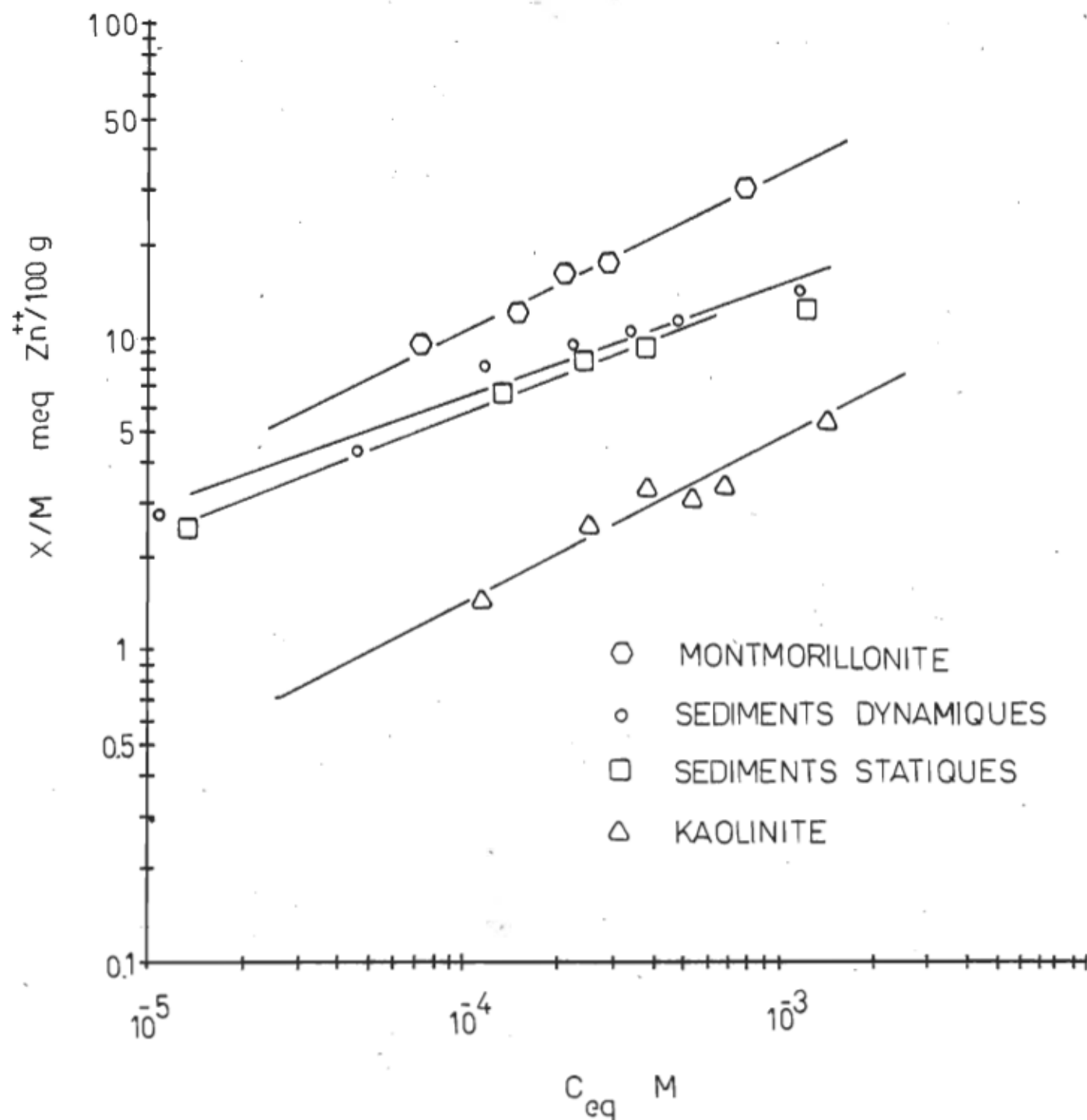


Figure 25. Résultats obtenus à pH 7.2 et exprimés sous la forme logarithmique de l'équation de Freundlich.

Tableau 5. Valeurs des constantes de l'équation de Freundlich.

PHASE SOLIDE	K	n
Montmorillonite	600	2.0
Sédiments statiques	170	2.7
Sédiments dynamiques	140	2.7
Kaolinite	130	2.4

Bourg (9) rapporte que les valeurs de ces constantes sont purement numériques. Elles peuvent servir de point de comparaison entre des résultats qui ont été obtenus à partir de conditions identiques. Enfin il mentionne que plus la valeur des constantes est grande, plus le taux d'adsorption est grand. On doit toutefois mentionner que la valeur de K est la valeur qui affecte le plus le taux d'adsorption X/M.

D'après les résultats illustrés au tableau 5, on note que les valeurs obtenues concordent avec l'insertion de Bourg, c'est-à-dire que plus les valeurs des constantes sont élevées, plus l'adsorption est grande.

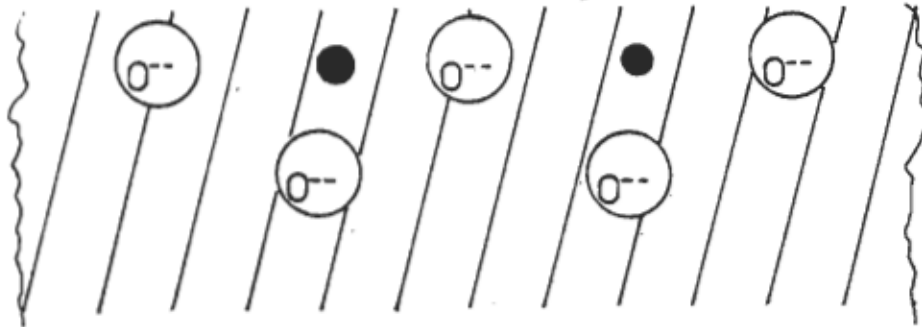
On obtient donc dans un ordre décroissant les taux d'adsorption suivants: montmorillonite > sédiments dynamiques > sédiments statiques > kaolinite.

La figure 25 nous montre que les résultats obtenus sont conformes à l'équation de Freundlich puisque nous obtenons une relation linéaire lorsque  $X/M$  et  $C_{eq}$  sont exprimées sous forme logarithmique.

### 3.3- Effet du pH:

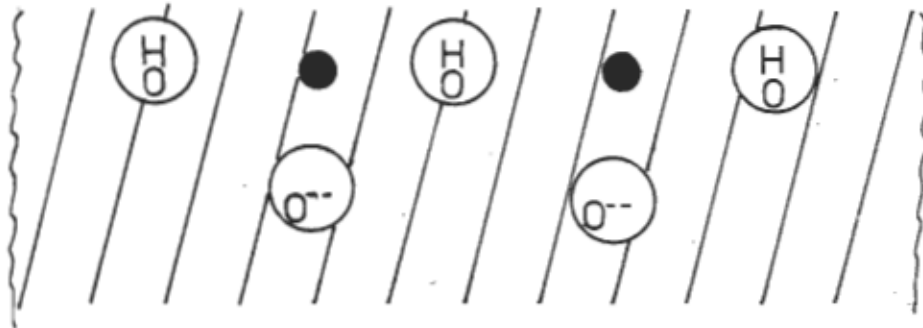
#### 3.3.1- Effet du pH sur la phase solide:

Lorsque les sédiments que l'on considère comme des solides ioniques sont immergés dans une solution aqueuse, des protons et des ions hydroxyles sont adsorbés à la surface de manière similaire à l'adsorption illustrée sur le modèle suivant:



● Cations.

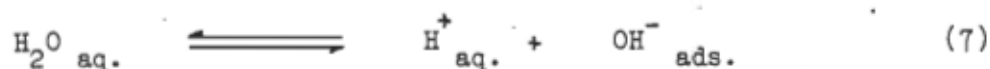
a) avant hydratation.



b) après hydratation.

Figure 26. Modèle de la surface d'un sédiment.

Si on introduit une poudre de sédiments secs dans l'eau neutre (laquelle contient  $10^{-7}$  M de protons et d'ions hydroxyles), il se produira une adsorption inégale de protons et de groupements hydroxyles. Si la surface a un comportement acide, elle dégagera des protons (ou les ions hydroxyles seront adsorbés) suivant la réaction:



où ads.: indique les espèces adsorbées,  
et aq. : indique les espèces en solution.

D'après la réaction, l'eau deviendra acide et il se formera une charge négative à la surface du sédiment, laquelle sera compensée par des ions positifs en solution. Pour rétablir la neutralité électrique à la surface du solide, un acide soluble doit être ajouté dans la suspension pour diminuer la concentration des  $\text{OH}^-$  et ainsi déplacer l'équation (7) vers la gauche. Si trop d'acide est ajouté à la suspension, la charge sur la surface du solide peut devenir positive, parce que l'équation (7) est déplacée trop loin vers la gauche.

Si d'un autre côté le solide possède un comportement basique, il adsorbera des protons de l'eau neutre libérant ainsi des ions  $\text{OH}^-$  en solution. La solution devient basique et le solide devient chargé positivement. Si la solution est rendue plus basique par l'addition d'une base soluble, la surface peut devenir électriquement neutre.

Chaque solide ionique aura une valeur de pH appelée point isoélectrique, P.I.E., c'est-à-dire le pH où la surface est électriquement neutre. Tel que discuté par Cornell (28), s'il n'y a pas adsorption d'ions autre que  $H^+$  et  $OH^-$ , le P.I.E. égale le p.c.z., le point de charge zéro, où la quantité de  $H^+$  égale la quantité de  $OH^-$ .

En résumé, la condition d'un solide ionique en solution aqueuse peut être représentée par la figure 26 b, où l'occupation des sites de la surface par les groupements  $OH^-$  dépend du pH de la solution. Si la solution a un pH plus basique que le P.I.E. d'un adsorbant particulier, les ions  $H^+$  seront remplacés par des molécules d'eau adsorbées (équation 7). Si la solution a un pH plus petit que le P.I.E. de l'adsorbant, les groupements  $OH^-$  seront remplacés par de l'eau adsorbée.

Si d'autres ions que  $H^+$  et  $OH^-$  sont présents dans l'eau, un procédé nommé échange ionique peut se produire. Les protons à la surface de l'oxyde peuvent être remplacés par d'autres cations plutôt que par d'autres molécules d'eau et les ions hydroxyles à la surface peuvent être remplacés par d'autres anions plutôt que des molécules d'eau.

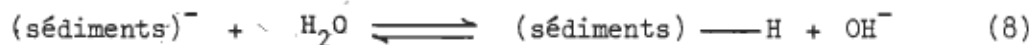
Les essais expérimentaux nous ont démontré que les sédiments et les argiles doivent être considérés comme des substances amphotères puisqu'ils ont tendance à adsorber des protons pour libérer des groupements hydroxyles en milieu acide et adsorber des groupements hydroxyles pour libérer des protons en milieu basique.



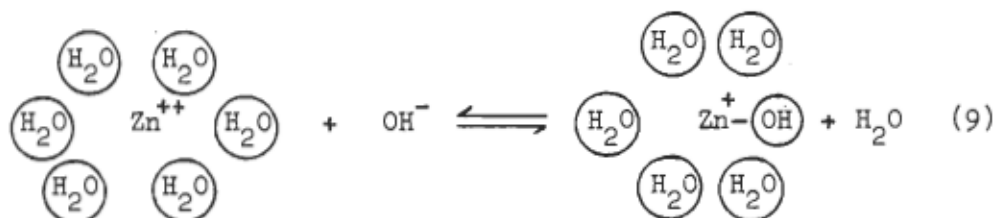
Les résultats qui sont illustrés sur les figures 28,29,30 représentent le zinc retenu par gramme d'adsorbant en fonction du  $\Delta \text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ ) pour la montmorillonite, la kaolinite et les sédiments. Afin de mieux voir le comportement des divers constituants de la phase solide, le pH des solutions a été ajusté à différentes valeurs (5.2, 7.2, eau du fleuve (pH 7.7)).

On note que pour les trois adsorbants, l'écart du pH ( $\Delta \text{pH}$ ) est plus grand que deux unités, lorsque le pH de la solution est 5.2. Ceci signifie que lorsque 200 ml de solution contenant 1 mg/litre de  $\text{Zn}^{++}$  dont le pH est ajusté à 5.2, sont mis en contact avec un gramme d'argile ou de sédiments, le pH augmente d'environ deux unités. D'une part, on observe une adsorption de  $\text{H}^+$  et le relâchement de groupements  $\text{OH}^-$  puisque le pH augmente et d'autre part, une diminution de  $\text{Zn}^{++}$  mesurée par absorption atomique. Ces observations expérimentales nous montrent que même si les sites actifs de la montmorillonite sont situés entre les feuillets et que ceux de la kaolinite sont situés sur la surface, un mécanisme semblable d'échange ionique semble régir le processus de sorption, tel qu'illustré par les équations suivantes:

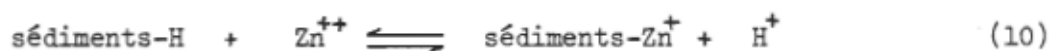
1- Neutralisation des groupements  $\text{OH}^-$  de la phase solide par les protons en solution.



2- Formation de produits d'hydrolyse du zinc avec les  $\text{OH}^-$  libérés.  
(ou les  $\text{OH}^-$  présents en solution).



3- Adsorption du zinc à la surface de la phase solide par échange ionique.



Le modèle suivant illustre les réactions d'équilibre (8), (9), (10), impliquées dans le mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments:

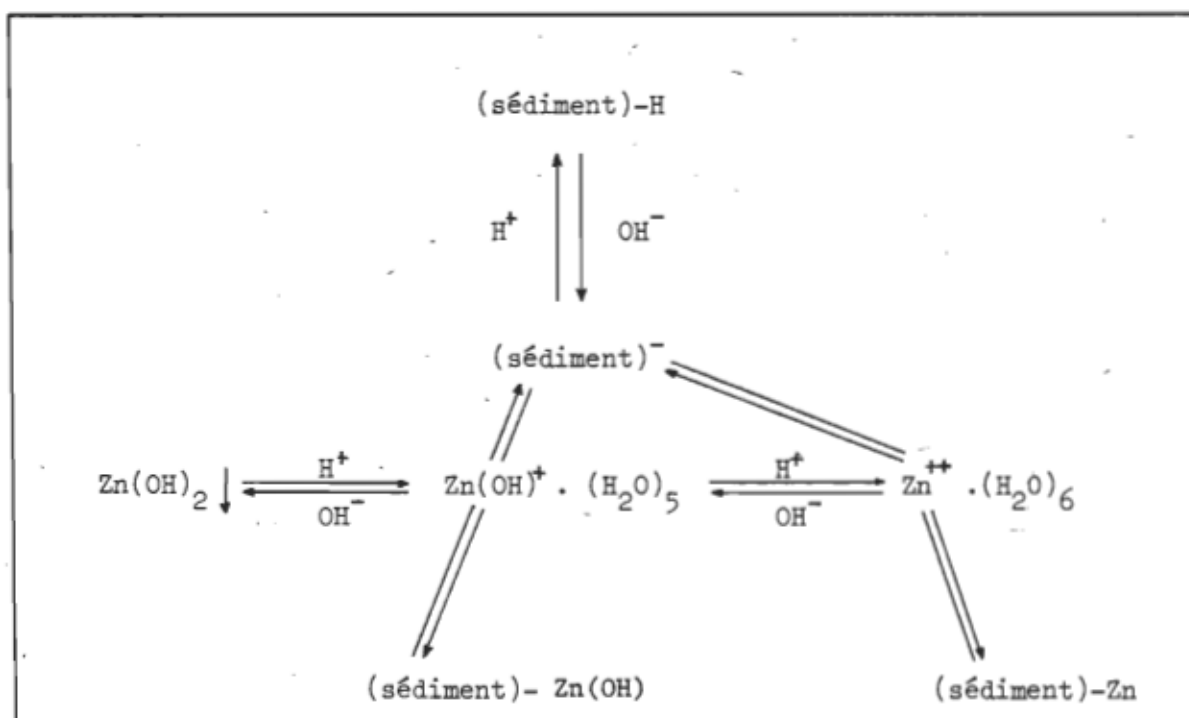


Figure 27. Modèle illustrant les réactions d'équilibre impliquées dans le mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments.

La neutralisation des groupements  $\text{OH}^-$  de la phase solide par les protons en solution est observée par la hausse du pH après équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

La formation des produits d'hydrolyse du zinc avec les  $\text{OH}^-$  libérés par la phase solide peut expliquer la baisse de pH lorsque la concentration de zinc augmente pour une même série de résultats exécutés à pH constant, soit 5.2 ou 7.2 (voir les résultats aux annexes 4 et 7).

Lorsque le pH de la solution de zinc est ajusté à 7.2, l'écart de pH ( $\Delta \text{pH}$ ) est moindre qu'au pH 5.2, et telles qu'illustrées sur les figures 28, 29 et 30, les courbes obtenues sont parallèles à celles obtenues au pH 5.2. On peut donc conclure qu'un mécanisme d'échange ionique régit l'adsorption du zinc sur la montmorillonite, la kaolinite et les sédiments à pH 5.2 et 7.2.

Les résultats inscrits aux tableaux 6, 7 et 8, nous indiquent que la différence entre le  $\Delta \text{pH}$  enregistré pour la solution de zinc à pH 5.2, et le  $\Delta \text{pH}$  enregistré à pH 7.2 donnent en unité de pH les valeurs suivantes;

PHASE SOLIDE	$\bar{x}$
Montmorillonite	1.92
Kaolinite	1.97
Sédiments	1.85

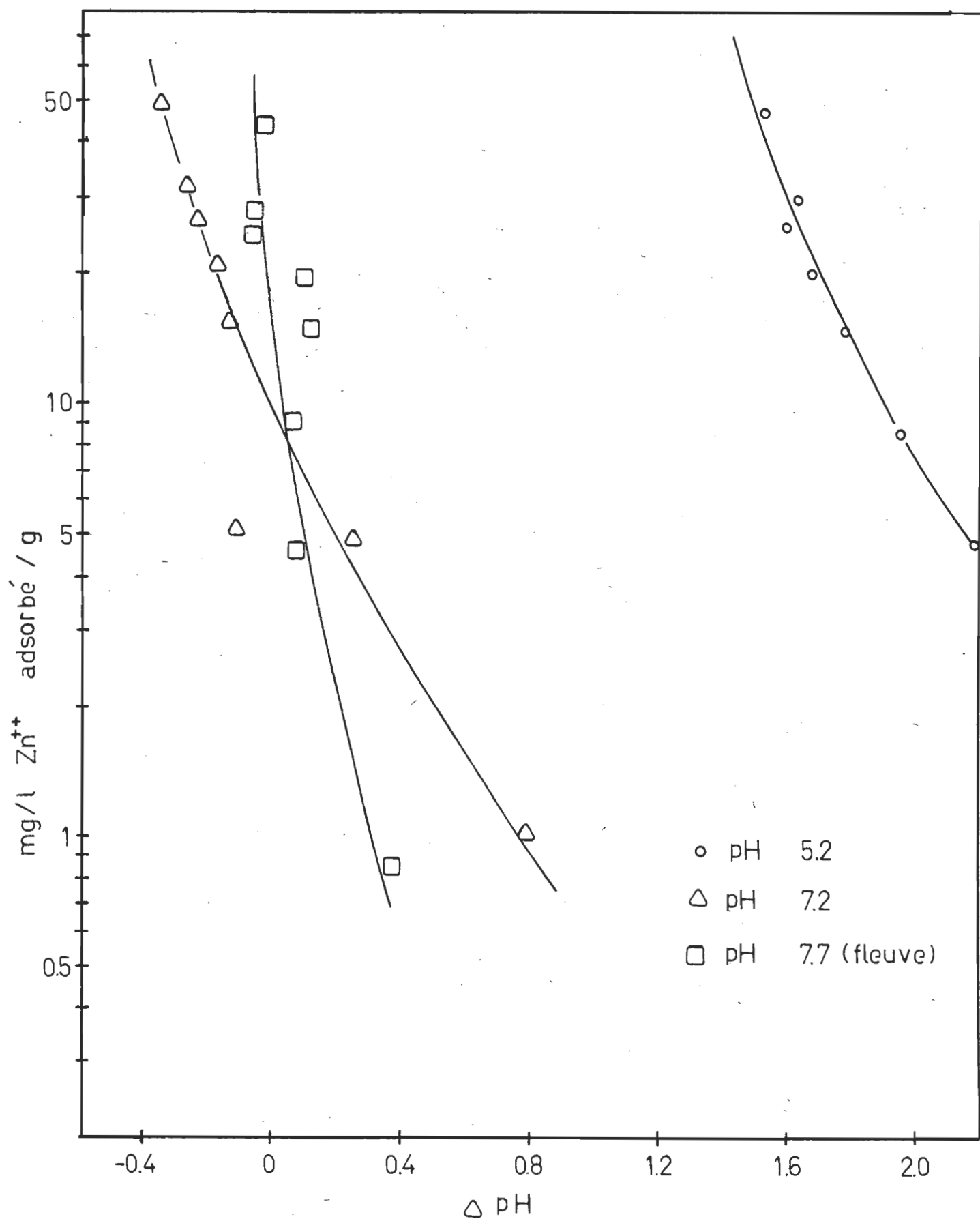


Figure 28. Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de montmorillonite versus  $\Delta \text{pH}$ .

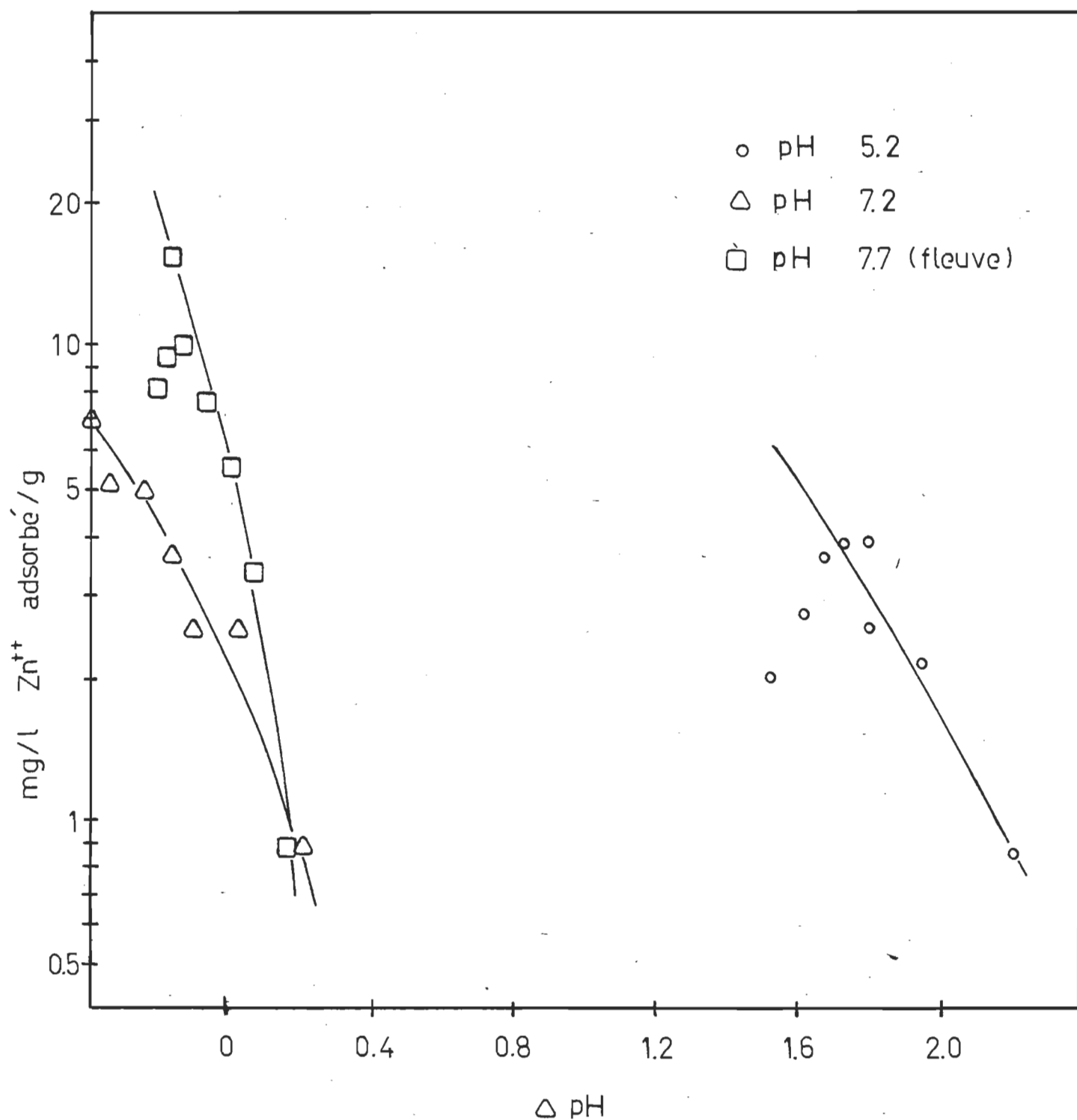


Figure 29. Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de kaolinite versus  $\Delta \text{pH}$ .

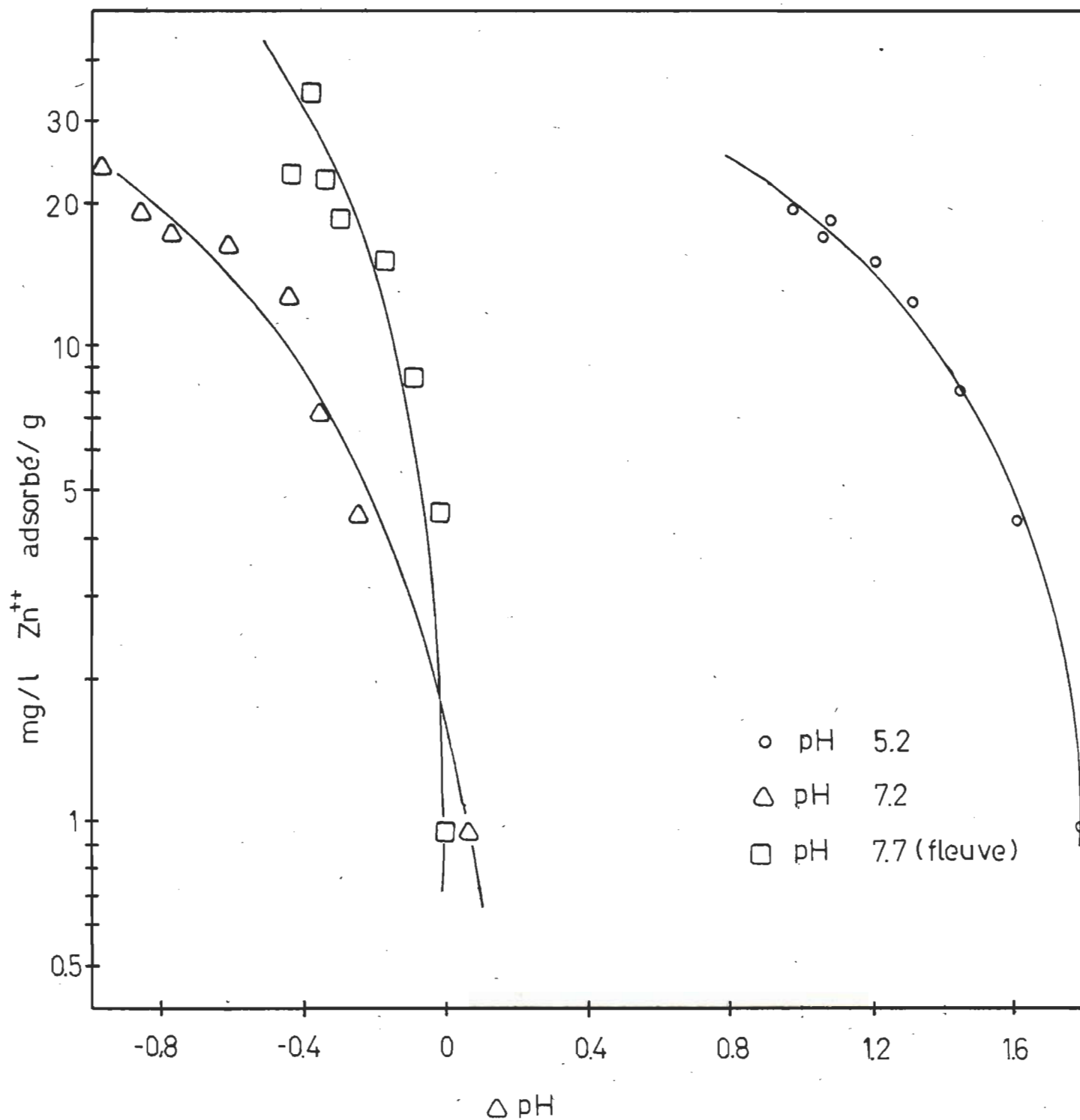


Figure 30. Quantité de zinc adsorbé (mg/litre) par gramme de sédiments versus  $\Delta \text{pH}$ .

Tableau 6. Ecart de pH ( $\Delta$  pH) obtenu pour la rétention du zinc sur la montmorillonite.

Concentration (mg/litre).	1. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 5.2.	2. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 7.2.	1 - 2 = 2.0 unités.
1.0	2.72	0.78	1.94
5.0	2.16	0.23	1.93
10.0	1.94	-0.13	2.17
20.0	1.77	-0.14	1.91
30.0	1.66	-0.19	1.85
40.0	1.58	-0.24	1.82
50.0	1.62	-0.28	1.90
100.0	1.51	-0.36	1.87
			$\bar{x}$ : 1.92

Tableau 7. Ecart de pH ( $\Delta$  pH) obtenu pour la rétention du zinc sur la kaolinite.

Concentration (mg/litre).	1. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 5.2.	2. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 7.2.	1 - 2 = 2.0 unités.
1.0	2.21	0.18	2.03
5.0	1.95	0.02	1.93
10.0	1.80	-0.11	1.91
20.0	1.79	-0.17	1.96
30.0	1.73	-0.25	1.98
40.0	1.68	-0.35	2.03
50.0	1.61	-0.35	1.96
100.0	1.52	-0.46	1.98
			$\bar{x}$ : 1.97



Tableau 8. Ecart de pH ( $\Delta$  pH) obtenu pour la rétention du zinc sur les sédiments.

Concentration (mg/litre).	1. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 5.2.	2. $\Delta$ pH pour solution ajustée à pH 7.2.	1 - 2 = 2.0 unités.
1.0	1.82	0.07	1.75
5.0	1.61	-0.25	1.86
10.0	1.45	-0.36	1.81
20.0	1.31	-0.45	1.76
30.0	1.20	-0.62	1.82
40.0	1.06	-0.78	1.84
50.0	1.08	-0.87	1.95
100.0	0.98	-0.99	1.97
			$\bar{x}$ : 1.85

Ces résultats nous montrent donc que les protons ajoutés à la solution pour ajuster le pH à 5.2 servent à neutraliser les groupements hydroxyles sur la phase solide puisque si le pH est ajusté à 5.2 ou 7.2, la valeur du pH final sera approximativement égale pour des concentrations de zinc identiques. Il semble toutefois que l'acidité de la solution inhibe légèrement le taux de rétention du zinc.

L'adsorption du zinc sur la phase solide semble donc se produire lorsque l'ion est presque complètement hydrolysé, prêt à précipiter comme hydroxyde. En général, l'adsorption dépend plus du pH auquel l'hydrolyse du zinc se produit que du P.I.E. de la phase solide. La dominance de l'hydrolyse de l'ion signifiera souvent que l'adsorption se produira dans un intervalle de pH très court entre l'ion complètement en solution d'une part et de la précipitation de l'hydroxyde d'autre part.

Par contre, les résultats obtenus avec l'eau du fleuve (pH 7.7) ne concordent pas avec ceux obtenus à pH 5.2 et 7.2 dans l'eau déminéralisée. Lorsque les solutions de zinc sont préparées dans l'eau du fleuve, et mises en contact avec la phase solide, on observe un faible écart de pH ( $\Delta$  pH). On peut donc supposer que le pouvoir tampon de l'eau du fleuve vient masquer les ions  $\text{OH}^-$  libérés de la phase solide, sans toutefois interférer sur le taux d'adsorption du zinc sur la phase solide.

La figure 31 illustre la quantité de zinc adsorbée,  $X/M$  (méq/100g), en fonction du pH pour la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments

dynamiques et statiques. Ces essais ont été effectués à partir d'une solution de 5.0 mg/litre de zinc.

On remarque d'après les courbes que le pH affecte le taux de rétention selon l'ordre suivant: kaolinite > sédiments statiques > sédiments dynamiques > montmorillonite. La kaolinite est donc beaucoup plus influencée que les autres adsorbants par l'effet du pH.

Ceci peut être expliqué par le fait que la kaolinite possède des centres aprotoniques (acide de Lewis) formés par les cations échangeables tels le  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ . Gribina (29) a de plus démontré par l'étude de spectres dans la région de l'infrarouge qu'il existe des centres protoniques sur la surface de la kaolinite partiellement déshydratée contenant des ions divalents de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ . Les molécules d'eau résiduelle sur la surface de la kaolinite, polarisées par les cations divalents échangés, jouent le rôle de centre acide protonique.

D'après nos résultats, on note qu'une augmentation du pH semble activer ces centres protoniques à la surface de la kaolinite et il en résulte une plus grande adsorption.

D'autre part, on observe que plus le taux d'adsorption est grand, comme dans le cas de la montmorillonite, moins le pH affecte le mécanisme d'adsorption. Tel que discuté dans le chapitre 2 (matériel et conditions expérimentales), l'adsorption des ions aqueux a lieu à l'intérieur de la structure dans le cas de la montmorillonite. On peut donc supposer d'après nos résultats que les centres protoniques de la montmorillonite

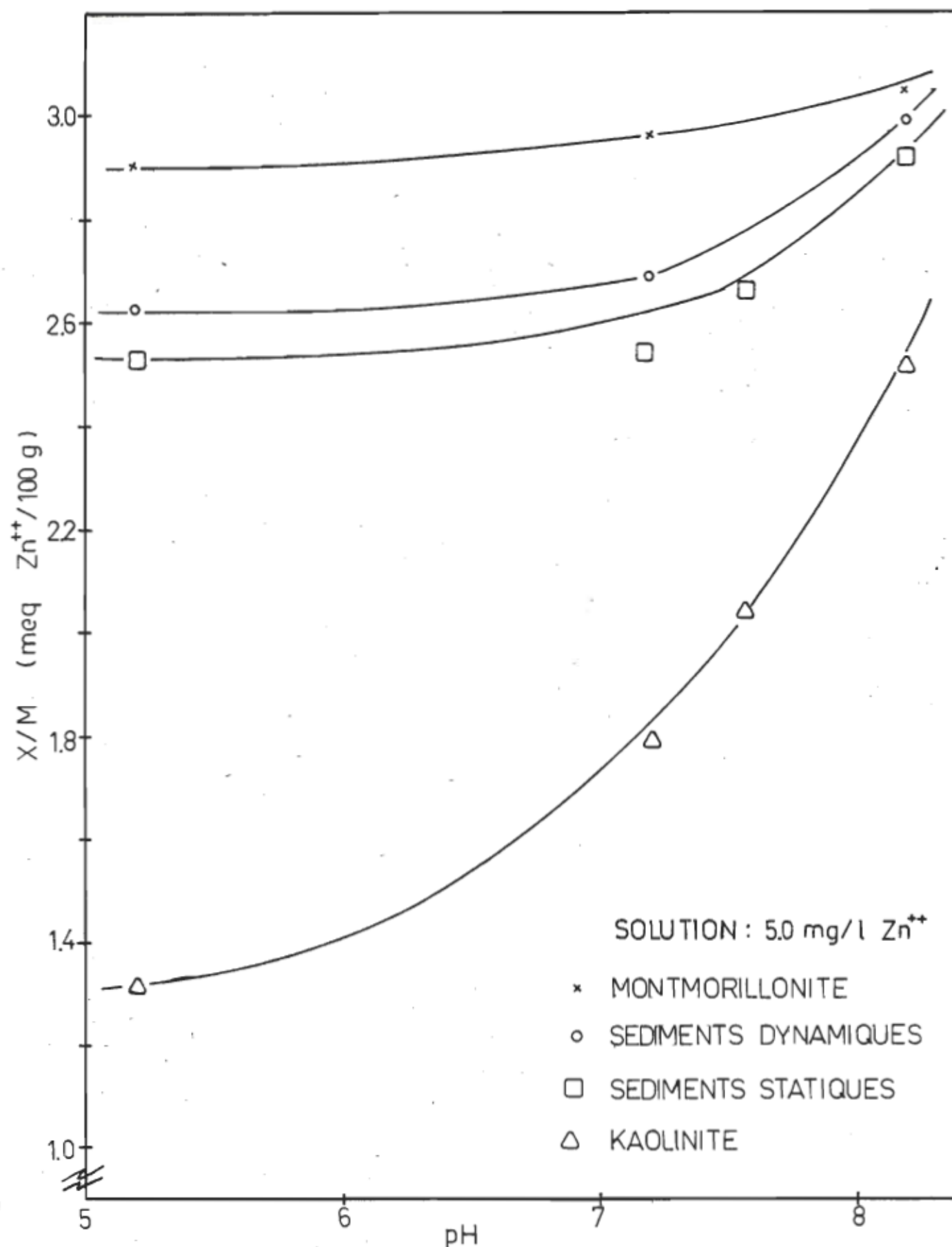


Figure 31. Quantité de zinc adsorbé en fonction du pH.

ne sont pas activés et on observe un changement négligeable du taux d'adsorption pour une variation de pH donnée.

En ce qui concerne les sédiments, les résultats illustrés sur la figure 31, nous indiquent que les sites actifs des sédiments sont peu influencés par un changement de pH. Les résultats nous montrent que les sédiments du fleuve St-Laurent possèdent un pouvoir tampon qui vient inhiber l'effet du pH de la solution.

Bresnahan (30) qui a travaillé sur la complexation des traces de métaux par les acides fulviques dans les cours d'eau rapporte que le nombre de sites actifs par molécules augmente lorsque le pH est augmenté de 4.0 à 6.0. Il a aussi observé que cette augmentation rapide ne peut être due à la disponibilité des atomes donneurs qui eux, sont fonction de la dissociation protonique. L'explication la plus plausible est que la structure des acides fulviques change avec une augmentation de pH, ce qui entraîne les groupes fonctionnels des macromolécules à la surface, favorisant ainsi la formation du complexe matière organique-métal.

D'autre part, les ions métalliques peuvent aussi être enlevés d'une solution non seulement par adsorption sur une surface solide, mais aussi par précipitation. Le tableau 9 nous indique la valeur des produits de solubilité des espèces les plus susceptibles de former des précipités avec le zinc dans l'eau du fleuve St-Laurent.

D'après la valeur obtenue par Bjerrum pour le produit de solubilité de  $\text{Zn(OH)}_2$ , les calculs nous démontrent que pour une solution de 100 mg/l de  $\text{Zn}^{++}$ , il devrait avoir précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$  à pH 7.2. Tel n'est pas le cas puisqu'une précipitation évidente se manifeste seulement lorsque le pH de la phase liquide est ajusté à 8.2, pour des concentrations variant de 1-100 mg/l.

La forme des courbes des isothermes d'adsorption obtenues selon l'équation de Freundlich pour l'adsorption du zinc sur la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments dynamiques aux figures 22, 23 et 24 nous montrent qu'il n'y a pas de précipitation aux pH suivants: 5.2, 7.2 et 7.7 (eau du fleuve). Par contre, l'isotherme d'adsorption illustrée à la figure 32, montre qu'à pH 8.2, une précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$  a lieu puisque les courbes sont nettement déformées.

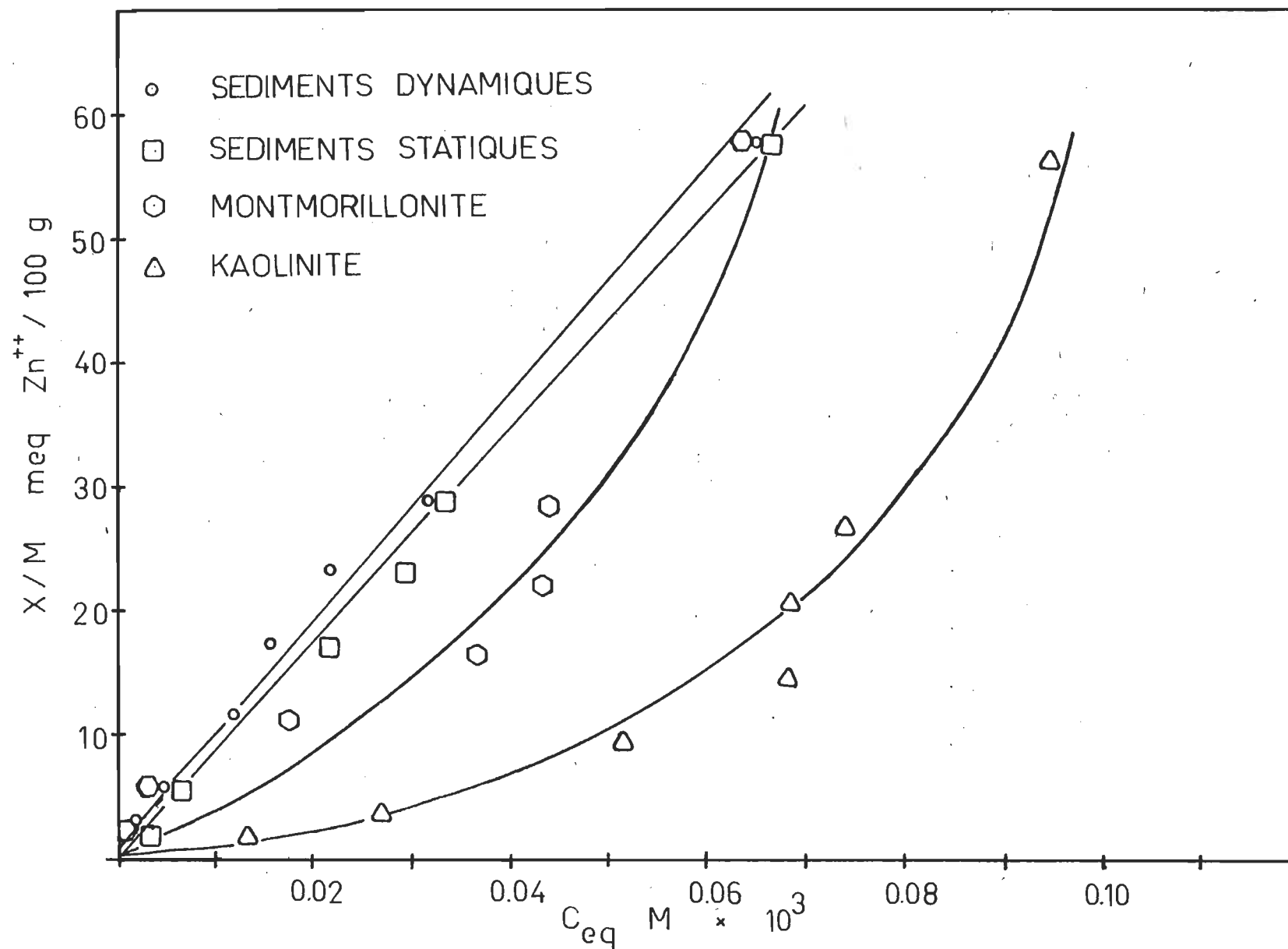


Figure 32. Isothermes d'adsorption du zinc à pH 8.2 sur la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments statiques et dynamiques.

### 3.3.2- Effet du pH sur la phase liquide:

L'adsorption d'ions métalliques hydrolysables en milieu aqueux a été discuté par James et Healy (31). Ce sont des ions qui peuvent former des complexes en solution de la forme  $[M(OH)_n]^{m+}$ , une classe d'un intérêt particulier dans les présentes discussions. De tels ions, en particulier les métaux de transition, sont des additifs de surface importants et c'est ce qui fait que leurs caractéristiques d'adsorption sont intéressantes. James et Healy (31) ont trouvé que l'adsorption de tels ions ne peut être décrite par de simples lois d'échanges ioniques, mais aussi par d'autres paramètres comme le pH. James et Healy (31) concluent pour de tels ions que l'adsorption et l'hydrolyse sont reliées de très près et que les espèces adsorbées sont distancées de la surface solide par au moins une couche de molécules d'eau.

Les calculs du pourcentage d'hydrolyse du zinc à différents pH sont illustrés au tableau 10. Ces calculs ont été exécutés à partir de la valeur de la constante d'hydrolyse évaluée par Lingane, J.L. (32). On remarque d'après les calculs théoriques que la forme  $Zn(OH)^+$  n'est pas l'espèce la plus abondante dans une solution de 100 mg/litre de  $Zn^{++}$  à pH 8.2, puisqu'elle représente seulement 4% de l'ensemble des espèces. Mais en ce qui concerne nos résultats, la présence d'argile ou de sédiments en suspension peut affecter la forme du zinc en solution, puisque tel que discuté à la section 3.3.1, les ions  $OH^-$  libérés par la phase solide ont sûrement un impact sur l'hydrolyse des ions  $Zn^{++}$  à proximité de la phase solide.



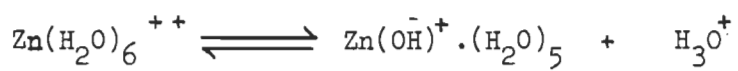
Tableau 9. Produits de solubilité.

Précipité	$K_{ps}$ (9)
ZnS	$10^{-23.8}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$10^{-16.63}$
ZnCO <sub>3</sub>	$10^{-10.7}$
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$10^{-10.7}$

Exemple: Pour une solution de 100 mg/litre Zn .

$K_{ps} = (Zn^{++}) \cdot (OH^-)^2$	
pH	$\log_{10} K_{ps}$
5.2	-21.41
7.2	<u>-16.41</u>
7.7 (fleuve)	<u>-16.15</u>
8.2	<u>-14.41</u>

Hydrolyse:



$$K_h = \frac{(\text{Zn}(\text{OH})^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_5) \times (\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{++})} = 10^{-9.6}$$

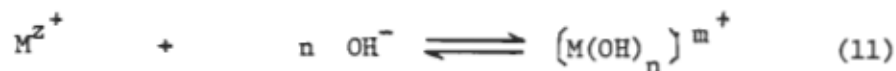
Tableau 10 .Calculs du % d'hydrolyse à différents pH pour une solution de 100 mg/litre de zinc.

pH	% $\text{Zn}(\text{OH})^+$
8.0	2.5
8.2	4.0
9.0	25.0

Dans le but d'élucider les faits expérimentaux observés et de montrer comment l'hydrolyse peut jouer un rôle dominant dans le mécanisme de rétention, nous nous sommes inspirés du modèle développé par James et Healy (31). Le modèle essaie de démontrer que l'adsorption des ions métalliques en solution par les sédiments en suspension peut s'effectuer par l'action de forces attractive et répulsive. Le processus de sorption est régi par une force d'attraction coulombienne ( $\Delta G_{\text{coul.}}$ ) entre le cation et la surface du sédiment chargée négativement. Cette force est inhibée par une force répulsive qui provient de la perte d'énergie de solvation ( $\Delta G_{\text{solv.}}$ ) lors du déplacement du cation vers la surface solide des sédiments. D'après les auteurs (31), la force résultante nette ( $\Delta G = \Delta G_{\text{coul.}} - \Delta G_{\text{solv.}}$ ) est trop faible pour expliquer l'ampleur du taux d'adsorption observé au cours de leurs expériences. Pour pallier à ce problème, ils ont introduit  $\Delta G_{\text{chim.}}$  qui est défini comme étant le changement d'énergie libre pour une réaction d'adsorption spécifique.

En général, on observe qu'une augmentation de pH agit sur l'effet net de ces forces attractives et répulsives, ce qui se traduit par un taux d'adsorption plus élevé. Si l'ion en solution est faiblement hydrolysé,  $(M(OH)_n)^{m+}$ , en d'autres mots, si "n" est petit et "m" est grand, l'énergie répulsive associée avec la solvation, préviendra selon Morrison (33) l'adsorption parce que cette énergie varie avec le carré de "m", pendant que la force attractive varie linéairement avec "m".

La force attractive commencera seulement à dominer lorsque le pH sera élevé au point où "m" sera de l'ordre de l'unité dans l'équation (11).



Pour illustrer le comportement des ions Zn en solution et pour expliquer leur affinité vis-à-vis les sites actifs des sédiments nous référons à la figure 27, qui illustre les réactions d'équilibre impliquées dans le mécanisme de rétention du zinc sur les sédiments.

### 3.4- Concentration de la phase solide:

Dans cette partie, nous discuterons des résultats obtenus pour des essais, au cours desquels nous avons gardé la concentration de la phase liquide constante à 5.0 mg/l et varié la concentration des sédiments. Au lieu d'utiliser l'équation d'adsorption de Freundlich, les résultats sont traités selon l'équation (13), afin d'établir un modèle qui nous permet de prédire à quelles périodes de l'année le zinc est le plus adsorbé par les sédiments.

Dans un premier temps, nous avons trouvé à quelle quantité de sédiments en suspension correspondait la valeur de 1 UTN (unité de turbidité néphélométrique). La figure 33, montre que la relation est linéaire entre la turbidité exprimée en UTN et les sédiments en suspension exprimés en mg/l. Nous avons donc trouvé que pour notre modèle, la valeur de 1 UTN correspondait à 7.3 mg/l de sédiments en suspension.

Nous avons ensuite déterminé quel était le taux d'adsorption du zinc, lorsqu'on variait la concentration de la phase solide et que l'on gardait fixe la concentration de la phase liquide. Tel qu'illustré sur la figure 34, si on exprime le pourcentage de zinc adsorbé en fonction de la turbidité, nous obtenons une relation linéaire. Nos résultats concordent avec ceux de J. Gardiner (22) qui a travaillé sur l'effet de concentration des solides en suspension sur l'adsorption du cadmium. Il rapporte que ces résultats peuvent être utilisés pour calculer le facteur de concentration K de l'équation suivante:

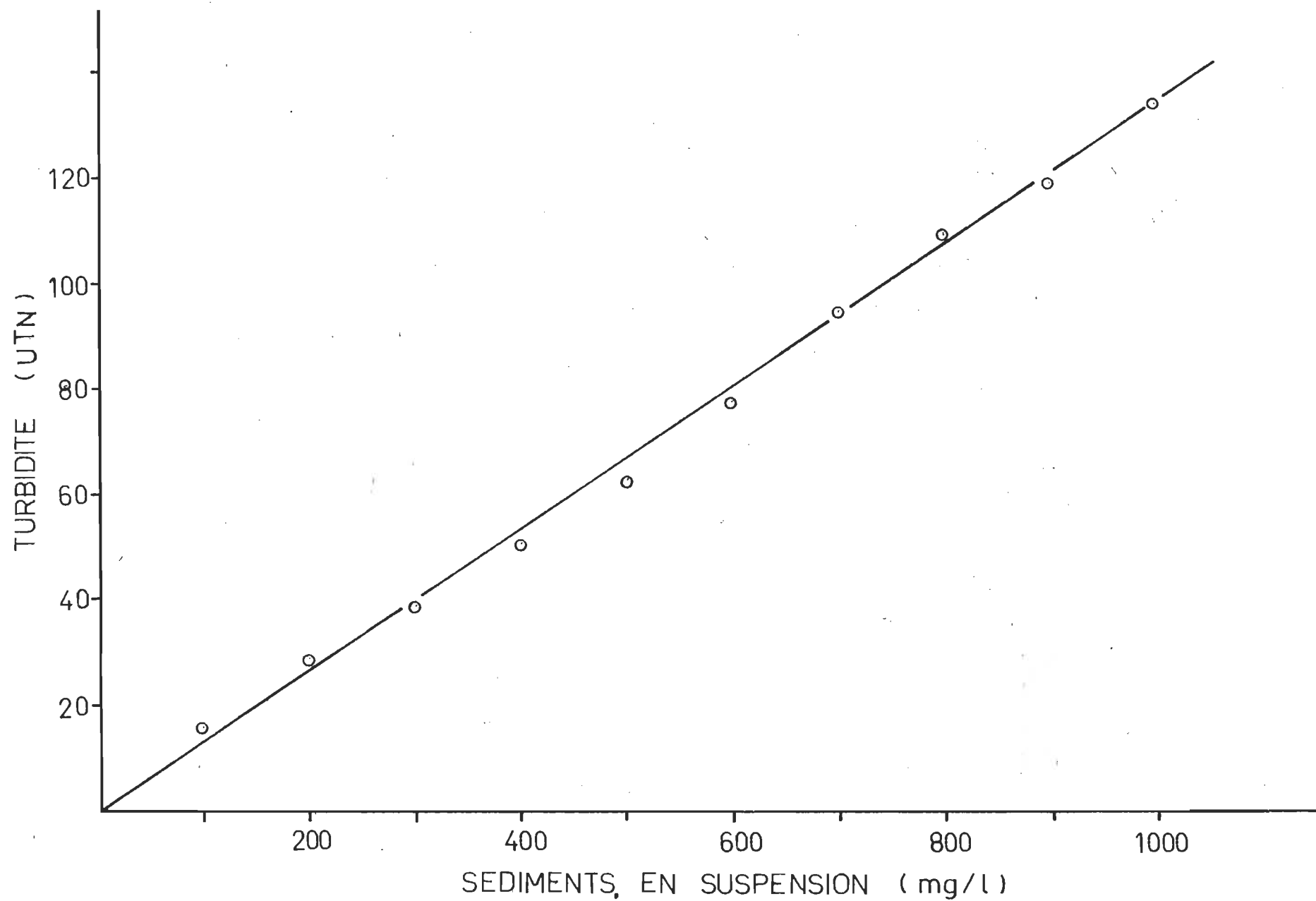


Figure 33. Turbidité (UTN) versus concentration de sédiments en suspension (mg/litre).

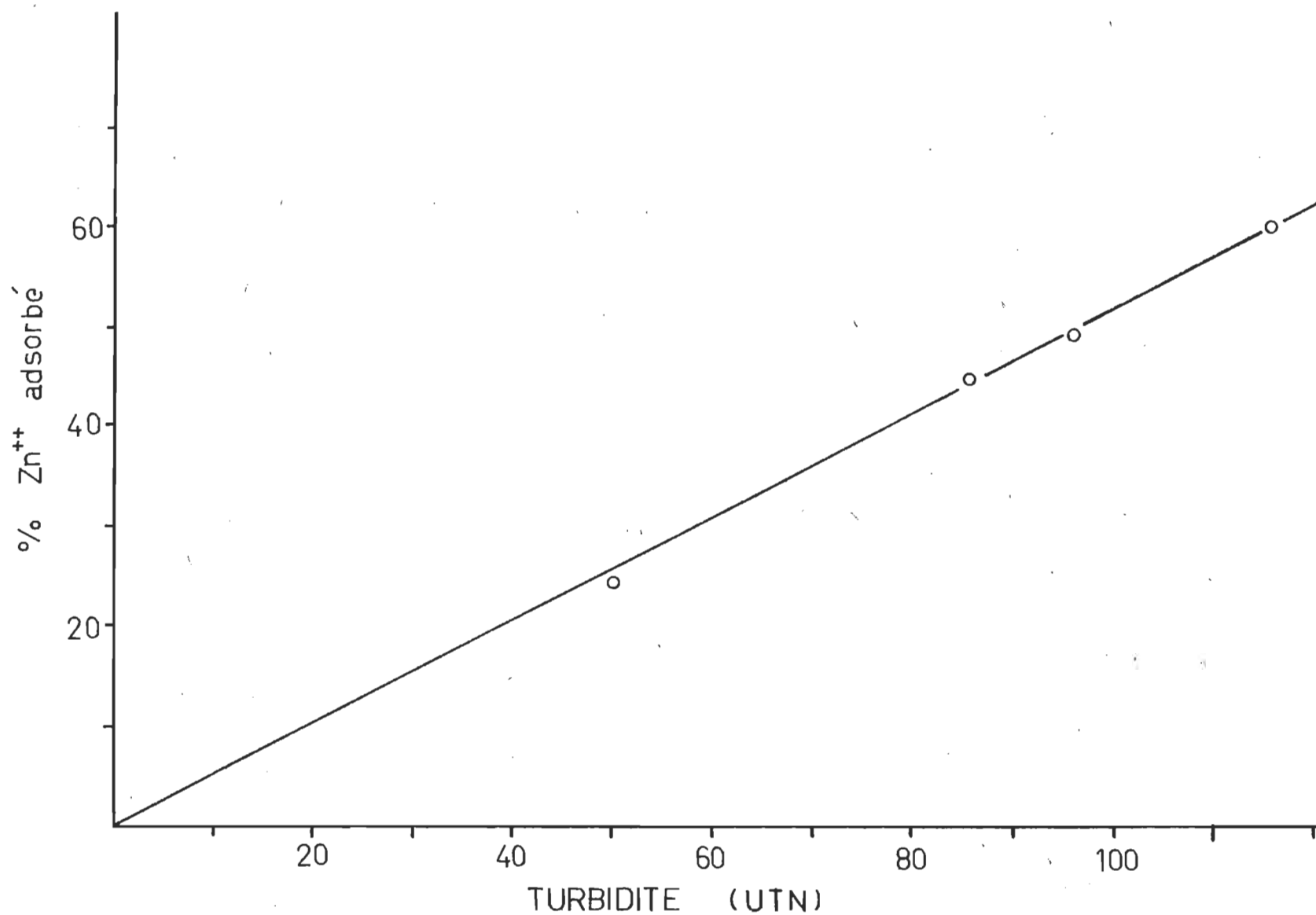


Figure 34. Pourcentage de zinc adsorbé sur les sédiments dynamiques en fonction de la turbidité.

$$K = \frac{C_s}{C_l} \quad (12)$$

où,

K : Coefficient de concentration de distribution après équilibre.

C<sub>s</sub> : Concentration de l'espace métallique adsorbé sur la matière en suspension.

C<sub>l</sub> : Concentration de métal en solution.

où C<sub>s</sub> = C<sub>0</sub> - C<sub>l</sub>.

Cette relation provient de la modification de l'équation de Freundlich. Gardiner (22) pose comme hypothèse qu'il est difficile d'appliquer l'équation de Freundlich lorsque nous ne connaissons pas exactement la composition des sédiments, puisque chacun des constituants possède sa propre valeur caractéristique de K. Il n'est pas possible de déterminer K et n à partir de C<sub>s</sub> et C<sub>l</sub> sans connaître la composition du mélange. Il a été trouvé plus pratique d'égaliser n à 1, même si nous avons déterminé la valeur de "n" comme étant égale à 2.7 dans le cas des sédiments statiques. Les valeurs relatives ainsi calculées pour le coefficient de distribution seront suffisantes pour les besoins de notre modèle de prédiction.

$$X/M = K \cdot C_{eq.}^{1/n} \quad \text{lorsque } n \text{ égale } 1$$

$$K = \frac{X/M}{C_{eq.}} = \frac{C_s}{C_l}$$



Aston et Duursma (26) utilisent la même équation pour traiter leurs résultats. Ils ont démontré qu'il existe une relation linéaire entre le coefficient de distribution du  $^{137}\text{Cs}$  et le pourcentage d'illite dans les sédiments. Ils expliquent cette relation par le fait que le principal ion échangé de l'illite est le potassium, et que leurs résultats confirment la réaction d'échange entre le  $^{137}\text{Cs}$  et le potassium.

Nous avons choisi d'exprimer nos résultats selon un coefficient de distribution qui est calculé par l'équation (13), puisque cette dernière tient compte de la variation de la phase solide (3).

$$K_D = \frac{C_s}{C_l} \times \frac{V}{M} \quad (13)$$

où,

$K_D$  : Coefficient de distribution après équilibre.

$C_s$  : Concentration de Zn dans la phase solide.

$C_l$  : Concentration de Zn dans la phase liquide.

$V$  : Volume de la phase liquide.

$M$  : Masse de la phase solide.

Premièrement nous avons calculé le coefficient de distribution en gardant la concentration de la phase liquide constante et en faisant varier la concentration de la phase solide. Puisque nous avons vu que la turbidité en fonction de la concentration de sédiments en suspension (voir figure 33) représente une relation linéaire, nous avons tracé la courbe du coefficient de distribution en fonction de la turbidité (voir figure 35).

Dans un deuxième temps, nous avons calculé le coefficient de distribution pour les résultats obtenus en gardant la concentration de la phase solide constante (5,000 mg/litre) et en variant la concentration de la phase liquide (1 - 100 mg/litre de  $Zn^{++}$ ) et le pH (voir figure 36).

Les figures 35 et 36 nous montrent que le coefficient de distribution exprimé selon la turbidité et le pH varie selon des patrons spécifiques aux dits paramètres tout en restant dans le même ordre de grandeur. Ces données nous ont surtout été utiles pour développer un modèle qui nous permet de prédire les variations mensuelles du coefficient de distribution du zinc sur les sédiments en fonction de la turbidité et du pH au niveau du fleuve St-Laurent. Par des études similaires, Nishiwaki (34) a déterminé que le coefficient de distribution est aussi affecté par des facteurs tels la marée, les conditions topographiques et météorologiques.

D'après notre modèle, illustré à la figure 37, on note que l'effet du pH sur la rétention du zinc dans l'eau du fleuve par les sédiments serait à son maximum durant la saison estivale. D'autre part, le modèle nous révèle aussi que la crue des eaux qui entraîne de fortes concentrations de matières en suspension par l'érosion des berges, est aussi un paramètre important qui affecte la rétention du zinc sur les sédiments. On peut donc conclure d'après notre modèle que la variation de pH dans l'eau du fleuve St-Laurent est plus importante que la variation de la turbidité sur la rétention du zinc par les sédiments.

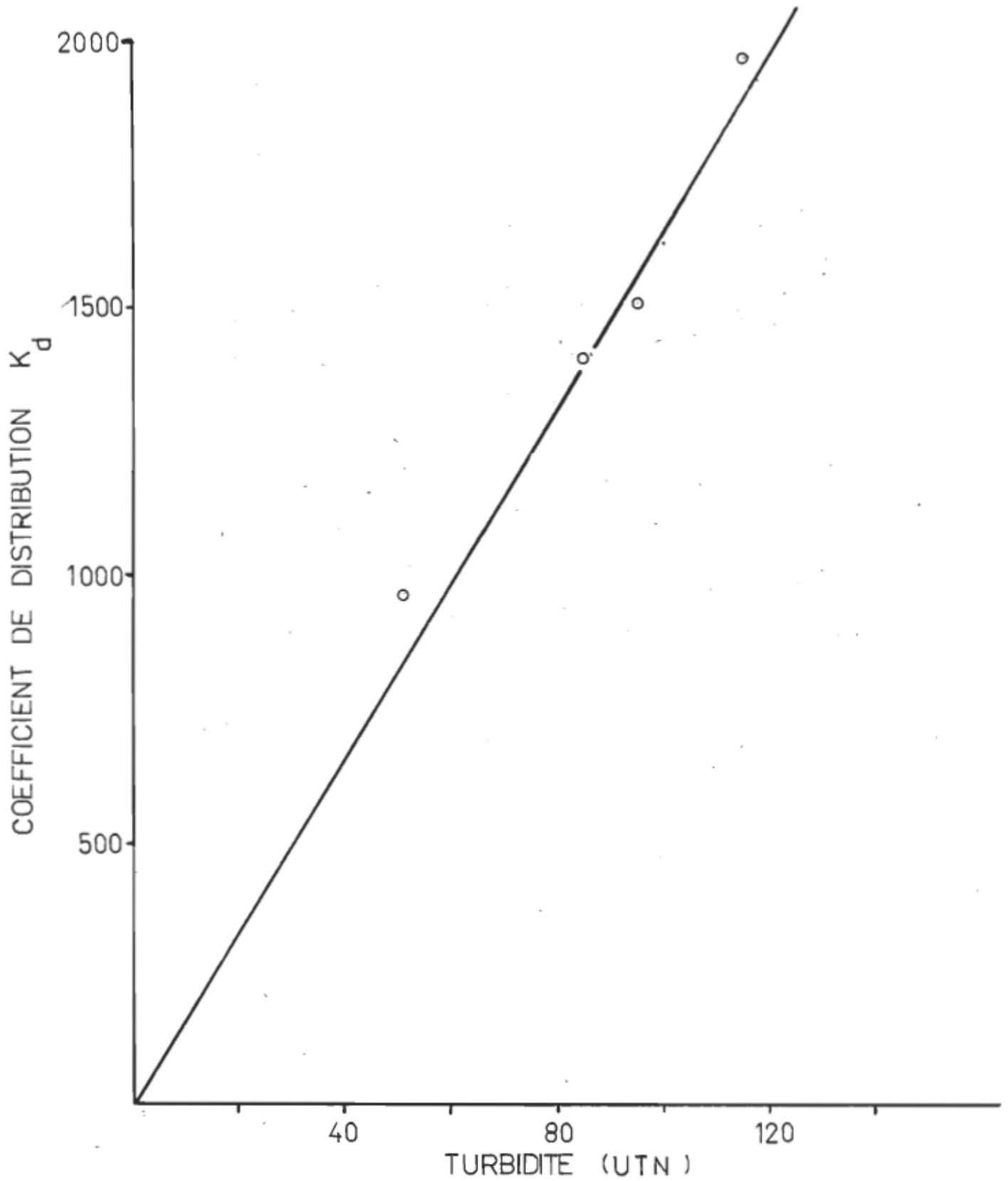


Figure 35. Coefficient de distribution ( $K_D$ ) du zinc sur les sédiments en fonction de la turbidité.

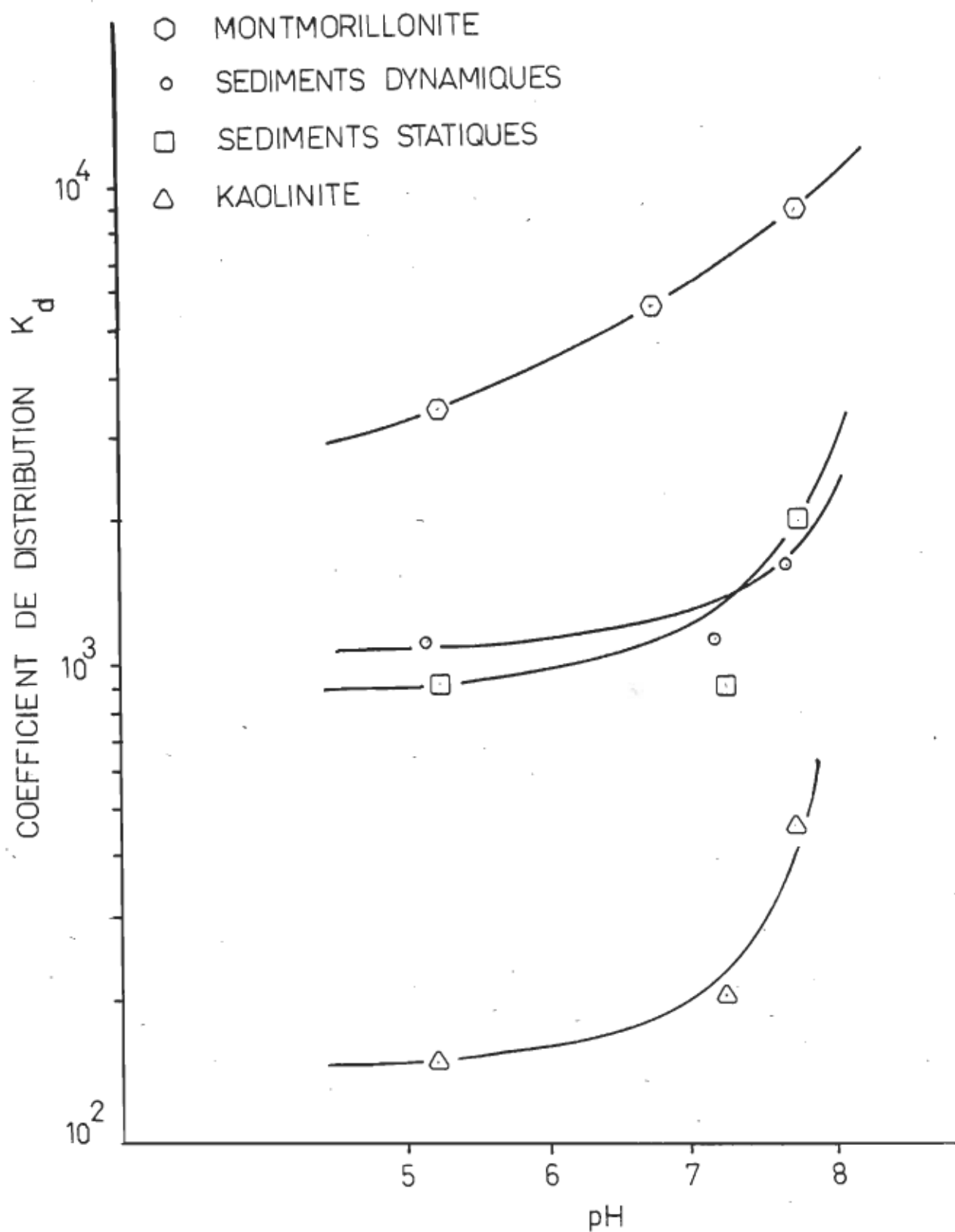


Figure 36. Coefficient de distribution ( $K_d$ ) du zinc sur la montmorillonite, la kaolinite, les sédiments dynamiques et statiques en fonction du pH.

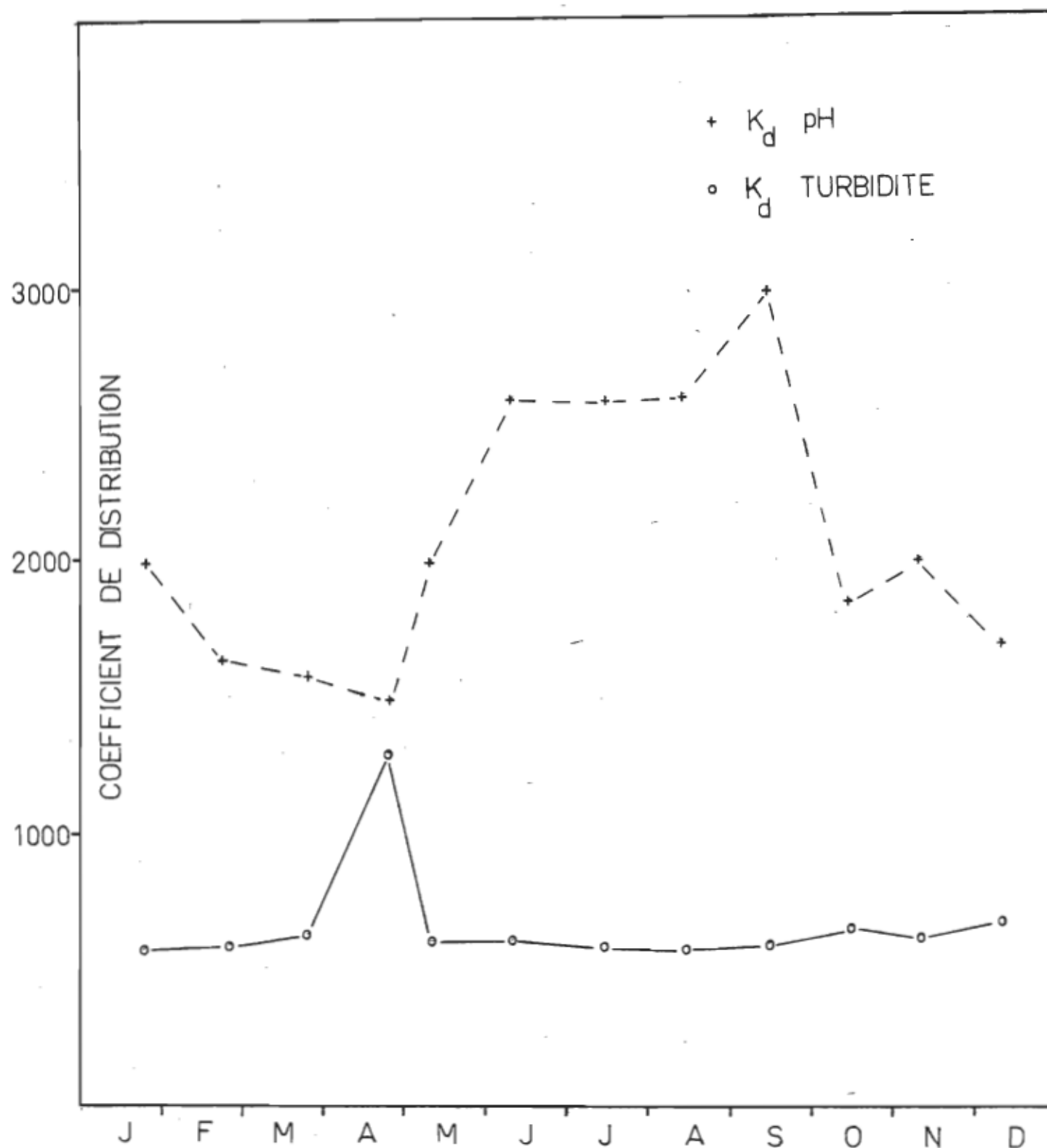


Figure 37- Prévision de la variation mensuelle du coefficient de distribution du zinc sur les sédiments en fonction du pH et de la turbidité.

### 3.5- Interactions de différents métaux lourds avec les sédiments.

Afin de mieux voir le comportement de différents métaux lourds en présence de sédiments dans l'eau du fleuve, nous avons effectué plusieurs séries de tests identiques, en variant uniquement l'espèce métallique. Nous avons donc utilisé le zinc, le cobalt, le nickel, le cadmium et le permanganate. Nous avons mis de côté l'étude du cuivre puisque l'on observait des précipités dans l'eau du fleuve lorsque les concentrations des solutions s'élevaient au-dessus de 30 mg/litre.

Le tableau 11 nous montre les résultats obtenus pour les différents métaux en indiquant et la concentration du métal adsorbé par la phase solide (X/M) et la valeur du coefficient de distribution calculée selon l'équation 13.

Nous avons mis ces données sur papier graphique semi-logarithmique afin de mieux visualiser les résultats, en ayant soin de placer les valeurs du coefficient de distribution sur l'axe des y et celles de la concentration de métal adsorbé sur l'axe des x. Ce genre de graphique nous permet de mieux voir le comportement des ions métalliques à faibles concentrations sur les sédiments.

D'après la figure 38, on note que d'une façon générale, la valeur du coefficient de distribution tend vers l'infini lorsque les concentrations des espèces métalliques sont faibles, sauf pour le permanganate. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à faible concentration, les sites actifs sur les sédiments sont disponibles et que tous les ions métalli-

Tableau 11. Tableau illustrant la quantité de métal adsorbée sur la phase solide et la valeur du coefficient de distribution pour différents métaux.

Concentration (mg/litre).	$Zn^{++}$		$Co^{++}$		$MnO_4^-$		$Ni^{++}$		$Cd^{++}$	
	X/M	C.D.	X/M	C.D.	X/M	C.D.	X/M	C.D.	X/M	C.D.
1.0	0.59	4800	0.58	1133	0.18	67	0.55	800	0.32	1800
5.0	2.74	1723	2.27	406	1.47	136	2.30	417	1.50	1050
10.0	5.51	1800	4.41	371	2.81	126	3.97	278	2.73	658
20.0	9.0	555	6.65	192	4.95	103	6.54	184	4.58	361
30.0	11.8	356	8.01	130	6.41	83	8.45	141	5.98	255
40.0	14.0	265	9.84	114	8.37	81	11.7	151	8.79	323
50.0	15.6	208	10.7	92	8.95	65	10.6	90	7.62	150
100.0	18.7	88	14.4	53	11.4	37	13.6	50	9.47	73

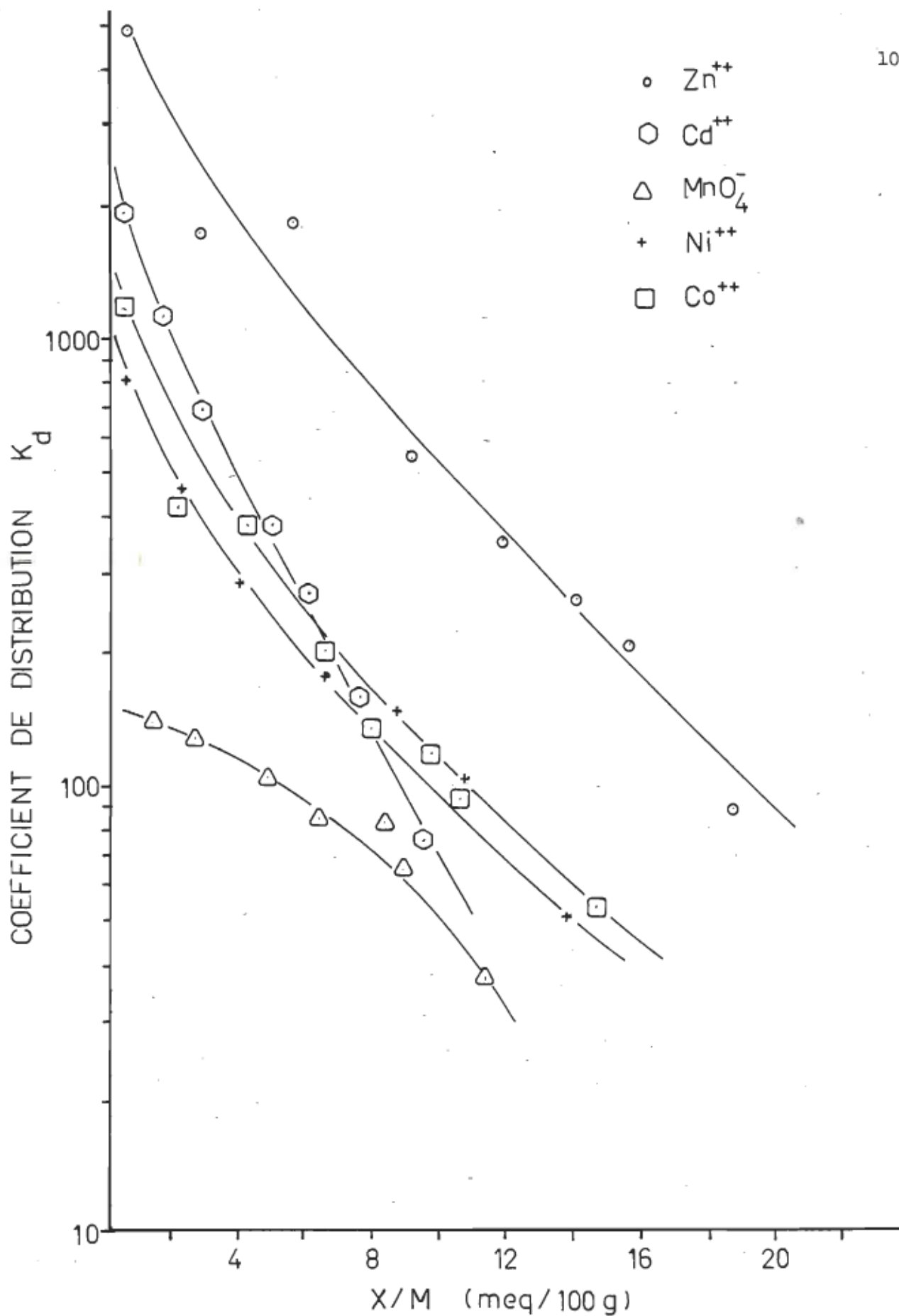
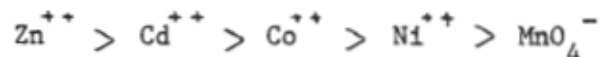


Figure 38- Coefficient de distribution du  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$  et  $\text{MnO}_4^-$  sur les sédiments en fonction de la quantité de métal adsorbée.



ques hydratés ont tendance à se fixer sur la phase solide. A mesure que la concentration de l'espèce métallique augmente, les sites se saturent et le rapport entre la quantité de métal adsorbée sur la phase solide et la quantité de métal restant en solution, diminue selon la courbe représentée à la figure 38, de façon uniforme.

L'ordre décroissant de la quantité de métaux lourds retenue par les sédiments pour des solutions de faibles concentrations est le suivant:



D'autre part, si on utilise les mêmes données et que l'on trace des isothermes d'adsorption de Freundlich (voir figure 39), on note le même ordre de grandeur pour la quantité de métal adsorbée.

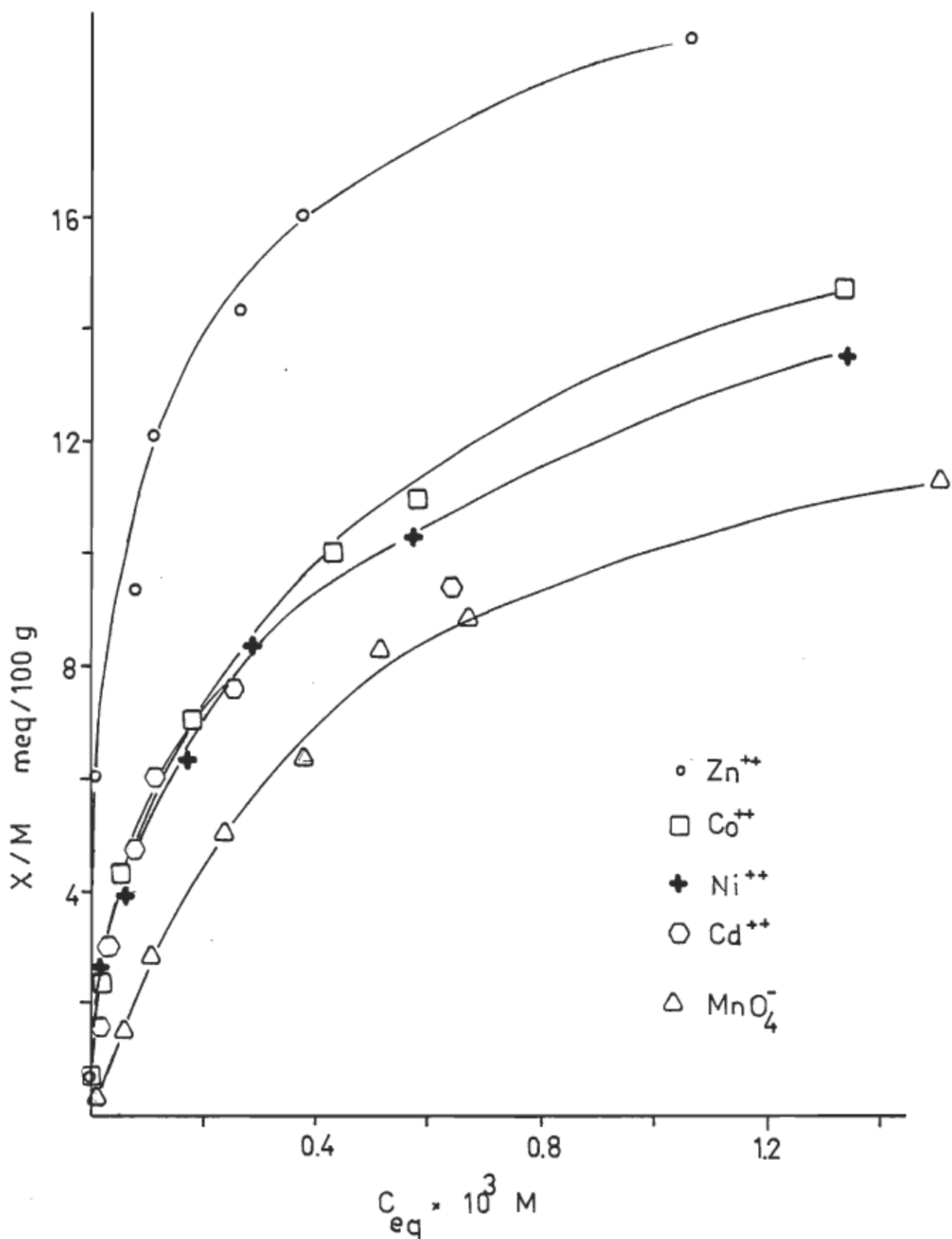
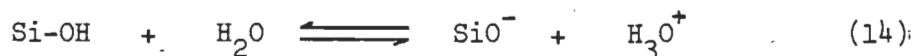


Figure 39. Isothermes d'adsorption de Freundlich du  $Zn^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Cd^{++}$  et  $MnO_4^-$  sur les sédiments.

### 3.6- Capacité d'échange cationique;

Grim(10) considère trois causes qui sont principalement responsables de la formation de sites actifs sur les argiles minérales. Il s'agit premièrement des liaisons brisées autour des arêtes des unités silice-aluminium qui donnent lieu à des charges, lesquelles peuvent être neutralisées par adsorption de cations. La capacité d'échange cationique qui est fonction du nombre de liaisons brisées augmente à mesure que la grosseur des particules diminue. Au point de vue de la structure cristalline, les distorsions de réseaux ont aussi tendance à augmenter le nombre de liaisons brisées, et lorsque le degré de cristallinité diminue on remarque généralement une augmentation de l'échange cationique. Telle que discutée dans la section 3.3, la nature de la charge positive peut être due au fait que la phase solide agit comme base en acceptant des protons, acquérant ainsi une charge positive. Dans le cas des argiles, la charge négative peut provenir de liaisons brisées illustrées par l'équation suivante:



La deuxième cause consiste à des substitutions isomorphes à l'intérieur du réseau d'atomes d'aluminium trivalent pour des atomes de silice tétravalent dans la couche tétraédrique et d'ions de plus faible valence tel le magnésium pour l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique. Ces substitutions donnent suite à des charges non-balancées sur la structure des argiles minérales.

L'échange de l'hydrogène des groupements hydroxyles par d'autres cations constitue la troisième cause. Cette dernière est toutefois moins importante que les autres puisqu'il semble que l'hydrogène est retenu beaucoup plus fortement que ceux associés aux liaisons brisées.

En ce qui concerne les sédiments, d'autres facteurs peuvent aussi influencer la C.E.C. Mondal (24) rapporte que si on les sature de calcium, il y aura moins de sodium adsorbé que s'ils sont saturés de magnésium. Toujours dans le même ordre d'idée, Bischoff (25) a trouvé que les déterminations de la C.E.C. sur les sédiments de Borderland en Californie avaient tendance à augmenter sous des conditions fortement réductrices. Il a aussi montré que la baisse de la concentration de magnésium dans l'eau des pores affectait la C.E.C.

Tel que discuté au chapitre 2, nous avons modifié légèrement la méthode que Wun-Chang Wang (14) a mise au point pour la détermination de la C.E.C. sur les sédiments en suspension. Le tableau 12 illustre les valeurs obtenues pour la C.E.C. de la montmorillonite, de la kaolinite, des sédiments statiques et dynamiques dans l'eau du fleuve.

Les valeurs obtenues (voir tableau 12) pour la C.E.C. de la montmorillonite sont de 66.0 et 72.0 méq/100 g lorsque la détermination est faite soit dans l'eau déminéralisée, soit dans l'eau du fleuve. Elles sont légèrement faibles puisque d'après Grim (10), les valeurs moyennes varient généralement entre 80 - 150 méq/100 g, tout dépendant de la provenance de l'argile. On peut expliquer ces faibles valeurs par le fait que nous avons utilisé l'ion potassium (14) au lieu de l'ion

Tableau 12. Valeurs obtenues pour la capacité d'échange cationique.

PHASE SOLIDE	CONCENTRATION (méq/100 g).
Montmorillonite (1)	66.0
Montmorillonite (2)	72.0
Kaolinite (1)	7.1
Kaolinite (2)	8.1
Sédiments statiques (1)	20.3
Sédiments statiques (2)	19.3
Sédiments dynamiques (1)	19.6
Sédiments dynamiques (2)	17.7

(1) milieu aqueux - eau déminéralisée.

(2) milieu aqueux - eau du fleuve St-Laurent.

ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) qui est normalement utilisé pour la détermination de la C.E.C. (10).

En ce qui concerne la kaolinite, la valeur moyenne se situe généralement entre 3 - 15 méq/100 g (10). La différence de C.E.C. entre les argiles d'une même classe telle la montmorillonite ou la kaolinite peut être due à la grosseur des particules, à la cristallinité ou au temps de contact. Les résultats obtenus pour la kaolinite sont donc conformes à la moyenne, puisque nous avons obtenu une valeur de 7.1 méq /100 g dans l'eau déminéralisée et une valeur de 8.1 méq/100 g dans l'eau du fleuve.

Pour ce qui est des sédiments, il est difficile de comparer nos résultats avec d'autres chercheurs, à cause de leur nature hétérogène d'un cours d'eau à l'autre. Dans une étude sur les sédiments de la rivière Columbia, Glenn (38) a trouvé que la C.E.C. augmentait irrégulièrement à mesure que la grosseur des particules diminuait. Il a déterminé que la valeur moyenne de la C.E.C. pour le sable moyen est de 2.8 méq/100 g et que la valeur moyenne pour les argiles moyennes et fines est de 40.8 méq/100 g.

Le tableau 13 nous illustre le rapport entre la quantité maximum de zinc adsorbée (déterminée par extrapolation sur les isothermes d'adsorption de Freundlich; voir figure 22, 23 et 24) et la valeur de la C.E.C. obtenue pour différents constituants de la phase solide. On remarque que le rapport  $X/M/C.E.C.$  se situe autour de 1 pour la kaolinite, les sédiments statiques et dynamiques et dans le cas de la montmorillonite la valeur du rapport se situe à 0.5.

Tableau 13. Comparaison entre la quantité maximum de zinc adsorbée et la valeur de la C.E.C. pour différents adsorbants.

PHASE SOLIDE	C.E.C. (méq/100 g)	X/M <sup>(1)</sup> (méq/100 g)	$\frac{X/M}{C.E.C.}$
Montmorillonite	72.0	35.0	0.49
Kaolinite	8.1	7.0	0.86
Sédiments dynamiques	19.3	20.0	1.0
Sédiments statiques	17.7	20.0	1.1

(1) X/M : Quantité maximum de zinc adsorbée par la phase solide d'après une extrapolation sur les isothermes d'adsorption illustrées aux figures suivantes; 22, 23 et 24.

Tel que discuté à la section 3.2, l'adsorption des métaux sur la kaolinite se fait uniquement sur les arêtes, tandis que dans le cas de la montmorillonite, 80% de l'adsorption a lieu à l'intérieur de la structure. Bourg (9) rapporte que l'adsorption des ions  $Zn^{++}$  sur la montmorillonite se fait probablement sur les arêtes des couches et que ces couches représentent uniquement une fraction des sites disponibles. On peut donc supposer d'après nos résultats que l'adsorption du zinc sur les sédiments se fait à la surface de la phase solide puisque le rapport X/M/C.E.C. se rapproche le plus de celui de la kaolinite. Nous arrivons donc à la même conclusion qu'à la section 3.2.4 qui traitait de l'adsorption du zinc sur les sédiments.



#### CONCLUSION.

Nous avons établi un modèle qui nous permet de mieux connaître les paramètres qui peuvent influencer la quantité de zinc retenue sur les sédiments. D'après une étude des principaux paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve St-Laurent au niveau de Gentilly, nous avons axé les travaux de recherche sur les points qui nous paraissent essentiels; il s'agit donc de la composition de la solution, la composition de la phase solide, l'effet du pH et la concentration de la phase solide.

Pour ce qui est de la composition de la solution, nous avons constaté que les principaux paramètres physico-chimiques de l'eau du fleuve St-Laurent se séparent selon leur tendance, en trois groupes.

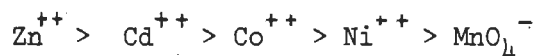
Ces groupes peuvent influencer individuellement la quantité de zinc retenue sur les sédiments. Le premier groupe comporte les principaux paramètres qui constituent la force ionique et le pH. Nous avons constaté que la force ionique varie dans l'eau du fleuve St-Laurent à deux périodes bien distinctes, où l'on observe des minima, soit aux crues des eaux printanières et automnales. Les résultats expérimentaux nous indiquent que le pH est le paramètre du premier groupe qui affecte le plus la quantité de zinc adsorbée sur les sédiments. Dans le deuxième groupe, nous avons déterminé cinq paramètres qui sont étroitement reliés avec la turbidité ou la couleur. Ces paramètres sont aussi affectés par les crues des eaux printanières et automnales, mais dans le cas du deuxième groupe, il s'agit de périodes où des maxima sont enregistrés. Les résultats obtenus nous montrent que la quantité de zinc retenue sur les sédiments en fonction de la composition et de la concentration de la phase solide. Le troisième groupe nous montre la variation de l'activité biologique dans l'eau du fleuve St-Laurent. Nous avons aussi montré que la stabilité chimique de l'eau du fleuve exprimée selon l'indice de Langelier variait mensuellement et que ce paramètre pouvait affecter la quantité de zinc retenue sur les sédiments d'une manière similaire au pH.

En ce qui a trait à la composition de la phase solide, les résultats de nos travaux indiquent que les différents matériaux utilisés adsorbent le zinc selon l'indice décroissant suivant: montmorillonite > sédiments dynamiques > sédiments statiques > kaolinite.

L'étude de l'effet du pH nous a permis de constater à partir d'observations expérimentales les faits suivants: lorsque les sédiments sont mis en contact avec une solution de zinc légèrement acide, on note dans un premier temps la neutralisation des groupements hydroxyles de la phase solide par les protons en solution, puis il y a formation de produits d'hydrolyse du zinc avec les  $\text{OH}^-$  libérés et finalement, il y a adsorption du zinc à la surface de la phase solide par échange ionique.

Les travaux effectués concernant l'effet de la phase solide nous ont permis de trouver une relation linéaire entre le pourcentage de zinc adsorbé et la turbidité. En calculant le coefficient de distribution  $K_D$  selon la turbidité ou le pH, on peut estimer à quelles périodes de l'année, les sédiments du fleuve St-Laurent sont le plus aptes à adsorber le zinc en solution.

L'étude de différents métaux lourds en solution mis en contact avec les sédiments et l'eau du fleuve, nous a montré que l'ordre de rétention de métal adsorbé peut varier selon l'ordre suivant:



Finalement, la détermination de la capacité d'échange cationique nous laisse croire que l'adsorption du zinc sur les sédiments se fait à la surface de la phase solide et non à l'intérieur des particules en suspension.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1- Gehm, H.W., Bregman, J.I., Handbook of Water Ressources and Pollution Control, 1e edition, Van Nostrand Reinhold, 1976.
- 2- Perhac, R.M., Whelan, C.J., Comparaison of Water, suspended solid, and bottom sediment analysis for geochemical prospecting in a Tennessee zinc district. Journal of Geochemical Exploration. 1, 47-53, 1972.
- 3- Amiard-Triquet, C., Contamination by cerium-144 and iron-59 of sediment with Arenicola Marina. Tome XV, 483-494, 1974.
- 4- Toth, S.J., Riemer, D.N., Forms of copper present in sediments of ponds with known histories of copper sulfate treatments. Bulletin of New-Jersey Academy Science, 19, 1:1-2, 1974.
- 5- Meeussen, M., Willens, G.J., De Ranter, C.J., Sorption capacity studies of Scheltd sediments for cobalt-60, strontium-85 and cesium-137. Journal de Pharmacie de Belgique, 30, 1, : 82-90, 1975.
- 6- Morgan, G.B., Bretthauer, E.W., Metals in Bioenvironmental systems. Analytical Chemistry, 49, 14: 1210 A- 1214 A, 1977.

- 7- Serodes, J.B., Qualité des sédiments de fond du fleuve St-Laurent.  
Conférence présentée au Congrès de la C.I.C. à  
Montréal, le 31 mai 1977.
- 8- Glenn, J.L., Van Atla, R.O., Relations among Radionuclide content and  
physical chemical and mineral characteristics of  
Columbia River sediments. Geological survey profes-  
sional paper, 433-M, United States Government Printing  
Office, Washington, 1973.
- 9- Bourg, A.C., Uptake of zinc by clay minerals in fresh-water. Ph.D.  
thesis, Washington State University, 1974.
- 10- Grim, R.E., International series in the earth and planetary sciences.  
Clay Mineralogy, 2e edition, McGraw-Hill book Company, 1968.
- 11- Calvet, R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations  
compensateurs. Ann. Agron., 1973, 24(1) 77-133.
- 12- Caillé, A., Délisle, A., Guérir le St-Laurent. Québec-Science, 24-28,  
septembre 1977.
- 13- Boyoucos, G.J., Directions for making mechanical analysis of soils  
by the hydrometer method. Soil Science, 42, 225-229,  
1936.
- 14- Wang, W.C., Determination of cation-exchange capacity of suspended  
sediment. Water Ressources Bulletin, 11, 5, 1052-1057,  
1975.
- 15- Skoog, D.A., West, D.M., An Introduction of analytical chemistry.  
2e edition, Holt, Rinehart and Winston Inc., 1974.
- 16- Salo, A., Voipio, A., Transport of radionuclides in lake and river  
systems flowing through areas charactized by precambrian  
bedrock and peat-bogs. Proceedings of a Symposium Seattle  
10-14, July, 1972.
- 17- Voljin, V., Dinescu, L., Etude du transfert de quelques radionucléi-  
des de l'eau de la mer Noire dans les sédiments de fond  
de la mer Noire. Thalassia Jugoslavica, 9, 149-157, 1973.
- 18- O'Connor, T.P., Kester, D.R., Adsorption of copper and cobalt from  
fresh and marine systems. Geochimica et Cosmochimica  
Acta, 39, 1531-1543, 1973.
- 19- Hien, H.H., Fixation des ions cuivre, zinc, et plomb par la montmo-  
rillonite en milieu aqueux. Thèse de maîtrise présen-  
tée à l'Université Laval, 1977.
- 20- Standard Methods, For examination of water and wastewater, 14e  
edition, 1975.
- 21- Theis, T.L., Singer, P.C., Complexation of iron(II) by organic  
matter and its effect on iron (II) oxygenation.  
Environmental Science and Technology, 8, 6, 569-573,  
1974.

- 22- Gardiner, J., The chemistry of cadmium in natural waters: II- The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring solids. Journal of Water Research, 8, 157-164, 1974.
- 23- Shukla, U.L., Anand, S.S., Ranshawa, N.S., Effect of different sources of organic matter on the recovery of added water soluble zinc in solids. Haryana Agricultural University, Journal of Research, 1, 3, 8-13, September, 1971.
- 24- Mondal, R.C., Effect of ground water high in Mg on cation exchange of Na-illite in the presence of  $\text{CaCO}_3$ . Geoderma, 9, 35-41, 1973.
- 25- Bischoff, J.L., Clancy, J.J., Booth, J.S., Magnesium removal in reducing marine sediments by cation exchange. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39, 559-568, 1975.
- 26- Aston, S.R., Duursma, E.K., Concentration effects on Cs-137, Zn-65, Co-60, and Ru-106 sorption by marine sediments, with geochemical implications. Netherlands Journal of Sea Research, 6, 1-2, 225-240, 1973.
- 27- Herrera, R., Peech, M., Reaction of montmorillonite with iron (III). Soil Sci. Amer. Proc., 34, 740-742, 1970.
- 28- Cornell, R.M., Posner, A.M., Quick, J.P., Journal of colloid Interface Science, 53, 6, 1975.
- 29- Gribina, I.A., Tarasevich, Yu. I., Role of exchange cations and bound water in the formation of kaolinite acidity. Article traduit de: Kolloidny Zhurnal, 37, 1, 140-143, January-February, 1975.
- 30- Bresnahan, W.T., Grant, C.L., Weber, J.H., Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. Analytical Chemistry, 50, 12, 1675-1679, October, 1978.
- 31- James, R.D., Healy, T.W., Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide water interface. I- Co(II) adsorption on  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  as model systems. Journal of Colloid Interface Science, 40, 42-52, 1972.
- 32- Lingane, J.L., Analytical Chemistry of selected metallic elements. Reinhold Publishing Co. N.Y., 1966.

- 33- Morrison, R., The chemical physics of surfaces. Plenum Press, New-York, 1977.
- 34- Nishiwaki, Y., Honda, Y., Kimura, Y. , Morishima, H., Koga, T., Miyagachi, Y., Kawai, H., Behavior and distribution of radioactive substances in coastal and estuarine waters. Proceedings of a Symposium Seattle 10-14 July 1972. Radioactive contamination of the marine environment. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1973.



ANNEXE.

- $C_o$  : Concentration initiale de métal en solution (mg/litre).
- $C_{eq.}$  : Concentration de métal restant en solution après équilibre (mg/litre ou M).
- $X$  : Concentration de métal adsorbé sur la phase solide (mg/litre).  
où  $X = C_o - C_{eq.}$
- $X/M$  : Quantité de zinc adsorbé par 100 g d'adsorbant (méq/100 g).
- $pH_i$  : pH de la solution initiale contenant l'espèce métallique (sans phase solide).
- $pH_f$  : pH de la solution après équilibre avec la phase solide.
- $\Delta pH$  :  $pH_{final} - pH_{initial}$

Annexe 1. Rétention du zinc sur la montmorillonite à pH 5.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$		$X$ (mg/litre)	$X/M$ (méq/100g)	$pH_i$	$pH_f$	$\Delta pH$
	(mg/l)	(M)					
1.00	0	0	1.0	0.61	5.24	7.96	2.72
5.00	0.27	$4.13 \times 10^{-6}$	4.73	2.90	5.20	7.36	2.16
10.0	1.61	$2.47 \times 10^{-5}$	8.39	5.14	5.15	7.09	1.94
20.0	5.4	$8.26 \times 10^{-5}$	14.6	8.94	5.21	6.98	1.77
30.0	10.0	$1.03 \times 10^{-4}$	20.0	12.24	5.23	6.89	1.66
40.0	15.0	$2.30 \times 10^{-4}$	25.0	15.30	5.24	6.82	1.58
50.0	21.1	$3.23 \times 10^{-4}$	28.9	17.69	5.18	6.80	1.62
100.0	54.0	$8.26 \times 10^{-4}$	46.0	28.15	5.23	6.74	1.51

Annexe 2. Rétention du zinc sur la kaolinite à pH 5.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (mEq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.15	$2.30 \times 10^{-6}$	0.85	0.52	5.21	7.42	2.21
5.00	2.85	$4.36 \times 10^{-5}$	2.15	1.32	5.24	7.19	1.95
10.0	7.44	$1.14 \times 10^{-4}$	2.56	1.57	5.26	7.06	1.80
20.0	16.1	$2.47 \times 10^{-4}$	3.9	2.39	5.20	6.99	1.79
30.0	26.2	$4.01 \times 10^{-4}$	3.8	2.33	5.19	6.92	1.73
40.0	36.4	$5.57 \times 10^{-4}$	3.6	2.20	5.20	6.88	1.68
50.0	47.3	$7.24 \times 10^{-4}$	2.7	1.65	5.25	6.86	1.61
100.0	98.0	$1.99 \times 10^{-3}$	2.0	1.22	5.22	6.74	1.52

Annexe 3. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques à pH 5.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	$pH_i$	$pH_f$	$\Delta pH$
1.00	0.05	$7.6 \times 10^{-7}$	0.95	0.58	---	---	---
5.00	0.70	$1.07 \times 10^{-5}$	4.30	2.63	---	---	---
10.0	2.0	$3.06 \times 10^{-5}$	8.0	4.90	---	---	---
20.0	7.3	$1.11 \times 10^{-4}$	12.7	7.77	---	---	---
30.0	14.8	$2.26 \times 10^{-4}$	15.2	9.30	---	---	---
40.0	22.7	$3.47 \times 10^{-4}$	17.3	10.59	---	---	---
50.0	30.5	$4.67 \times 10^{-4}$	19.5	11.93	---	---	---
100.0	75.2	$1.15 \times 10^{-3}$	24.8	15.18	---	---	---

Annexe 4. Rétention du zinc sur les sédiments statiques à pH 5.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta$ pH
1.00	0.06	$9.2 \times 10^{-7}$	0.94	0.58	5.19	7.01	1.82
5.00	0.87	$1.33 \times 10^{-5}$	4.13	2.53	5.24	6.85	1.61
10.0	2.92	$4.47 \times 10^{-5}$	7.08	4.33	5.22	6.67	1.45
20.0	8.0	$1.25 \times 10^{-4}$	12.0	7.33	5.16	6.47	1.31
30.0	15.4	$2.36 \times 10^{-4}$	14.6	8.94	5.17	6.37	1.20
40.0	23.3	$3.56 \times 10^{-4}$	16.7	10.22	5.24	6.30	1.06
50.0	32.4	$4.95 \times 10^{-4}$	17.6	10.77	5.17	6.25	1.08
100.0	81.0	$1.24 \times 10^{-3}$	19.0	11.63	5.20	6.18	0.98

Annexe 5. Rétention du zinc sur la montmorillonite à pH 7.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta$ pH
1.00	0	0	0	0.72	7.26	8.04	0.78
5.00	0.17	$5.2 \times 10^{-6}$	4.83	2.96	7.26	7.49	0.23
10.0	4.88	$7.5 \times 10^{-5}$	5.12	3.13	7.18	7.05	-0.13
20.0	4.8	$7.4 \times 10^{-5}$	15.2	9.30	7.21	7.07	-0.14
30.0	9.8	$1.50 \times 10^{-4}$	20.2	12.36	7.23	7.04	-0.19
40.0	14.0	$2.14 \times 10^{-4}$	26.0	15.91	7.20	6.96	-0.24
50.0	19.3	$2.96 \times 10^{-4}$	30.7	18.79	7.21	6.93	-0.28
100.0	51.2	$7.84 \times 10^{-4}$	48.8	29.87	7.14	6.78	-0.36

Annexe 6. Rétention du zinc sur la kaolinite à pH 7.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.12	$1.84 \times 10^{-6}$	0.88	0.54	7.16	7.34	0.18
5.00	2.46	$3.76 \times 10^{-5}$	2.54	1.55	7.22	7.24	0.02
10.0	7.5	$1.15 \times 10^{-4}$	2.5	1.53	7.27	7.16	-0.11
20.0	16.4	$2.51 \times 10^{-4}$	3.6	2.20	7.20	7.03	-0.17
30.0	25.2	$3.86 \times 10^{-4}$	4.8	2.94	7.23	6.98	-0.25
40.0	34.9	$5.34 \times 10^{-4}$	5.1	3.12	7.27	6.92	-0.35
50.0	44.4	$6.79 \times 10^{-4}$	5.6	3.43	7.22	6.87	-0.35
100.0	93.0	$1.42 \times 10^{-3}$	7.0	4.28	7.24	6.78	0.46

Annexe 7. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques à pH 7.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l) (M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.11 $1.68 \times 10^{-6}$	0.89	0.54	7.18	7.25	0.07
5.00	0.71 $1.09 \times 10^{-5}$	4.29	2.63	7.22	6.97	-0.25
10.0	3.0 $4.59 \times 10^{-5}$	7.0	4.28	7.25	6.89	-0.36
20.0	7.8 $1.19 \times 10^{-4}$	12.2	7.47	7.20	6.75	-0.45
30.0	14.5 $2.22 \times 10^{-4}$	15.5	9.49	7.19	6.57	-0.62
40.0	23.1 $3.53 \times 10^{-4}$	16.9	10.34	7.20	6.42	-0.78
50.0	31.7 $4.85 \times 10^{-4}$	18.3	11.20	7.20	6.33	-0.87
100.0	77.6 $1.18 \times 10^{-3}$	23.0	14.08	7.20	6.21	-0.99



Annexe 8. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques à pH 7.2 tamponné avec une solution du TRIS 0.02 M.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l) (M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta$ pH
1.00	0.08	$1.23 \times 10^{-6}$	0.92	7.20	7.29	0.09
5.00	0.96	$1.47 \times 10^{-5}$	4.04	7.20	7.27	0.07
10.0	2.4	$3.67 \times 10^{-5}$	7.6	7.20	7.25	0.05
20.0	7.5	$1.15 \times 10^{-4}$	12.5	7.20	7.21	0.01
30.0	14.0	$2.14 \times 10^{-4}$	16.0	7.20	7.19	-0.01
40.0	21.7	$3.32 \times 10^{-4}$	18.3	7.20	7.17	-0.03
50.0	29.4	$4.50 \times 10^{-4}$	20.6	7.20	7.16	-0.04
100.0	70.0	$1.07 \times 10^{-3}$	30.0	7.20	7.08	-0.12

Annexe 9. Rétention du zinc sur les sédiments statiques à pH 7.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	$pH_i$	$pH_f$	$\Delta pH$
1.00	0.10	$1.53 \times 10^{-2}$	0.90	0.53	---	---	---
5.00	0.88	$1.35 \times 10^{-5}$	4.12	2.52	---	---	---
10.0	3.0	$4.59 \times 10^{-5}$	7.0	4.28	---	---	---
20.0	8.8	$1.35 \times 10^{-4}$	11.2	6.85	---	---	---
30.0	15.8	$2.42 \times 10^{-4}$	14.2	8.69	---	---	---
40.0	23.8	$3.64 \times 10^{-4}$	16.2	9.91	---	---	---
50.0	32.4	$4.95 \times 10^{-4}$	17.6	10.77	---	---	---
100.0	78.8	$1.21 \times 10^{-3}$	21.2	12.97	---	---	---

Annexe 10. Rétention du zinc sur la montmorillonite dans l'eau du fleuve à pH 7.7.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	$pH_i$	$pH_f$	$\Delta pH$
0.83	0	0	0.83	0.51	7.69	8.02	0.33
4.6	0.10	$1.53 \times 10^{-6}$	4.5	2.75	7.78	7.84	0.06
9.4	0.65	$9.95 \times 10^{-6}$	8.75	5.36	7.67	7.70	0.03
19.4	4.9	$7.50 \times 10^{-5}$	14.5	8.87	7.50	7.60	0.10
29.5	10.1	$1.54 \times 10^{-4}$	19.4	11.87	7.47	7.39	0.08
39.2	15.3	$2.34 \times 10^{-4}$	23.9	14.63	7.45	7.38	-0.07
48.5	21.7	$3.32 \times 10^{-4}$	26.8	16.40	7.44	7.38	-0.06
97.0	54.6	$8.36 \times 10^{-4}$	42.4	25.95	7.36	7.30	-0.06

Annexe 11. Rétention du zinc sur la kaolinite dans l'eau du fleuve à pH 7.7.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq}$ , (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta$ pH
0.96	0.08	$1.23 \times 10^{-6}$	0.88	0.54	7.68	7.85	0.17
4.77	1.43	$2.19 \times 10^{-5}$	3.34	2.04	7.59	7.65	0.06
9.60	4.07	$6.22 \times 10^{-5}$	5.53	3.38	7.56	7.56	0
19.4	11.8	$1.85 \times 10^{-4}$	7.6	4.65	7.54	7.46	-0.08
28.9	19.1	$2.92 \times 10^{-4}$	9.8	6.00	7.53	7.39	-0.14
38.1	28.6	$4.38 \times 10^{-4}$	9.5	5.81	7.51	7.34	-0.17
46.2	38.1	$5.83 \times 10^{-4}$	8.1	4.96	7.49	7.28	-0.21
97.3	82.0	$1.26 \times 10^{-3}$	15.3	9.36	7.33	7.16	-0.17

Annexe 12. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques dans l'eau du fleuve à pH 7.7.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
0.83	0.05	$7.7 \times 10^{-7}$	0.78	0.48	---	---	---
4.6	0.48	$7.35 \times 10^{-6}$	4.12	2.52	---	---	---
9.4	1.6	$2.45 \times 10^{-5}$	7.8	4.77	---	---	---
19.4	5.0	$7.65 \times 10^{-5}$	14.4	8.81	---	---	---
29.5	10.4	$1.59 \times 10^{-4}$	19.1	11.69	---	---	---
39.2	16.4	$2.51 \times 10^{-4}$	22.8	13.95	---	---	---
48.5	24.6	$3.77 \times 10^{-4}$	23.9	14.63	---	---	---
97.0	65.8	$1.01 \times 10^{-3}$	31.2	19.09	---	---	---

Annexe 13. Rétention du zinc sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 7.7.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta$ pH
0.96	0.05	$7.70 \times 10^{-7}$	0.91	0.56	7.68	7.68	0
4.77	0.43	$6.58 \times 10^{-6}$	4.34	2.66	7.59	7.57	-0.02
9.60	1.38	$2.11 \times 10^{-5}$	8.22	5.03	7.56	7.46	-0.10
19.4	5.0	$7.65 \times 10^{-5}$	14.4	8.81	7.54	7.35	-0.19
28.9	10.7	$1.64 \times 10^{-4}$	18.2	11.10	7.53	7.24	-0.29
38.1	16.3	$2.49 \times 10^{-4}$	21.8	13.34	7.51	7.18	-0.33
46.2	24.0	$3.67 \times 10^{-4}$	22.2	13.59	7.49	7.06	-0.43
97.3	64.8	$9.92 \times 10^{-4}$	32.5	19.89	7.33	6.94	-0.39

Annexe 14. Rétention du zinc sur la montmorillonite à pH 8.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l) (M)		X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	ΔpH
1.00	0	0	1.00	0.61	8.24	8.38	0.14
5.00	0.04	$6.10 \times 10^{-7}$	4.96	3.04	8.21	8.45	0.23
10.0	0.22	$3.37 \times 10^{-6}$	9.78	5.99	8.25	8.45	0.20
20.0	1.15	$1.76 \times 10^{-5}$	18.85	11.54	8.20	8.33	0.13
30.0	2.37	$3.63 \times 10^{-5}$	27.63	16.91	8.19	8.23	0.04
40.0	2.80	$4.29 \times 10^{-5}$	37.20	27.77	8.19	8.23	0.04
50.0	2.80	$4.29 \times 10^{-5}$	47.20	28.89	8.19	8.26	0.05
100.0	4.15	$6.35 \times 10^{-5}$	95.85	58.66	8.20	8.25	0.05

Annexe 15. Rétention du zinc sur la kaolinite à pH 8.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.10	$1.53 \times 10^{-6}$	0.90	0.55	8.21	8.34	0.13
5.00	0.89	$1.36 \times 10^{-5}$	4.11	2.52	8.22	8.12	-0.10
10.0	1.78	$2.73 \times 10^{-5}$	8.22	5.03	8.20	8.08	-0.12
20.0	3.36	$5.14 \times 10^{-5}$	16.64	10.18	8.18	8.05	-0.13
30.0	4.46	$6.83 \times 10^{-5}$	25.54	15.63	8.18	8.10	-0.08
40.0	4.45	$6.81 \times 10^{-5}$	35.55	21.76	8.19	8.14	-0.05
50.0	4.80	$7.35 \times 10^{-5}$	45.20	27.66	8.20	8.20	0
100.0	6.10	$9.34 \times 10^{-5}$	93.90	57.47	8.21	8.24	0.03



Annexe 16. Rétention du zinc sur les sédiments dynamiques à pH 8.2.

$C_o$ (mg/litre)	(mg/l)	$C_{eq.}$ (M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.04	$6.10 \times 10^{-7}$	0.96	0.59	8.22	7.75	-0.47
5.00	0.13	$1.99 \times 10^{-6}$	4.87	2.98	8.24	7.87	-0.37
10.0	0.28	$4.29 \times 10^{-6}$	9.72	5.95	8.25	7.93	-0.32
20.0	0.77	$1.18 \times 10^{-5}$	19.23	11.77	8.18	7.92	-0.26
30.0	1.02	$1.56 \times 10^{-5}$	28.98	17.74	8.20	8.17	-0.03
40.0	1.42	$2.18 \times 10^{-5}$	38.58	23.61	8.21	8.16	-0.05
50.0	2.06	$3.15 \times 10^{-5}$	47.94	29.34	8.18	8.15	-0.03
100.0	4.17	$6.38 \times 10^{-5}$	95.83	58.65	8.19	8.19	0

Annexe 17. Rétention du zinc sur les sédiments statiques à pH 8.2.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.06	$9.2 \times 10^{-7}$	0.94	0.58	8.22	7.45	-0.77
5.00	0.23	$3.52 \times 10^{-6}$	4.77	2.92	8.16	7.65	-0.51
10.0	0.43	$6.58 \times 10^{-6}$	9.57	5.86	8.21	7.73	-0.48
20.0	0.79	$1.21 \times 10^{-5}$	19.21	11.76	8.21	7.97	-0.24
30.0	1.39	$2.23 \times 10^{-5}$	28.61	17.51	8.18	7.99	-0.19
40.0	1.91	$2.93 \times 10^{-5}$	38.09	23.31	8.16	8.06	-0.10
50.0	2.17	$3.32 \times 10^{-5}$	47.83	29.27	8.18	8.13	-0.05
100.0	4.25	$6.50 \times 10^{-5}$	95.75	58.60	8.18	8.23	0.05

Annexe 18. Rétention du zinc sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.15.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)      (M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.04 $0.61 \times 10^{-6}$	0.96	0.59	8.04	7.90	-0.14
5.00	0.52 $0.80 \times 10^{-5}$	4.48	2.74	8.00	7.74	-0.26
10.0	1.0 $1.53 \times 10^{-5}$	9.0	5.51	7.42	7.59	0.17
20.0	5.3 $8.10 \times 10^{-5}$	14.7	9.00	7.43	7.46	0.03
30.0	10.8 $1.15 \times 10^{-4}$	19.2	11.75	7.28	7.27	-0.01
40.0	17.2 $2.63 \times 10^{-4}$	22.8	13.95	7.59	7.33	-0.23
50.0	24.5 $3.75 \times 10^{-4}$	25.5	15.61	7.63	7.27	-0.36
100.0	69.4 $1.06 \times 10^{-3}$	30.6	18.73	7.52	7.10	-0.42

Annexe 19. Rétention du cuivre sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.15.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	ΔpH
1.00	0.10	$1.58 \times 10^{-6}$	0.90	0.57	7.95	7.79	-0.16
5.00	0.33	$5.20 \times 10^{-6}$	4.67	2.94	7.51	7.70	0.19
10.0	0.65	$1.03 \times 10^{-5}$	9.35	5.89	7.14	7.53	0.39
20.0	2.10	$3.31 \times 10^{-5}$	17.90	11.27	6.98	7.29	0.31
30.0	2.76	$4.35 \times 10^{-5}$	27.24	17.15	6.58	7.02	0.44
40.0	3.72	$5.85 \times 10^{-5}$	36.28	22.84	6.53	6.79	0.26
50.0	7.0	$1.10 \times 10^{-4}$	43.0	27.07	6.45	6.58	0.13
100.0	43.5	$6.85 \times 10^{-4}$	56.5	35.57	6.18	6.08	-0.10

Annexe 20. Rétention du cobalt sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.08.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (mEq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	ΔpH
1.00	0.15	$2.96 \times 10^{-6}$	0.85	0.58	8.00	7.58	-0.42
5.00	1.65	$2.80 \times 10^{-5}$	3.35	2.27	7.96	7.58	-0.38
10.0	3.5	$5.94 \times 10^{-5}$	6.5	4.41	7.95	7.54	-0.41
20.0	10.2	$1.73 \times 10^{-4}$	9.8	6.65	7.84	7.45	-0.39
30.0	18.2	$3.09 \times 10^{-4}$	11.8	8.01	7.81	7.41	-0.40
40.0	25.5	$4.33 \times 10^{-4}$	14.5	9.84	7.85	7.35	-0.50
50.0	34.3	$5.82 \times 10^{-4}$	15.7	10.66	7.85	7.36	-0.49
100.0	78.8	$1.34 \times 10^{-3}$	21.2	14.39	7.74	7.23	-0.51

Annexe 21. Rétention du permanganate sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.09.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (méq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.75	$1.37 \times 10^{-5}$	0.25	0.18	7.91	7.53	-0.38
5.00	2.98	$5.42 \times 10^{-5}$	2.02	1.47	7.99	7.61	-0.38
10.0	6.14	$1.12 \times 10^{-4}$	3.86	2.81	8.03	7.60	-0.43
20.0	13.2	$2.40 \times 10^{-4}$	6.8	4.95	7.98	7.57	-0.41
30.0	21.2	$3.86 \times 10^{-4}$	8.8	6.41	7.81	7.55	-0.26
40.0	28.5	$5.19 \times 10^{-4}$	11.5	8.37	7.91	7.54	-0.37
50.0	37.7	$6.86 \times 10^{-4}$	12.3	8.95	7.88	7.50	-0.38
100.0	84.4	$1.54 \times 10^{-3}$	15.6	11.36	7.76	7.46	-0.30

Annexe 22. Rétention du nickel sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.28.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (mEq/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.20	$3.41 \times 10^{-6}$	0.80	0.55	8.19	7.83	-0.36
5.00	1.62	$2.76 \times 10^{-5}$	3.38	2.30	8.11	7.75	-0.36
10.0	4.18	$7.12 \times 10^{-5}$	5.82	3.97	8.11	7.70	-0.41
20.0	10.4	$1.77 \times 10^{-4}$	9.6	6.54	8.01	7.61	-0.40
30.0	17.6	$3.00 \times 10^{-4}$	12.4	8.45	8.02	7.56	-0.46
40.0	22.8	$3.89 \times 10^{-4}$	17.2	11.72	7.99	7.53	-0.46
50.0	34.5	$5.88 \times 10^{-4}$	15.5	10.56	7.96	7.48	-0.48
100.0	80.0	$1.37 \times 10^{-3}$	20.0	13.63	7.83	7.36	-0.47

Annexe 23. Rétention du cadmium sur les sédiments statiques dans l'eau du fleuve à pH 8.18.

$C_o$ (mg/litre)	$C_{eq.}$ (mg/l)	(M)	X (mg/litre)	X/M (még/100g)	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	$\Delta pH$
1.00	0.10	$0.89 \times 10^{-6}$	0.90	0.32	8.23	7.85	-0.38
5.00	0.80	$7.12 \times 10^{-6}$	4.20	1.50	8.17	7.76	-0.41
10.0	2.33	$2.08 \times 10^{-5}$	7.67	2.73	8.14	7.75	-0.39
20.0	7.13	$6.35 \times 10^{-5}$	12.87	4.58	8.06	7.66	-0.40
30.0	13.2	$1.18 \times 10^{-4}$	16.8	5.98	8.02	7.62	-0.40
40.0	15.3	$1.36 \times 10^{-4}$	24.7	8.79	8.00	7.59	-0.41
50.0	28.6	$2.55 \times 10^{-4}$	21.4	7.62	7.97	7.54	-0.43
100.0	73.4	$65.3 \times 10^{-4}$	26.6	9.47	7.85	7.42	-0.43



Annexe 24. Concentration de la phase solide.

Concentration initiale (mg/litre)	*Turbidité (NTU)	Zinc en solution (mg/litre)	Zinc adsorbé (mg/litre)	%
5.0	50	3.70	1.30	26.0
5.0	85	2.66	2.34	46.8
5.0	95	2.45	2.55	51.0
5.0	115	1.89	3.11	62.2

\* Turbidité mesurée après l'addition de petites quantités de sédiments dynamiques.