

---

## Chapitre 4.

### Modélisation et interprétation

La description des équilibres de sorption et désorption par les coefficients de distribution a été jugée insuffisante par plusieurs auteurs (Kent et al., 1986; Honeyman et Santchi, 1988; Davis et Kent 1990). Cette limitation peut être contournée par l'utilisation de la théorie de complexation de surface (Davis et al., 1978; Bourg 1986, Dzombak et Morel, 1990, Stumm 1992). Cette approche permet de considérer les sites d'adsorption à la surface des particules comme des ligands dissous, qui peuvent être incorporés dans des modèles d'équilibre de chimie aquatique (Osaki et al. 1990; Davis et Kent, 1990).

Dans ce chapitre, nous utilisons un modèle de complexation de surface simple pour décrire l'adsorption des métaux sur les particules naturelles. Ce modèle sera appliqué aux mesures de FDC obtenues expérimentalement dans différents milieux estuariens pour mettre en évidence et quantifier certains processus. En particulier, les effets des constituants inorganiques de l'eau de mer sont étudiés. Il nous permet aussi d'accéder à des paramètres caractérisant la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux étudiés.

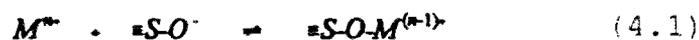
#### 4.1. Mise en équation

##### 4.1.1. Modèle de complexation de surface

Les oxydes possèdent des groupes OH de surface sur lesquels peuvent se complexer les ions métalliques (Breeuwsma et Lyklema, 1973; Huang et Stumm, 1973; Dzombak et Morel, 1990). De même les particules organiques présentent différents types de groupes fonctionnels complexants à leurs surface (Sigg, 1987; Young et Harvey, 1992).

Le modèle est basé sur une extension de la chimie de coordination pour la description de l'interaction des ions métalliques avec les sites réactifs de surface présents à l'interface solide/eau (Bourg, 1986). Dans cette approche les ions adsorbés sont considérés réagir chimiquement avec les groupes de surface après avoir vaincu le champ électrique à l'interface. Cette approche est distincte du modèle de Stern qui associe l'adsorption à des effets électriques engendrés par la charge de surface des particules (Davis et Kent, 1990). La réaction de l'ion métallique avec le groupe de surface est analogue à la formation de complexes dissous et est décrite par une loi d'action de masse bien que leurs constantes de complexation ne soient pas intrinsèques et sont donc conditionnelles. Ce qui distingue les réactions de surface des réactions de solutés est l'énergie d'interaction électrostatique variable engendrée par la charge variable des surfaces (Davis et Kent, 1990). Ces effets électrostatiques doivent être pris en compte en appliquant un facteur de correction coulombique, dérivant par exemple de la théorie de double couche électrique pour les constantes d'équilibre des réactions de complexation de surface (Dzombak et Morel, 1990).

La réaction d'un métal M avec un site de surface particulière S est représentée par:<sup>1</sup>



Dans la suite de ce rapport et pour alléger les équations nous notons  $\equiv S-O^-$  sera noté S et  $\equiv S-O-M^{(n-1)+}$  sera noté M-S

Selon le modèle de complexation de surface, l'adsorption du métal sur le site à la surface de la particule est décrite par une loi d'action de masse:

$$[M-S] = K_s \cdot N_s \cdot [M^{n+}] \quad (4.2)$$

Où:

$K_s$  est la constante apparente de complexation de surface du métal M, en  $M^{-1}$ .

$N_s$  est le nombre molaire de sites de sorption à la surface de la particule, en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

<sup>1</sup> En fait la notation  $M^{n+}$  a été adoptée à la place de  $(M(H_2O)_m)^{n+}$  pour aérer les équations.

$[M^{n+}]$  est la concentration en métal libre, en M.

$[M-S]$  est la concentration en métal adsorbé par les particules, en mol.kg<sup>-1</sup>.

Les constantes apparentes de complexation de surface sont corrigées par les coefficients d'activité ioniques, en supposant que les activités ioniques des sites libres et occupés sont identiques (Dzombak et Morel, 1990). Le paramètre  $K_s.N_s$  représente la réactivité globale des MES vis-à-vis du métal étudié.

#### 4.1.2. Modèle de calcul

Le modèle de calcul utilisé distingue entre métal lié à la phase particulaire, ions métalliques libres, complexes inorganiques et métal lié à la phase colloïdale ou liés à d'autres ligands dissous. Ce modèle permet de décrire la compétition des ligands dissous et des ligands de surface des particules pour la complexation des métaux en solution. La sorption des métaux sur les particules est décrite par le modèle de complexation de surface. L'adsorption des métaux sur les colloïdes et leurs complexation par les autres ligands organiques sont aussi décrite par un concept semblable au modèle de complexation de surface, avec seule différence qui consiste à considérer que le nombre molaire de ligands inconnus et colloïdes totaux est en mol.l<sup>-1</sup>. En supposant que toutes les réactions ont atteint l'équilibre, le problème consiste alors à résoudre le système d'équilibre suivant :

$$\begin{aligned}
 M^{n+} + S &= M-S & [M-S] &= K_s N_s \cdot (M^{n+}) \\
 M^{n+} + L &= M-L & [M-L] &= K_L L \cdot (M^{n+}) \\
 \sum [ a M^{n+} + b Li^{m+} = M Li_b^{(a-bm)+} ] & & (M Li_b^{(a-bm)+}) &= k_i \cdot (M^{n+})^a \cdot (Li^{m+})^b
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

où :

$L_i$  est la concentration du ligand inorganique  $i$ , en M.

$k_i$  est la constante de complexation du ligand  $i$ .

$L$  est la concentration totale en colloïdes et ligands organiques, en M.

$K_L$  est la constante de complexation globale des colloïdes et ligands organiques dissous,

en  $M'$ .

$[M-L]$  est la concentration de métal lié aux colloïdes et ligands organiques dissous en  $M$ .

La concentration totale en espèces inorganiques de métal  $M'$  sera donnée par:

$$[M'] = [M^{n+}] + \sum a [M_i Li_b^{(a-bn)}] \quad (4.4)$$

ou encore en passant aux activités ioniques des espèces<sup>1</sup>:

$$[M'] = \frac{(M^{n+})}{\gamma_{(M^{n+})}} + \sum a K_i \cdot \frac{(M^{n+})^a \cdot (Li^{m-})^b}{\gamma_{(M_i Li_b^{(a-bn)})}} \quad (4.5)$$

Les coefficients d'activité ionique  $\gamma$  sont calculés par la formule de Davies.

$$\log(\gamma) = -0.5 Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right) \quad (4.6)$$

Où  $I$  est la force ionique du milieu et  $Z$  la valence de l'ion.

Dans le cas de coefficient stoechiométrique  $a=1$ , l'équation (4.5) donne:

$$[M'] = K' \cdot (M^{n+}) \quad (4.7)$$

Ou encore, nous définissons  $K'$  comme étant le pouvoir complexant des anions inorganiques:

$$K' = \frac{1}{\gamma_{(M^{n+})}} \cdot \sum \frac{K_i \cdot (Li^{m-})^b}{\gamma_{(M_i Li_b^{(a-bn)})}} \quad (4.8)$$

Le paramètre sans dimension  $K'$  est fonction du coefficient d'activité du métal étudié, de la concentration en ligands inorganiques dissous et des constantes de complexation du métal avec ces ligands inorganiques. Les constantes thermodynamiques de complexation des métaux par les ligands inorganiques simples sont données dans la littérature (Kotrly et Sucha, 1985;

<sup>1</sup>(X) indique l'activité ionique de la substance X alors que [X] est la molarité de la substance X.

Dzombak et Morel, 1990; Kerr, 1993). Dans les estuaires, les coefficients d'activité sont fonction de la salinité de l'eau. De plus, les principaux ligands inorganiques sont les ions chlorures et les sulfates, dont les concentrations peuvent être aussi exprimées en fonction de la salinité. Donc le paramètre  $K'$  peut être aisément exprimé en fonction de la salinité du milieu qui est le principal paramètre caractérisant le mélange dans les estuaires.

Le coefficient de distribution rapide est le rapport entre la concentration de métal dans les suspensions en  $\text{mol.kg}^{-1}$  et la concentration totale du métal dans la phase dissoute (non détectable par filtration) en  $M$ . Il s'écrit:

$$FDC = \frac{[M-S]}{[M'] + [M-L]} \quad (4.9)$$

En supposant que la sorption des métaux sur les particules ne modifie pas leurs activités ioniques, l'équation (4.9) donne:

$$FDC = \frac{K_s \cdot N_s}{k' + K_L \cdot L} \quad (4.10)$$

Nous aboutissons à une expression des FDC qui est fonction de: i)  $K_s.N_s$  qui est le produit de la concentration en sites de surface des particules par la constante de complexation de surface globale du métal étudié. Ce paramètre est donc représentatif de la réactivité des suspensions vis-à-vis du métal et est donné en  $\text{l.kg}^{-1}$ . ii)  $K_L.L$  qui est le produit de la concentration en colloïdes et ligands organiques par la constante de complexation équivalente du métal. Ce paramètre sans dimension est représentatif du pouvoir complexant des espèces non détectables par filtration et autres que les ligands inorganiques. iii) enfin le coefficient sans dimensions  $K'$  qui représente l'effet des anions inorganiques sur les mécanismes de transfert solide/liquide.

#### 4.1.3. Modèle d'échange d'ions à l'interface solide/liquide

L'échange d'ion binaire idéal, tel que l'échange du césium avec le potassium à la surface

d'un aluminosilicate est un cas très simple. Pour qu'un tel système soit idéal, la concentration de l'un des cations échangés (l'élément trace) doit être suffisamment faible pour ne pas influencer la concentration du cation majeur adsorbé. Ainsi le nombre de sites de surface disponibles à la surface du solide dépend uniquement de la sorption de l'élément majeur à la surface du même solide. La réaction d'échange de cations dans ce cas peut s'écrire:



où M : est le métal trace  
 N : est l'élément majeur  
 S : est le site particulaire  
 n : est la valence des cations

Cette relation peut aussi s'étendre pour les colloïdes:



où L: est le site colloïdal.

En supposant que la sorption de M et N à la surface des particules et colloïdes ne modifie pas l'activité ionique de leurs supports et dans le cas de réactions à l'équilibre, les concentrations en cations adsorbés peuvent être calculées par l'utilisation du modèle de complexation de surface détaillé dans la section 3.1.1:

$$\begin{aligned} [M-S] &= K_{sM} \cdot N_s \cdot (M^{n+}) \\ [M-L] &= K_{lM} \cdot L \cdot (M^{n+}) \\ [N-S] &= K_{sN} \cdot N_s \cdot (N^{n+}) \\ [N-L] &= K_{lN} \cdot L \cdot (N^{n+}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

En supposant que M et N sont les seuls cations qui se fixent aux sites spécifiques S et qui se complexent aux colloïdes L, les concentrations en sites des particules totaux  $N_{s_0}$  et en colloïdes spécifiques  $L_0$  sont obtenues par:

$$\begin{aligned} Ns_0 &= Ns + [M-S] + [N-S] \\ L_0 &= L + [M-L] + [N-L] \end{aligned} \quad (4.14)$$

soit,

$$\begin{aligned} Ns_0 &= Ns \cdot (1 + Ks_M \cdot (M^{n+}) + Ks_N \cdot (N^{m+})) \\ L_0 &= L \cdot (1 + Kl_M \cdot (M^{n+}) + Kl_N \cdot (N^{m+})) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Comme l'activité de l'élément trace ( $M^{n+}$ ) est très faible par rapport à celle de l'élément majeur ( $N^{m+}$ )<sup>1</sup>, nous négligeons ( $Ks_M \cdot (M^{n+})$ ) et ( $Kl_M \cdot (M^{n+})$ ) respectivement par rapport à ( $Ks_N \cdot (N^{m+})$ ) et ( $Kl_N \cdot (N^{m+})$ ). Cette dernière simplification n'est valable que si les rapports des constantes de complexation de surface apparentes de l'élément majeur et de l'élément trace ne sont pas très grandes par rapport à 1. Les concentrations en sites des particules et colloïdes non occupés par des cations s'écrivent donc:

$$\begin{aligned} Ns &= \frac{Ns_0}{(1 + Ks_N \cdot (N^{m+}))} \\ L &= \frac{L_0}{(1 + Kl_N \cdot (N^{m+}))} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Les coefficients de distribution rapide FDC sont dans ce cas:

$$FDC = \frac{[M-S]}{[M'] + [M-L]} = \frac{Ks_M \cdot Ns \cdot (M^{n+})}{K' \cdot (M^{n+}) + Kl_M \cdot L \cdot (M^{n+})} \quad (4.17)$$

En simplifiant par ( $M^{n+}$ ) et en remplaçant Ns et L par leurs expressions dans le système (4.16), nous obtenons:

$$FDC = \frac{Ks_M \cdot Ns_0}{1 + Ks_N \cdot (N^{m+})} \cdot \frac{1}{K' + \frac{Kl_M \cdot L_0}{1 + Kl_N \cdot (N^{m+})}} \quad (4.18)$$

<sup>1</sup> Dans le cas du couple (K.Cs), le rapport des concentrations du majeur et du trace est de l'ordre de  $10^6$ .

Nous rappelons que le modèle d'échange d'ions entre un élément trace et un élément majeur est basé sur l'hypothèse de saturation des sites des particules et colloïdaux par l'élément majeur sans affecter significativement la concentration de ce dernier. par conséquent, la concentration de l'élément majeur doit être beaucoup plus grande que la concentration en sites des particules et colloïdaux, alors que les constantes de complexation de surface de l'élément trace et majeur sont supposés avoir des ordres de grandeur peu différents. Donc le terme  $(Kl_M \cdot L_0)$  est négligeable devant  $(Kl_N \cdot (N^{m+}))$ . Toutefois, dans le cas particulier des estuaires, cette dernière hypothèse reste à vérifier pour les faibles salinités. Nous obtenons ainsi une expression simplifiée de FDC, qui est fonction uniquement des constantes de complexation de surface apparentes, du taux de complexation du métal trace par les ligands inorganiques dissous, du nombre molaire de sites de surface totaux et de l'activité ionique du cation majeur:

$$FDC = \frac{Ks_M \cdot Ns_0}{1 + Ks_N \cdot (N^{m+})} \cdot \frac{1}{K'} \quad (4.19)$$

Dans le cas de l'étude du mélange estuarien,  $K'$  et  $(N^{m+})$  peuvent être exprimés en fonction de la salinité et sont donc caractéristiques de la phase dissoute, alors que  $Ks_M$ ,  $Ks_N$  et  $Ns_0$  dépendent des propriétés de surface des particules en suspension.

## 4.2. Résultats et discussion

Dans cette section, nous validons les modèles développés dans la section 4.1, en les appliquant à des mesures de FDC relatives à des expériences de sorption de métaux in vitro sur des phases pures d'alumine. Une expérience d'ajout de potassium à de l'eau MQ contenant des particules d'alumine pure a été faite dans le but de valider le modèle d'échange d'ions  $Cs^+/K^+$ . L'expérience de mélange d'eau du Rhône avec de l'eau de mer, toutes les deux exposées à un rayonnement UV, a été menée dans le but de valider les modèles de complexation pour les autres métaux et d'étudier l'importance de la complexation compétitive à la surface des particules spécialement Mn et Co. Nous appliquons alors les modèles développés aux mesures de FDC des particules naturelles afin d'obtenir des paramètres plus

significatifs que les FDC pour décrire les mécanismes de transfert entre les différentes phases.

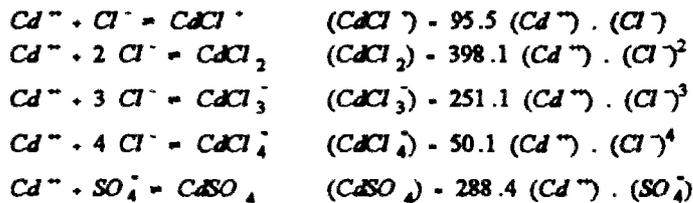
#### 4.2.1. Complexation des métaux par les anions majeurs dans les estuaires

Les anions majeurs d'eau de mer qui jouent le rôle le plus important dans la complexation des métaux sont les chlorures et en moindres proportions les sulfates. Dans cette section, nous donnerons une quantification du pouvoir complexant des anions majeurs en calculant pour chaque métal le paramètre sans dimension  $K'$  défini par l'équation (4.8).

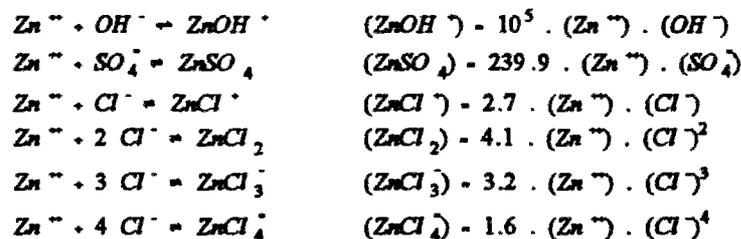
Il est bien connu que le césium est très peu complexé par les ligands inorganiques dans les eaux naturelles (Kotrly et Sucha, 1985; Byrne et al., 1988). Dans ce cas, le paramètre représentatif du pouvoir complexant des ligands inorganiques  $k'_{(Cs)}$  vaut:

$$K' = \frac{1}{Y_{(Cs)}} \quad (4.20)$$

Contrairement au césium, le cadmium est le métal le plus complexé par les chlorures en milieu estuarien. Les réactions chimiques ayant lieu dans le cas de ce métal sont:



Dans le cas du zinc, les réactions de complexation les plus importantes sont:



Dans le cas de Mn et Co, seule la complexation par les sulfates est significative et les

réactions s'écrivent:



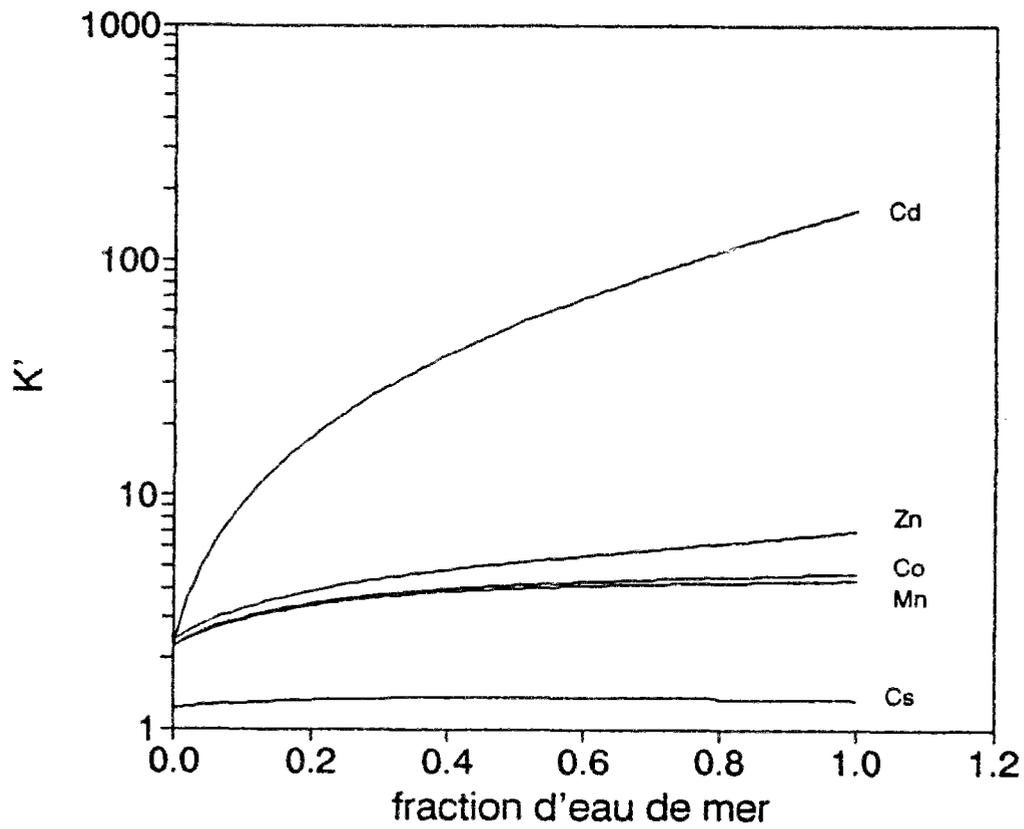
Les constantes de complexation des métaux avec les ions sulfates, chlorures et hydroxydes ont été données par Kotrly et Sucha (1985). Les concentrations en ions chlorures et sulfates sont calculées à partir de mesures in situ en faisant des corrections par la formation de paires d'ions avec les autres constituants inorganiques dissous de la solution. Ces calculs sont effectués à l'aide d'un code de calcul MINEQL et permettent d'exprimer les activités en ions chlorures et sulfates en fonction de la salinité. Les coefficients d'activité ioniques sont aussi exprimés en fonction de l'activité ionique et donc de la salinité. L'activité en  $OH^-$  est déterminée à partir des mesures de pH in situ. Il nous est alors aisé de calculer le paramètre sans dimension  $K'$  pour tous les métaux en fonction de la salinité dans les différents estuaires étudiés (figure 4.1).

Les métaux peuvent ainsi être classés en fonction de leurs sensibilité aux ligands inorganiques  $Cd > Zn > Co > Mn$ . L'effet de ces ligands est très important dans le cas du cadmium, alors qu'il l'est beaucoup moins pour  $Zn$ ,  $Co$  et  $Mn$ .

#### 4.2.2. Rôle des cations majeurs d'eau de mer dans la mobilisation du césium en milieu estuarien

Toutes les études expérimentales de mesure de FDC de Cs dans les estuaires ont montré une évolution régulière en fonction de la salinité avec une nette décroissance des FDC indiquant la désorption en solution de la fraction labile facilement échangeable adsorbée à la surface des particules solides. Plusieurs études ont mis en évidence l'effet de certains cations tels que  $NH_4^+$  (Sholkovitz, 1985) et  $K^+$  (Evans et al., 1983; Stanners et Aston, 1981). L'ion ammonium a un effet essentiel dans les eaux anoxiques de lacs alors que le potassium joue un rôle important sur les réactions de sorption et de désorption du césium dans les estuaires.

Figure 4.1: Pouvoir complexant des ligands inorganiques dans l'estuaire du Rhône.



Le comportement du césium lors du mélange estuarien peut être mieux compris et étudié en utilisant le modèle d'échange d'ions développé dans la section (4.1.3). Nous considérons en premier lieu la compétition de  $\text{Cs}^+$  et  $\text{K}^+$  pour les sites de surface des particules. L'équation (4.19) s'écrit alors:

$$FDC = \gamma_{(Cs)} \cdot \frac{Ks_{(Cs)} \cdot Ns_{\alpha(Cs)}}{1 + Ks_{\alpha} \cdot (K^+)} \quad (4.21)$$

Les FDC sont mesurés expérimentalement, les coefficients d'activité de  $\text{Cs}^+$  et de  $\text{K}^+$  sont calculés par la formule de Davies et sont fonction de la salinité, et les concentrations en ions potassium sont corrigées par la formation de paires d'ions. Le paramètre  $Ks_{(Cs)} \cdot Ns_{\alpha(Cs)}$ , en  $\text{l.kg}^{-1}$ , est représentatif de la réactivité des particules vis-à-vis de Cs alors que le paramètre  $Ks_{\alpha}$  est la constante de complexation de surface du potassium. Ces deux paramètres sont variables d'un échantillon à l'autre et sont les inconnues du problème.

Ayant  $n$  points de mesures dans un site donné, nous aboutissons à un système de  $n$  équations à  $2n$  inconnues; des hypothèses supplémentaires sont envisageables pour résoudre le problème et accéder à des paramètres plus significatifs que les FDC pour la caractérisation des mécanismes de sorption.

#### 4.2.2.1. Mise en évidence du modèle d'échange d'ions $\text{Cs}^+/\text{K}^+$

Nous avons effectué une expérience d'ajout d'ions potassium à de l'eau MQ contenant des particules pures d'alumine et ayant un pH de 8. Nous avons procédé ensuite à une expérience de marquage classique. Les résultats de cette expérience sont présentés dans le tableau A4.1 et par la figure A4.1, en annexe.

Lors de cette expérience, nous avons fait varier la concentration en potassium de  $10^{-4}\text{M}$  (concentration dans l'eau du Rhône) à  $10^{-3}\text{M}$  (concentration dans l'eau de mer). Les valeurs de FDC de Cd, Zn, Mn et Co ne varient pas avec la concentration en potassium, alors que les FDC de Cs baissent d'un facteur 3. Cependant l'ajout d'ions sodium à des solutions d'eau MQ

---

contenant des particules d'alumine pures ne modifie pas les mesures de FDC de tous les métaux<sup>1</sup>.

Les résultats des expériences d'ajout de potassium nous ont donc permis de mettre en évidence l'hypothèse d'échange d'ions entre  $\text{Cs}^+$  et  $\text{K}^+$ , utilisée lors de la modélisation du transfert de ce métal entre l'eau et les suspensions. Nous appliquons le modèle d'échange d'ions développé pour le césium (équation 4.21) aux mesures de FDC relatives à cette expérience. Les résultats du modèle représentent correctement la variation des FDC mesurés en fonction de la concentration en potassium pour  $K_{s(\text{Cs})}$ ,  $N_{s(\text{Cs})}$  et  $K_{s(\text{K})}$  constantes et égaux respectivement à  $12 \text{ l.kg}^{-1}$  et  $486 \text{ l.mol}^{-1}$  (figure 4.2.a). Ce résultat est une validation des hypothèses du modèle utilisé dans le cas du césium.

#### 4.2.2.2. Etude de cas: l'estuaire du Changjiang

Le comportement géochimique du Césium dans le Changjiang est illustré par l'expérience de mélange. Toutes les mesures des différentes missions sont très similaires dans la zone estuarienne et les FDC décroissent d'amont en aval de deux unités logarithmiques décimales. Les matières en suspension dans l'estuaire semblent avoir la même réactivité vis-à-vis du césium indépendamment de la saison hydrologique. Les particules en suspension recueillies dans la zone estuarienne sont homogénéisées dans le temps et dans l'espace grâce au long temps de résidence des particules qui est le résultat de l'importance des processus sédimentologiques et du stock de particules qui sont en continuel remuement dans cette zone. C'est la raison essentielle pour laquelle nous commençons notre étude par ce site.

L'homogénéisation des particules dans l'estuaire du Changjiang nous permet de postuler l'hypothèse  $K_{s(\text{Cs})}$ ,  $N_{s(\text{Cs})}$  et  $K_{s(\text{K})}$  constants et indépendants de la saison hydrologique le long de l'estuaire. Nous aboutissons ainsi à un système de 67 équations à deux inconnues. La résolution du problème est faite par la minimisation des écarts quadratiques entre les FDC

---

<sup>1</sup>Les résultats de cette expérience ne sont pas présentés dans ce rapport.

Figure 4.2.a: Validation du modèle d'échange d'ions K<sup>+</sup>/Cs<sup>+</sup> à la surface de particules d'alumine pure.

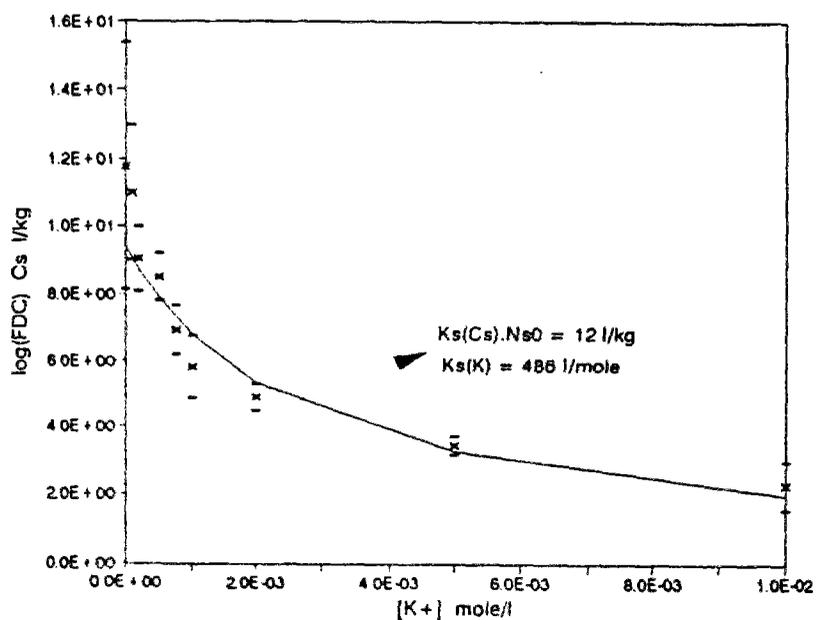
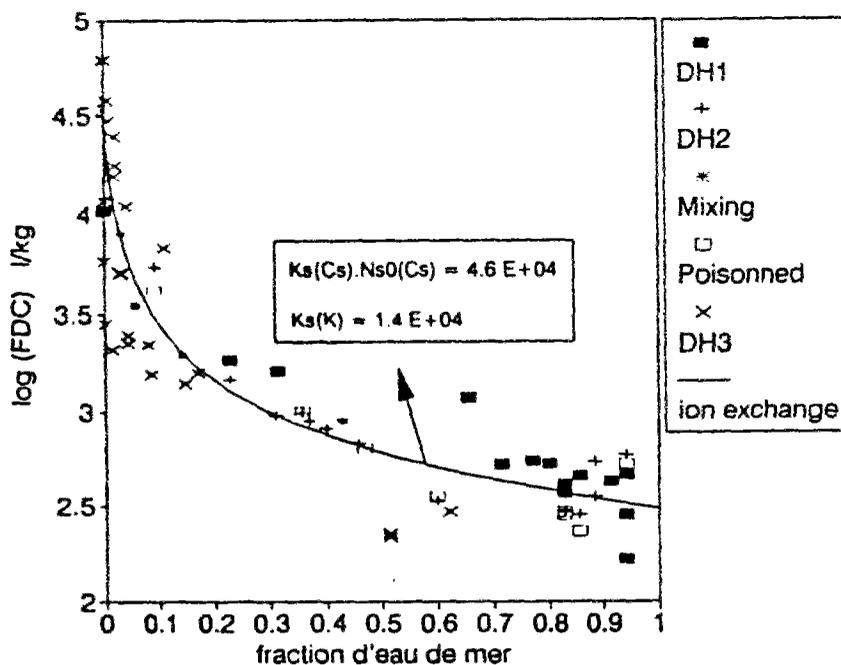


Figure 4.2.b. Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire du Changjiang.



calculés par l'expression (4.21) et ceux mesurés pour les 67 points. Nous utilisons la méthode de Powell (Press et al., 1989), et nous obtenons les paramètres optimaux moyens<sup>1</sup>  $K_{S(Cs)}N_{S(Cs)}=4.6 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  et  $K_{S(K)}=1.4 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1}$ .

Nous calculons les FDC théoriques obtenus par l'équation (4.21), en fonction de la salinité et utilisant les paramètres optimaux estimés ci dessus. Les résultats sont représentés par la figure (4.2 b). L'évolution des FDC expérimentaux du césium dans cet estuaire est convenablement décrite par les résultats du modèle d'échange d'ions avec le potassium. Il en découle que les processus de sorption et de désorption du césium dans cet estuaire sont contrôlés par la concentration de potassium dans la phase dissoute.

Dans la zone amont de rivière, l'estimation du modèle est une valeur moyenne des FDC expérimentaux. Les suspensions ramassées dans cette zone ont des FDC très variables (plus de deux unités d'échelle logarithmique de variabilité) car d'autres processus géochimiques entrent en jeu. D'une part, les particules étant plus ou moins fraîches, elles peuvent avoir des constantes de complexation de surface différentes. D'autre part, le nombre de sites de sorption peut être aussi variable selon la nature et la composition des particules entrant dans l'estuaire. Enfin, l'hypothèse de saturation des sites de surface des particules et colloïdaux par les ions  $K^+$  n'est pas toujours vérifiée, ce qui implique que le modèle n'est pas applicable dans cette zone.

En ce qui concerne l'hypothèse de variation des constantes de complexation de surface, il est connu que le césium et le potassium sont très peu complexés dans le milieu naturel; la sorption de ces cations à la surface des particules est en partie le produit d'une adsorption physique engendrée en partie par les attractions électrostatiques. L'autre partie est due à des réactions de surface spécifiques très peu connues et peut être inexistantes dans le cas de Cs et K. Cependant si ces affinités spécifiques sont importantes, les variations importantes des FDC peuvent être attribuées à des variations des constantes de complexation de surface.

---

<sup>1</sup>X fait référence à une valeur moyenne des variables X.

Concernant la deuxième hypothèse, nous estimons que les variations de la concentration en sites totaux de surface  $N_{s_0}$  doivent être du même ordre de grandeur que les variations de l'ASI (Ammonium saturation index) parce que les processus de sorption mis en jeu pour  $Cs^+$  et  $NH_4^+$  sont similaires. Comme les mesures d'ASI varient au plus d'un facteur 2 (tableau 4.2), nous en déduisons que les variations de  $N_{s_0}$  sont relativement faibles pour expliquer les hautes variations des FDC observées en zone amont de l'estuaire.

Dans le cas de non applicabilité du modèle d'échange d'ions à cause de la non saturation des sites de surface des particules et colloïdaux, la variabilité des FDC de Cs à l'amont peut provenir de la variation de la composition de la phase dissoute. La fraction dissoute de métal peut être contrôlée par sa sorption par les colloïdes naturels dont la concentration et les propriétés de surface peuvent être très variables.

#### 4.2.2.3. Réactivités des particules estuariennes vis-à-vis du césium:

Les considérations énumérées ci-dessus et le comportement régulier du césium observé dans tous les estuaires nous ont permis de généraliser l'hypothèse effectuée pour le modèle appliqué dans le Changjiang pour les autres estuaires. Nous rappelons que cette hypothèse consiste à considérer  $K_{s(Cs)}$ ,  $N_{s_0(Cs)}$  et  $K_{s(K)}$  constants et indépendants de la saison hydrologique le long de l'estuaire. Bien que les particules collectées dans les autres sites ne soient pas homogènes géographiquement et temporellement, cette hypothèse peut être justifiée par le fait que le principal facteur de variation des FDC de ce métal dans les estuaires est la salinité ou en d'autres termes la concentration en ions potassium.

Nous généralisons l'application du modèle d'échange d'ions entre  $Cs^+$  et  $K^+$  pour les sites de sorption de surface des particules. L'estimation des paramètres optimaux est effectuée en calibrant le modèle sur 98, 38 et 10 points de mesures respectivement dans les estuaires du Rhône, de l'Ebre et de la Lena. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

tableau 4.1: Paramètres optimaux du modèle d'échanges d'ions (Cs-K).

Estuaire	$\frac{K_{s(Cs)} \cdot N_{s(O(Cs))}}{l.kg^{-1}}$	$K_{s(K)}$ l.mol <sup>-1</sup>	ASI moyen mol.kg <sup>-1</sup>	$K_{s(Cs)}$ l.mol <sup>-1</sup>	erreur $K_{s(K)}$ %	erreur $K_{s(Cs)}$ %
Changjiang	4.6 10 <sup>4</sup>	1.4 10 <sup>4</sup>	0.35	1.3 10 <sup>5</sup>	59	24
Ebre	2. 10 <sup>4</sup>	1. 10 <sup>4</sup>	0.32	6.2 10 <sup>4</sup>	33	6
Lena	4.5 10 <sup>4</sup>	4. 10 <sup>4</sup>	0.43	1.0 10 <sup>5</sup>	23	20
Rhône	1.6 10 <sup>4</sup>	5. 10 <sup>3</sup>	0.36 <small>(mission Cynl)</small>	4.4 10 <sup>4</sup>	95	43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.8 10 <sup>2</sup>	0.048	2.5 10 <sup>2</sup>	10	8

Les constantes de complexation de surface moyenne du césium ( $K_{s(Cs)}$ ) sont calculées par le rapport entre les valeurs moyennes de  $\frac{K_{s(Cs)} \cdot N_{s(O(Cs))}}{l.kg^{-1}}$  et ASI. Les erreurs sont estimées à partir des tests de sensibilité du modèle aux paramètres. Dans tous les estuaires, les valeurs moyennes de  $K_{s(Cs)}$  sont plus grandes que les valeurs moyennes de  $K_{s(K)}$ . Ce résultat est en accord avec celui de Sholkovitz (1985) qui a montré que les sites de sorption des particules naturelles ont une sélectivité plus élevée pour Cs<sup>+</sup> que pour K<sup>+</sup>. Cependant dans le cas de particules pures d'alumine la constante de surface du potassium est plus grande que celle du césium, mais les deux constantes sont du même ordre de grandeur et nettement inférieures aux constantes obtenues avec des particules naturelles.

Nous définissons les coefficients de sélectivité comme étant le rapport  $K_{s(Cs)}/K_{s(K)}$ . Bruggenwert et Kamphorst (1982) ont donné des valeurs de ce paramètre pour des réactions d'échange d'ions Cs/K à la surface de particules de montmorillonite. Ils ont donné un intervalle de variation de ce paramètre de 10.8 à 18.3. Le rapport  $K_{s(Cs)}/K_{s(K)}$  pour des particules naturelles est de 14.7 dans l'estuaire du Rhône, 9.3 dans l'estuaire du Changjiang, 6.2 dans l'estuaire de l'Ebre et 2.5 dans l'estuaire de la Lena. Les coefficients de sélectivité obtenues dans notre étude pour des particules naturelles sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des particules de montmorillonite par Bruggenwert et Kamphorst.

---

Nous calculons par le modèle les valeurs théoriques de FDC en fonction de la salinité, en utilisant les paramètres optimaux. Les comparaisons des résultats du modèle avec les mesures sont présentées par les figures 4.2 (c, d et e) respectivement pour les estuaires du Rhône, de l'Ebre et de la Lena.

Pour les 4 estuaires, le modèle d'échange d'ions utilisé permet de décrire la décroissance des FDC avec la salinité observée expérimentalement. Dans le Rhône et l'Ebre, les FDC des échantillons collectés dans la zone amont fluviale sont très variables d'une mission à l'autre indiquant que les compositions des particules et de l'eau entrant dans la zone estuarienne sont variables. Comme il s'agit d'estuaires microtidaux à faible temps de résidence des particules et de l'eau, ces variations quasi quotidiennes, bien qu'atténuées, persistent le long de l'estuaire. Ce qui montre que les hypothèses  $K_{s(Cs)}$ ,  $N_{s(\alpha Cs)}$  et  $K_{s(K)}$  constants et indépendants des conditions hydrologiques et saisonnières ne sont pas toujours valides.

Des expériences de sorption de radionucléides sur des particules en suspension du Rhône préalablement lyophilisées ont été effectuées par Garnier et al. (1991). Pour tous les échantillons, ils ont utilisé la même eau de dilution (salinité approximative de 15). Ces auteurs ont montré l'existence d'une corrélation positive linéaire entre les FDC du césium, du cadmium et du zinc avec ASI et HI (Chaleur d'immersion dans l'eau). Dans le cas du césium, cette relation dépend aussi de la mission d'échantillonnage. Il y a donc probablement des variations saisonnières de la composition de la fraction réactive au césium des particules dans le Rhône.

Observons de près l'équation (4.21), les paramètres  $K_{s(K)}$  et  $K_{s(Cs)}$  sont par définition les constantes de complexation de surface apparentes et sont donc directement reliés aux propriétés de surface des particules, le paramètre  $N_{s(\alpha Cs)}$  est le nombre total de sites de surface échangeables pour Cs et K. Il est inconnu mais il est similaire à une capacité d'échange cationique représentée par une mesure d'ASI (Dzombak et Morel, 1990). Les résultats obtenus par Garnier et al. (1991) ont montré que les FDC du césium sont proportionnels à ASI et donc probablement à  $N_{s(\alpha Cs)}$ . En appliquant le modèle d'échange d'ions représenté par l'équation (4.21) aux données de Garnier et al. (1991), pour que les FDC d'échantillons de même salinité

Figure 4.2.c: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire du Rhône.

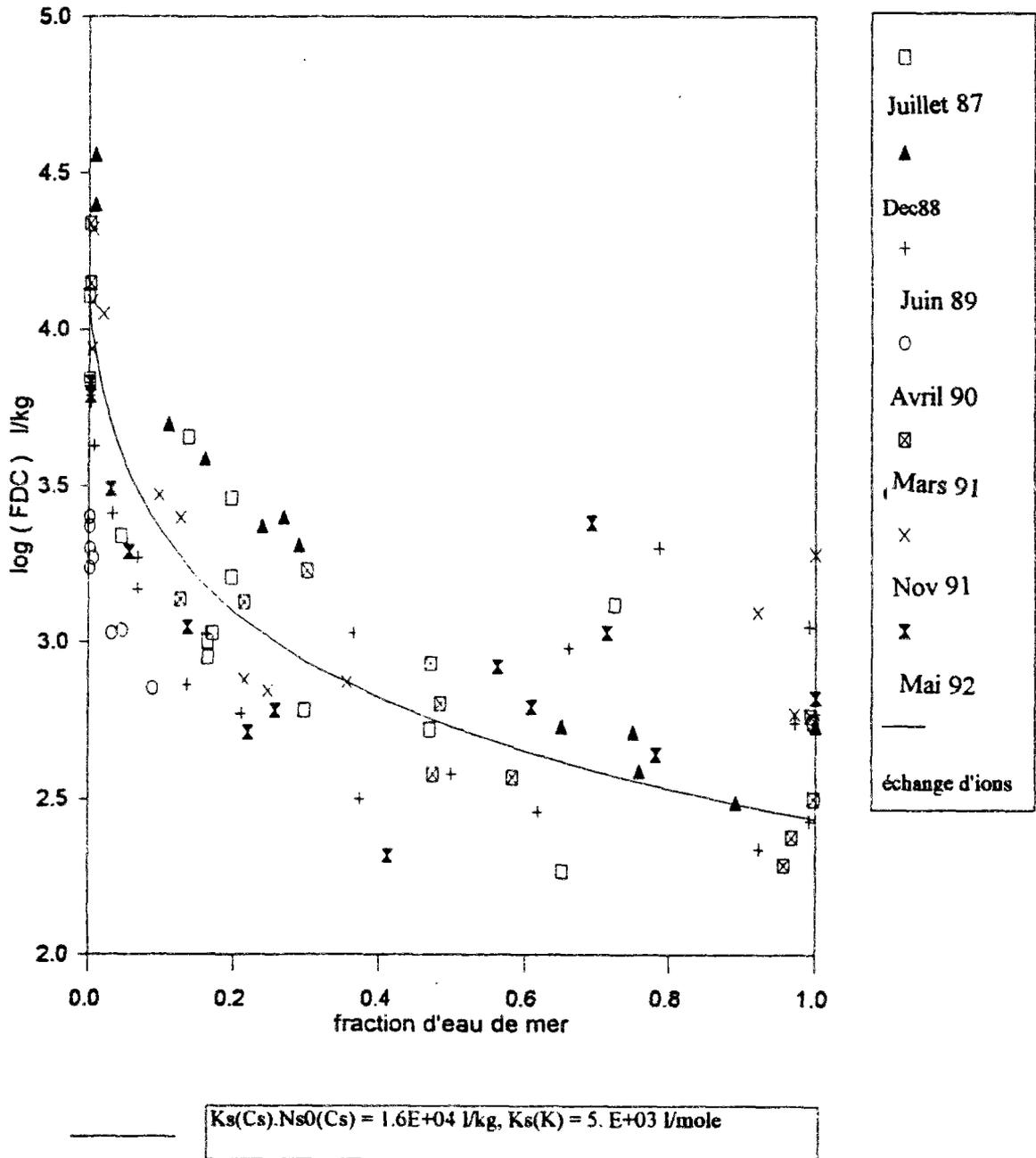


Figure 4.2.d: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire de l'Ebre.

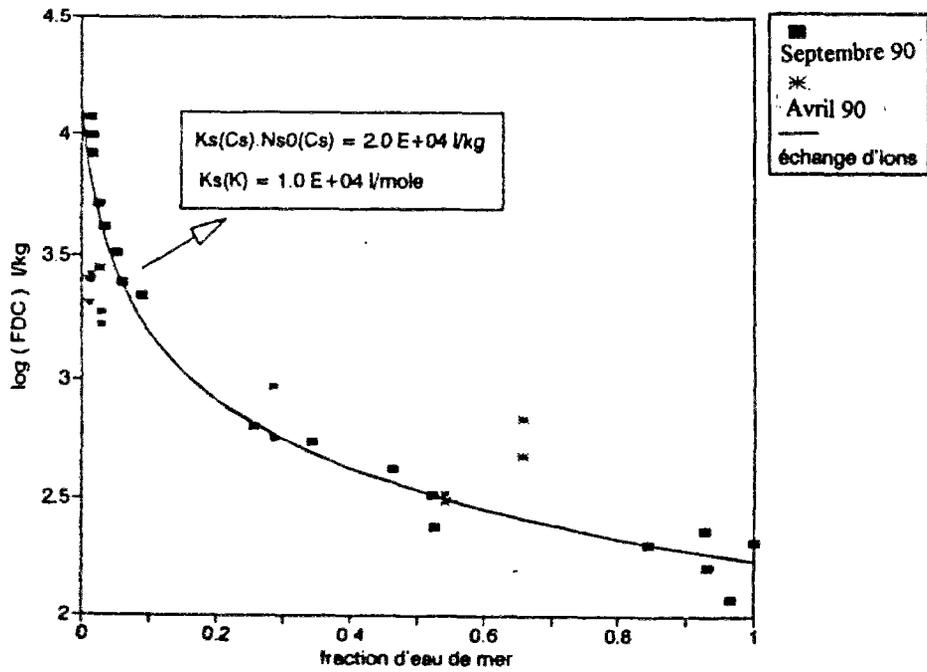
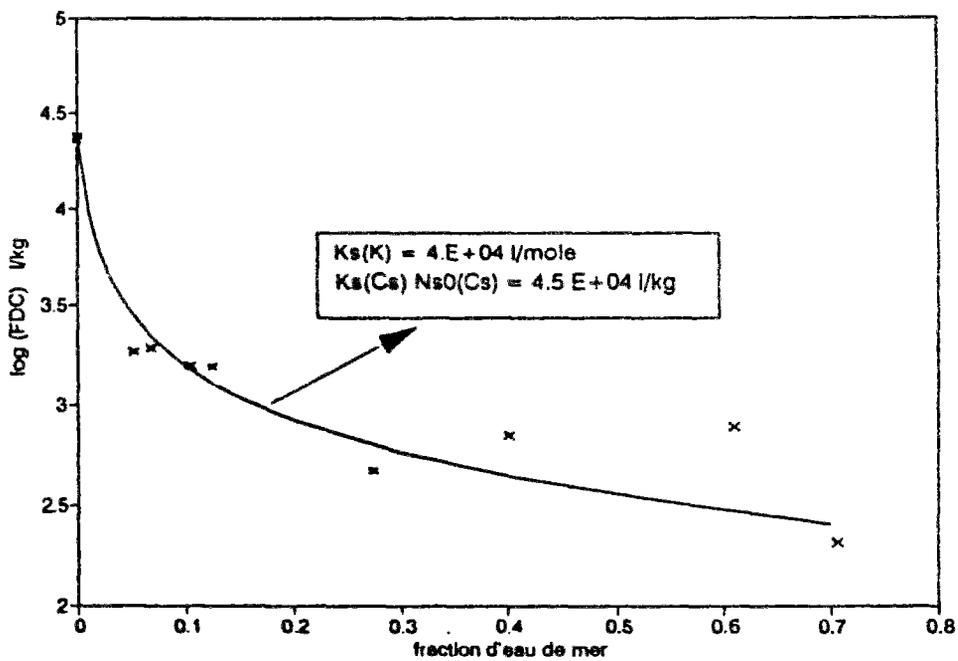


Figure 4.2.e Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K dans l'estuaire de la Lena.



montrent une relation linéaire avec  $N_{s(Cs)}$ , il faut que  $K_{s(Cs)}$  et  $K_{s(K)}$  soient peu variables, bien que les particules utilisées soient différentes. Il faut alors garder à l'esprit le fait que ces expériences ont été effectuées sur des particules lyophilisées, en serait-il de même pour des particules fraîches?

Dans une deuxième approximation, nous adoptons l'hypothèse  $K_{s(Cs)}$  et  $K_{s(K)}$  constantes et  $N_{s(Cs)}$  variable. Nous donnons à  $K_{s(K)}$  la valeur optimale moyenne calculée ci-dessus avec les premières hypothèses dans chaque estuaire. Nous calculons alors le produit  $K_{s(Cs)} \cdot N_{s_0}$  en fonction de la concentration en ions potassium et des valeurs expérimentales de FDC du césium par:

$$K_{s(Cs)} \cdot N_{s_0} = \frac{FDC}{\gamma(Cs)} \cdot [1 + K_{s(K)} \cdot (K^+)] \quad (4.22)$$

Les résultats de  $K_{s(Cs)} \cdot N_{s_0}$  sont donnés ainsi que les valeurs d'ASI pour certains points dans le tableau (4.2). La figure (4.3) montre une représentation de ce paramètre en fonction d'ASI dans les estuaires du Changjiang, du Rhône et de l'Ebre.

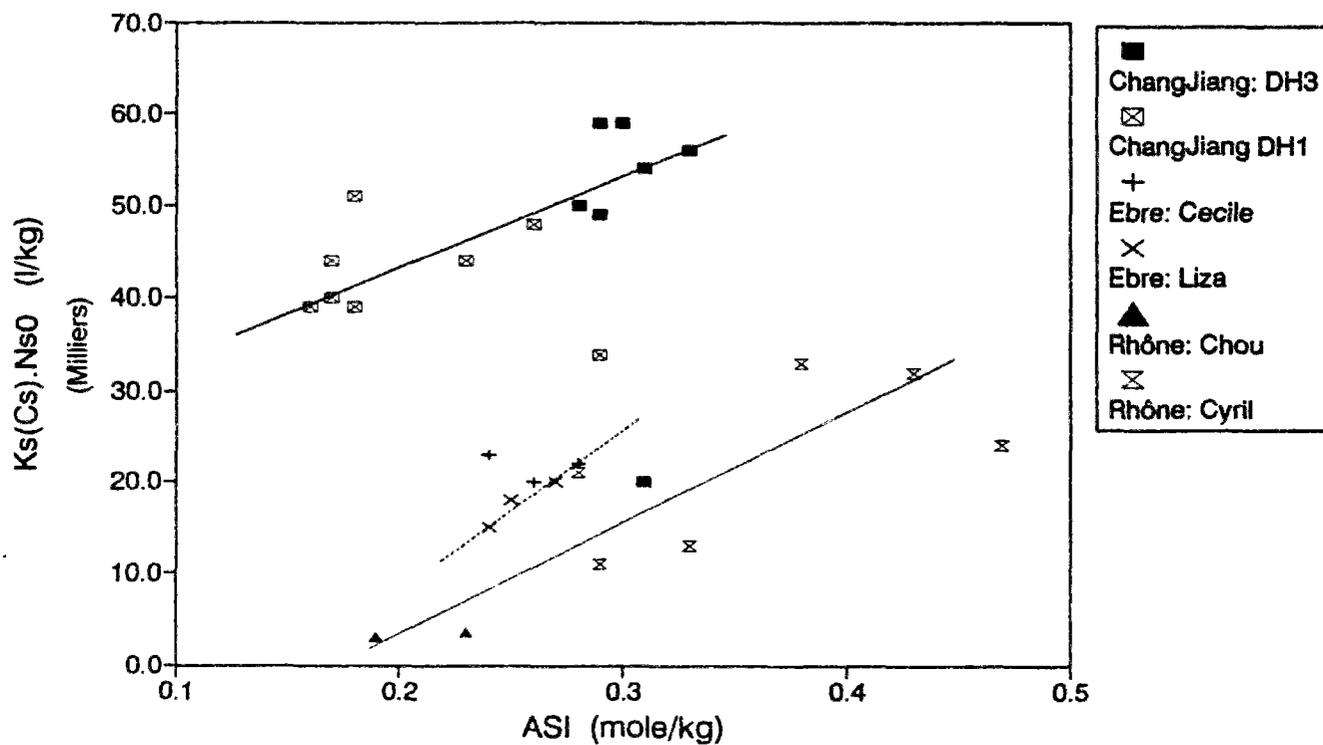
Les paramètres  $K_{s(Cs)} \cdot N_{s_0}$  ainsi calculés montrent une relation positive linéaire avec les mesures d'ASI dans les trois estuaires. Ce résultat permet d'une part de valider le modèle d'échange d'ions utilisé en adoptant les hypothèses de  $K_{s(Cs)}$  et  $K_{s(K)}$  constantes dans chaque estuaire, d'autre part il montre que le deuxième facteur, après la salinité, contrôlant la sorption et désorption du césium à la surface des particules est le nombre de sites de sorption qu'on a quantifié expérimentalement dans ce travail par la capacité d'échange cationique d'ions  $NH_4^+$  (ASI). Par ailleurs, les calculs de  $K_{s(Cs)} \cdot N_{s_0}$  ont aussi montré que les particules collectées dans le Changjiang sont plus réactives vis-à-vis du césium que celles des estuaires du Rhône et de l'Ebre sans que les concentrations en sites de sorption de surface ne soient significativement différentes.

Les valeurs des constantes de complexation de surface de césium estimées dans le tableau (4.1) ne sont pas des valeurs intrinsèques parce que les mesures d'ASI sont effectuées

Tableau 4.2: Propriétés de surface des particules estuariennes du Rhône, du Changjiang et de l'Ebre.

Nom de l'échantillon	Salinité	P.O.C.	ASI	Hi	SSA	Ks(Cs).Ns0(Cs)
		%C	mole/kg	J/g	m <sup>2</sup> /g	l/kg
<b>Estuaire du ChangJiang</b>						
mission: DH3						
CTD053 10m N°4	21.8		0.31	26.5	27.7	2.0E+04
CTD058 2.5m N°15	0.21		0.29	27	25.7	5.9E+04
CTD071 2.5m	0.7		0.28	24.7		5.0E+04
E8804 2.5m	0.33		0.33	27.4	27.7	5.6E+04
E8804 fond	0.009		0.3	25.9	24.4	5.9E+04
E8803 2.5m	0.38		0.31	26.5		5.4E+04
R8803 fond	0.65		0.29	26.2		4.9E+04
mission: DH1						
RDL4 C3PM	32		0.17	19.8	27.9	4.4E+04
RDL7 C4PM	29		0.29	30.8	33	3.4E+04
RDL14 R3B10	8		0.26	24.8		4.8E+04
RDL10 STA19	30		0.23	23.7		4.4E+04
RDL2 C1BM	29		0.17	21.5	18.4	4.0E+04
RDL5 C2BM	25		0.18	18.1	22.2	3.9E+04
RDL6 C2PM	28		0.18	20		5.1E+04
RDL9 STA13	25		0.16	18.6		3.9E+04
<b>Estuaire de l'Ebre</b>						
mission: Cecile						
Ceci 01	0.5	2.8	0.24	33.2	13.7	2.3E+04
Ceci 24	0.5	2.5	0.28	38.9	14.7	2.2E+04
Ceci 32	2.1	3.3	0.26	54	17.5	2.0E+04
mission: Liza						
Liza 01	0.4	3.3	0.24	27	15.4	1.5E+04
Liza 04	9	4.5	0.27	28.8	15	2.0E+04
Liza 10	0.96	3.6	0.25	24.8	12.9	1.8E+04
<b>Estuaire du Rhône</b>						
mission: Chou						
Chou 01	0.12		0.23		7	3.5E+03
Chou 02	0.12		0.19		7.7	3.0E+03
mission: Cyril						
Cyr03 GV	22.2	4.1	0.33	21.2	9.74	1.3E+04
Cyr04 GV	18	2.6	0.47	16.4	9.15	2.4E+04
Cyr05 GV	36.5	3.6	0.29	20.8	10	1.1E+04
Cyr06 GV	37.9	3.2	0.38	16.8		3.3E+04
Cyr07 GV	11.5	3.6	0.43	27.4	10.7	3.2E+04
Cyr08	0.098		0.28	26.8	14.9	2.1E+04

Figure 4.3: Evolution de la réactivité des particules estuariennes vis-à-vis de Cs en fonction de ASI

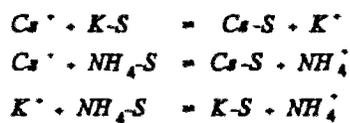


sur des particules lyophilisées, alors que les expériences de FDC sont faites sur des particules fraîches en solution. Cependant Dzombak et Morel (1990) ont mentionné que les mesures de CEC obtenues par des méthodes à sec ou humides ne sont pas très variables. L'ordre de grandeur des constantes  $K_{S(Cs)}$  peut donc être retenu.

Par ailleurs, pour les échantillons de salinité nulle, le modèle d'échange d'ions n'est pas applicable car l'hypothèse de saturation des sites de surface des particules et des colloïdes n'est pas vérifiée. Une estimation directe de la fraction de métal lié aux colloïdes s'impose pour la détermination des coefficients de distribution du césium entre les particules et la solution dans cette zone

#### 4.2.2.4. Conditions anoxiques: modèle d'échange multi-cations

La sorption du césium à la surface des particules en suspension est indirectement influencée par les conditions anoxiques. De tels milieux sont en effet caractérisés par de hautes concentrations en ions ammoniums. Sholkovitz (1985) a montré que les ions  $NH_4^+$  sont responsables de la désorption du césium à partir de sédiments anoxiques de lacs. Il s'agit alors de considérer le système:



Dans ce cas nous aboutissons à une expression des FDC en fonction des activités de  $(NH_4^+)$  et  $(K^+)$ :

$$FDC = Y_{(Cs)} \cdot \frac{K_{S(Cs)} \cdot N_{S_0(Cs)}}{1 + K_{S(K)} \cdot (K^+) + K_{S(NH_4)} \cdot (NH_4^+)} \quad (4.23)$$

Ce modèle est utilisé dans le cas de l'estuaire de l'Escaut où les concentrations en ions ammoniums sont relativement importantes. Dans ce cas aussi nous supposons aussi que  $K_{S(Cs)}$ ,  $N_{S_0}$ ,  $K_{S(K)}$  et  $K_{S(NH_4)}$  sont peu variables. Nous estimons le triplet de valeurs de ces

constantes qui donne des FDC théoriques les plus proches des FDC expérimentaux. La meilleure approximation est obtenue pour  $K_{S(Cs)} \cdot N_{S_0(Cs)} = 7.5 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une précision de 16%),  $K_{S(K)} = 3.0 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1}$  (avec une précision de 32%) et  $K_{S(NH_4)} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1}$  (avec une précision de 254%). Nous calculons les FDC théoriques à l'aide de l'équation (4.28), en fonction de la salinité, de l'activité de l'ion ammonium et des paramètres estimés ci-dessus. Les résultats du modèle d'échange multi-cations ainsi défini décrivent correctement l'évolution des FDC du césium dans l'estuaire (figure 4.4). Une meilleure validation du modèle est impossible car nous ne disposons pas de suffisamment de points de mesures. Notons bien alors que la constante de complexation de surface de l'ion ammonium est plus élevée que celle de l'ion potassium indiquant que les particules en suspension de l'Escaut sont plus réactives avec les ions  $NH_4^+$  que les ions  $K^+$ . Si on considère que  $ASI = 0.35 \text{ mol.kg}^{-1}$ , on aura  $K_{S(Cs)} = 2.14 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$ , qui est aussi plus grand que les constantes de  $NH_4$  et  $K$ , le rapport des constantes est respectivement de 2.1 à 7. Ces rapports sont inférieurs aux taux de sélectivité des réactions de substitution de  $K$  ou  $NH_4$  par  $Cs$  à la surface de particules de montmorillonite qui varient de 10.8 à 18.3 pour  $K$  et de 10 à 25 pour  $NH_4$ . Cependant des résultats contradictoires (pour la paire  $NH_4/Cs$ ) ont été obtenus par Evans et al (1983) sur des sédiments de lac où ils ont montré que la sélectivité des sites de sorption des particules aux ions en solution décroît selon  $NH_4^+ > H^+ > Cs^+ > K^+ > Ca^{2+} > Na^+ = Mg^{2+}$ .

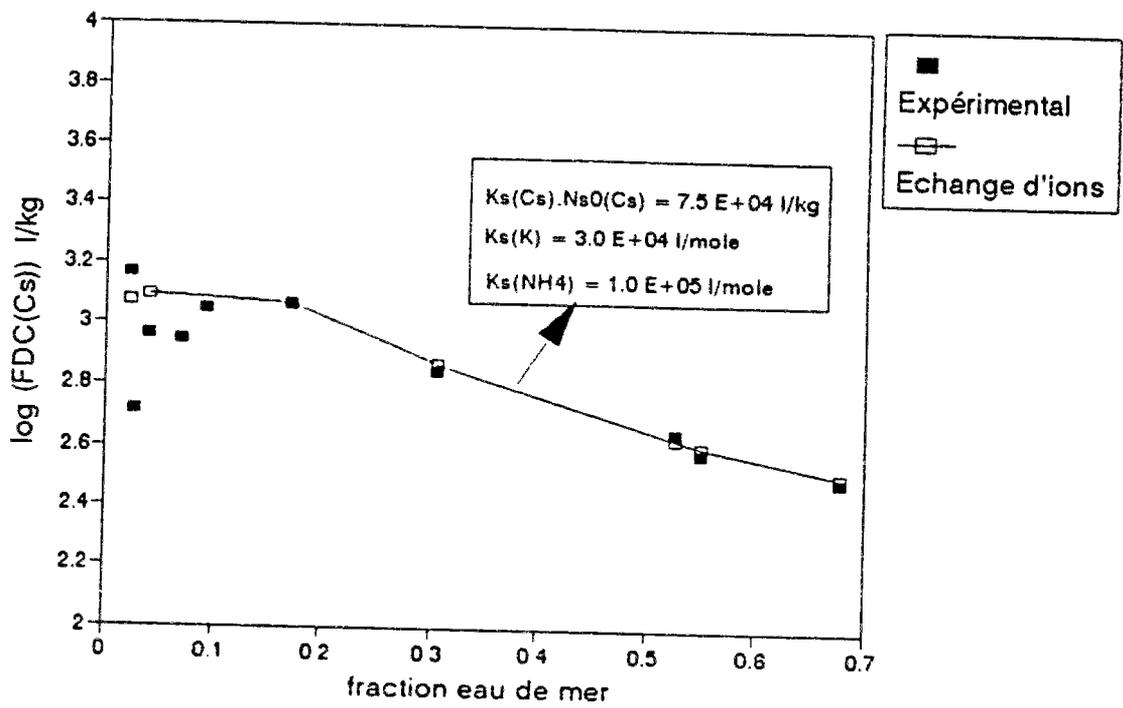
Dans l'estuaire de l'Ebre les zones d'eau anoxiques sont situées à des salinités  $> 15$ , les effets des ions ammonium sont masqués par ceux des ions potassium, parce que la concentration de ces derniers est plus importante.

#### 4.2.2.5. Conclusion

L'adsorption de  $Cs^+$  à la surface des particules solides est contrôlée par les mécanismes d'échange d'ions, principalement  $K^+$  lors du mélange estuarien et en moindres proportions  $NH_4^+$  dans les milieux anoxiques

La réactivité des particules en suspension vis-à-vis du césium montre une relation

Figure 4.4: Modélisation de l'évolution des FDC de Cs avec la fraction d'eau de mer par l'échange d'ions avec K et NH<sub>4</sub> dans l'estuaire de l'Escaut.



positive avec la capacité d'échange cationique de l'ion ammonium indiquant que les mécanismes de sorption du césium sont semblables à un échange de cations et validant le modèle d'adsorption compétitive utilisé dans le cas de ce métal.

Les constantes de complexation de surface moyennes du césium obtenues par le modèle varient entre  $4.4 \cdot 10^4$  et  $1.3 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1}$  dans les différents estuaires, et sont supérieures aux constantes de complexation de surface du potassium qui varient entre  $5 \cdot 10^3$  et  $4 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1}$ .

#### 4.2.3. Importances relatives des processus de complexation et d'échange d'ions dans la distribution de Cd, Zn, Co et Mn entre l'eau et les suspensions

Nous avons effectué une expérience de mélange d'eau douce (Rhône) et d'eau salée (Méditerranée) traitées comme suit. Les échantillons d'eau naturelle sont filtrés plusieurs fois à travers des filtres GF/F 0.7  $\mu\text{m}$ , et empoisonnés par ajout de  $\text{NaN}_3$  à  $10^{-3} \text{ M}$ . L'eau filtrée est ensuite exposée à un rayonnement ultraviolet pendant 8 heures afin de minéraliser la matière organique dissoute. Nous effectuons différents mélanges à salinités variables de l'eau provenant des deux échantillons. Nous plongeons des particules d'alumine pure dans les différentes solutions et nous procédons aux expériences de marquage classiques.

Les mesures de FDC relatives à ces expériences sont présentées dans le tableau A4.1 en annexe et par la figure A4.2 en annexe. Les FDC de tous les métaux baissent avec la salinité.

Nous supposons que l'effet des colloïdes naturels et ligands organiques dissous est négligeable car l'eau utilisée dans ces expériences ne contient pas de matière organique. L'équation (4.10) donne dans ce cas

$$FDC(M) = \frac{K_s(\omega) N_s(\omega)}{K'(M)} \quad (4.24)$$

Les particules étant identiques, la décroissance des FDC est engendrée par l'effet des ions majeurs d'eau de mer. Cette variation est due à: i) la complexation des métaux par les anions, notamment  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , qui agit sur  $K'(M)$ ; ii) la compétition avec les cations majeurs pour les sites de surface des particules, qui agit sur  $K_s.N_s$ .

La réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux est calculée en fonction du pouvoir complexant des anions majeurs et des FDC mesurés, par:

$$K_s(N_s).N_s(M) = FDC(M) \cdot K'(M) \quad (4.25)$$

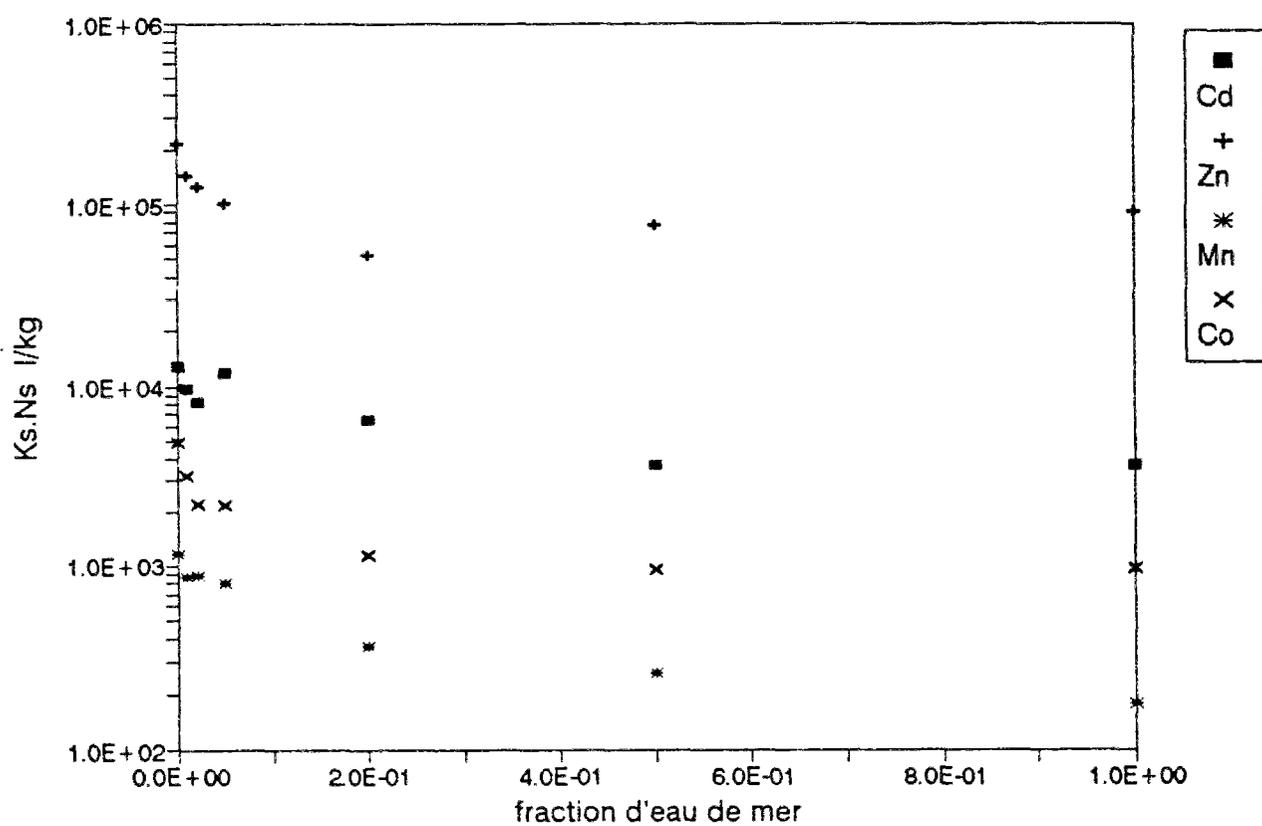
Nous représentons les variations de  $K_s(N_s).N_s(M)$  en fonction de la fraction d'eau de mer par la figure 4.4. Pour tous les métaux ce paramètre décroît avec la salinité. L'effet de la complexation des métaux par les anions majeurs ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) étant retranché, les variations de  $K_s(N_s).N_s(M)$  avec la salinité sont dues à la compétition des cations majeurs d'eau de mer pour les sites de surface des particules. Les métaux sont classés par ordre décroissant de l'effet de la compétition des cations majeurs sur  $K_s(N_s).N_s(M)$ ,  $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn}$ .

La décroissance des FDC avec la salinité est donc due d'une part à la complexation des métaux par les anions majeurs et d'autre part à la compétition des cations majeurs avec les métaux au niveau des sites de surface de sorption. Pour quantifier l'importance relative de chaque processus, nous supposons pour chaque métal que  $K_s(N_s).N_s(M)$  est constant, et est égal à la valeur de salinité nulle (eau du Rhône). Nous calculons des valeurs théoriques de FDC en tenant compte uniquement de la complexation par les anions majeurs:

$$FDC_{\text{comp}}(M) = \frac{[K_s(N_s).N_s(M)]_0}{k'(M)} \quad (4.26)$$

L'importance relative de la complexation des métaux par les anions majeurs dans les mécanismes de transfert des métaux entre la phase particulaire et la phase dissoute est calculée par le rapport entre la variation de  $FDC_{\text{comp}}$  et la variation de  $FDC_{\text{mes}}$  entre l'eau du Rhône (sans colloïdes organiques) et l'eau de mer. Ce rapport vaut 99% pour Cd, 78.6% pour Zn, 58.2% pour Co et 50.1% pour Mn.

Figure 4.5: Variation de la réactivité de surface des particules d'alumine vis-à-vis des métaux lors de l'expérience de mélange d'eau douce et d'eau salée passées aux UV.



Ces résultats montrent que l'effet de la compétition des cations majeurs (notamment  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ )<sup>1</sup> pour la sorption à la surface des particules solides est faible par rapport à l'effet de la complexation par  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le cas du cadmium et du zinc. Pour Mn et Co, les deux processus sont importants.

#### 4.2.4. Comportements biogéochimiques du cadmium et du zinc dans les estuaires

Dans la plupart des estuaires étudiés, l'évolution des FDC du cadmium avec la salinité est assez régulière, et présente une nette tendance de décroissance de plus d'une unité logarithmique d'amont en aval. La désorption de la fraction labile de cadmium lors du mélange estuarien a été attribuée par plusieurs auteurs à la formation de chlorures et de sulfates de cadmium hautement solubles et très stables (Commans et al., 1988; Turner et al., 1992, 1993).

Cependant, les FDC du zinc montrent souvent des fluctuations accompagnées d'une légère tendance de diminution globale en fonction de la salinité, ce qui montre que ce dernier paramètre n'a pas une grande influence sur les processus d'échange du zinc entre l'eau et les suspensions.

Dans le but d'évaluer l'effet des anions d'eau de mer  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur les FDC du cadmium et du zinc et afin d'isoler cet effet et d'accéder à des paramètres plus significatifs, nous utilisons le modèle de spéciation développé dans la section (4.1.2) en adoptant les valeurs de  $K'$  calculées dans la section (4.2.1). L'équation (4.10) est réécrite pour chaque métal:

$$FDC = \frac{Ks_{(M)} \cdot Ns_{(M)}}{K'_{(M)} + Kl_{(M)} \cdot L(M)} \quad (4.27)$$

Regardons de près l'expression (4.27), supposons dans un premier cas que le terme  $Kl \cdot L$  est négligeable devant  $K'$ , ce qui signifie que pour des particules de propriétés de surface

<sup>1</sup>Dans la section 4.2.2.1 nous avons montré que les ions sodium et potassium n'ont pas d'effet sur les FDC de Cd, Zn, Mn et Co.

proches, les variations des FDC du cadmium sont entièrement contrôlées par les anions majeurs  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Comme les valeurs de  $K'$  du cadmium (Zinc) varient par exemple dans le Rhône de 2.2 (2.4) en eau douce à 164 (7.0) en eau de mer, les valeurs de FDC théoriques obtenus montrent une décroissance d'un facteur 74 (3) entre les valeurs extrêmes de salinité. De tels résultats sont très semblables aux résultats expérimentaux obtenus dans l'estuaire du Changjiang et pour certaines missions seulement dans l'estuaire du Rhône. Des résultats similaires ont été aussi obtenus par Commans et al. (1988) pour la sorption et désorption du cadmium sur des particules collectées dans l'estuaire du Rhin.

Dans un second cas, supposons que  $K'$  est négligeable devant  $K_{1L}$ . Pour des particules de propriétés de surface proches, les variations de salinité n'auront aucun effet sur les FDC et les échanges solide/liquide sont dans ce cas contrôlés par les colloïdes naturels et autres ligands dissous.

Dans ce qui suivra, on appliquera le modèle défini aux données expérimentales de FDC du cadmium obtenues dans les différents estuaires, pour estimer dans chaque cas l'importance relative des différents processus.

#### **4.2.4.1. Mise en évidence de l'effet des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide du cadmium et du Zinc dans les estuaires**

Dans cette section, nous adoptons deux principales hypothèses: la première est que les propriétés de surface des particules sont peu variables dans les estuaires; la seconde est que l'effet des colloïdes et des ligands organiques est négligeable dans les processus d'échanges solide/liquide.

Dans ce cas, les variations des FDC des deux métaux seront uniquement attribuées aux variations des concentrations en ligands inorganiques dissous et donc de la salinité. Soit.

$$FDC(M) = \frac{K_s \cdot Ns_{(M)}}{K'_{(M)}} \quad (4.28)$$

La première hypothèse peut être vraie dans certains estuaires à long temps de résidence tel que le Changjiang où les propriétés des particules recueillies dans la zone estuarienne sont assez homogènes indépendamment de la salinité. Elle correspond aussi à l'expérience de mélange d'eau et de suspensions fluviales avec de l'eau salée ne contenant pas de particules. Cette hypothèse peut être aussi valable dans le cas d'estuaire à court temps de résidence et à faible productivité biologique, où les particules provenant du fleuve ne subissent pas de grande détérioration lors de leur passage dans la zone estuarienne et gardent donc les mêmes propriétés. Ce cas de figure pourrait peut-être avoir lieu dans l'estuaire du Rhône en hiver.

Quant à la deuxième condition, elle est plus difficile à réaliser, aussi bien pour le cadmium que pour le zinc qui ont de grandes affinités pour les ligands organiques. De tels ligands peuvent être présents seulement à très faibles doses (Van den Berg et al., 1986; Bruland, 1989, 1992), mais avoir une très grande importance. Il a été également prouvé que les colloïdes naturels sont très réactifs vis-à-vis des métaux (Morel et Gswend, 1987; Martin et al., 1993; Stumm, 1993)

Le modèle ainsi défini, a un seul paramètre inconnu qui est  $K_s \cdot Ns_{(M)}$ . La validation du modèle par les mesures expérimentales de FDC revient à estimer pour chaque lot de points le paramètre optimal qui permet d'avoir des valeurs théoriques de FDC très proches des valeurs expérimentales. Le problème revient alors à déterminer le paramètre moyen  $K_s \cdot Ns_{(M)}$  qui est représentatif de la réactivité moyenne des particules en suspension vis-à-vis du métal étudié. La minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est obtenue par la méthode de Powell (Press et al., 1989).

#### **Etude de cas : l'estuaire du Changjiang.**

Nous commençons notre validation par l'estuaire du Changjiang pour trois principales raisons: i) La première dérive du fait que les FDC de Cd et Zn montrent des évolutions

beaucoup plus régulières que dans les autres estuaires. ii) La seconde est qu'il y a de très fortes chances pour que les propriétés de surface des particules soient peu variables dans cet estuaire. Cette deuxième hypothèse est effectuée grâce au long temps de résidence des particules dans la zone estuarienne et de la faible teneur en POC mesuré. D'autre part, des résultats remarquables ont été obtenus avec le modèle d'échange d'ions pour Cs en l'adoptant. iii) La troisième raison est la faible teneur en matière organique dissoute dans cet estuaire ce qui pourrait donner une justification à l'hypothèse  $K_{1.L}$  négligeable devant  $k'$ .

La minimisation des écarts quadratiques entre les FDC mesurés et les FDC calculés est faite dans le cas de Cd sur l'ensemble des points des trois missions, le paramètre optimal est  $K_{s.Ns_{(Cd)}}=1.8 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une précision de 30%). Dans le cas du zinc, les mesures peuvent être séparées en deux lots: le premier correspond aux points de la mission hivernale DH1 (janvier 1986) qui montre des FDC nettement plus bas que ceux des deux autres missions, le second s'étend sur le reste des échantillons c.a.d. les missions d'été et d'automne DH2 (juin 1986) et DH3 (septembre 1988). Dans le cas de DH1, le paramètre optimal est  $K_{s.Ns_{(Zn)}}=1.5 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une précision de 59%). Pour DH2 et DH3 le paramètre optimal est  $K_{s.Ns_{(Zn)}}=4 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une précision de 78%).

Nous utilisons les paramètres optimaux estimés ci-dessus pour calculer des valeurs théoriques de FDC en fonction de la salinité par le modèle de spéciation pour les deux métaux. Une comparaison des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux est représentée par les graphiques (4.6). Le modèle de spéciation définit avec les hypothèses  $K_{1.L}$  négligeable devant  $K'$ , et  $K_{s.Ns}$  constant donne une bonne approximation de l'évolution des FDC des deux métaux dans l'estuaire. Donc la complexation des métaux par les ligands inorganiques d'eau de mer peut expliquer les variations des FDC du Cd et du Zn dans l'estuaire du Changjiang. Cependant, les hypothèses adoptées ne sont pas sûrement valables en zone fluviale, spécialement pour la mission DH3, où les particules et l'eau collectées ont probablement des caractéristiques très variables dans le temps et dans l'espace. De même, à l'aval en mer ouverte, les variations des FDC sont importantes, indiquant l'existence d'autres processus ayant un effet sur la réactivité des particules en suspension et peut-être sur la phase dissoute.

Figure 4.6.a: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Changjiang.

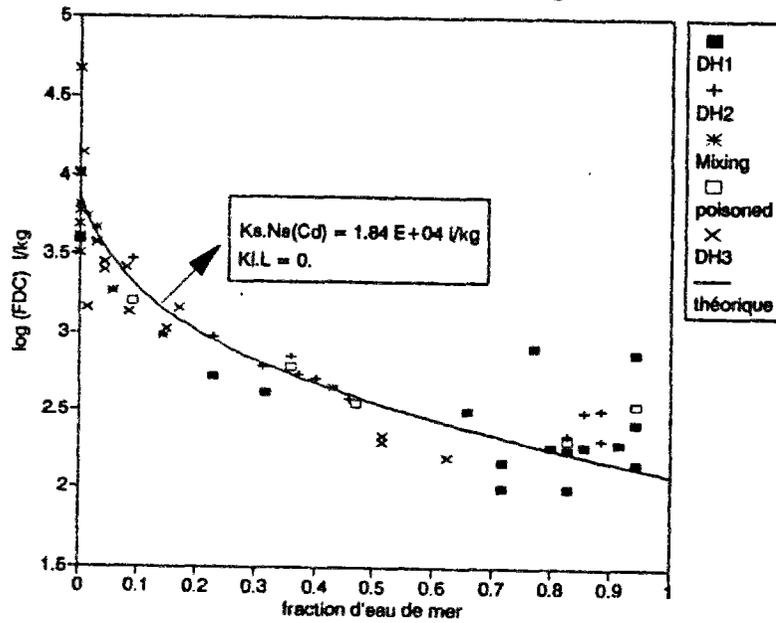
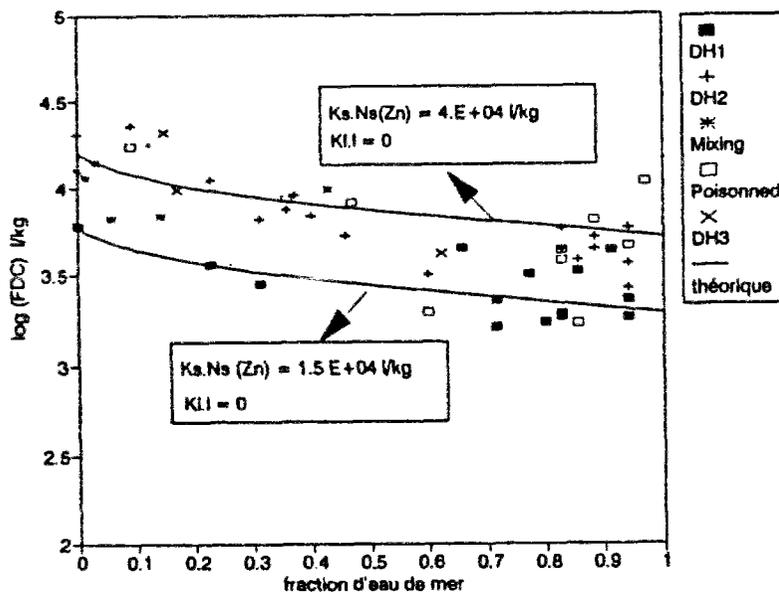


Figure 4.6.b: Effets des chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Changjiang.



En dépit des bons résultats obtenus, l'hypothèse  $K_{l,L}$  négligeable par rapport à  $K'$  n'a aucune réalité expérimentale et reste le point faible de ce modèle. D'autant plus que les études de Bruland (1989, 1992) ont montré que plus de 98% du Zn et 67% du Cd dissous sont complexés par des ligands organiques forts dans le Pacifique nord. Dans un deuxième cas et pour tester les limites de cette hypothèse, nous supposons que  $K_{l,L}$  n'est pas négligeable devant  $K'$ . Nous définissons  $K_{l,L}$  comme étant le pouvoir complexant global des espèces dissoutes (colloïdes, ligands inorganiques dissous et ligands organiques dissous). Notons bien que  $L_t$  inclut  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ . Nous supposons en plus que le transport des espèces dissoutes colloïdales et organiques est identique à celui de l'eau dans l'estuaire. Cette dernière hypothèse est validée pour Cd par la similarité entre l'expérience de mélange avec les données réelles. Ce qui veut dire que pour une fraction d'eau de mer donnée  $S$ , le volume  $V$  (ml) d'eau collecté est le résultat du mélange de  $(S.V)$  (ml) d'eau de mer, contenant  $L_s$  mol.l<sup>-1</sup> de ligands de constante de complexation  $K_{r,L_s}$  et  $((1-S).V)$  (ml) d'eau de rivière, contenant  $L_r$  mol.l<sup>-1</sup> de ligands de constante de complexation globale  $K_{l,L}$ . Le pouvoir complexant global de la phase dissoute peut être exprimé par:

$$K_{l,L} \cdot L_t = S \cdot K_{r,L_s} + (1 - S) \cdot K_{l,L_r} \quad (4.29)$$

Le modèle de spéciation a alors trois paramètres de calage constants pour tous les points:  $K_s.N_s$  qui est représentatif de la réactivité des particules,  $K_{l,L_s}$  et  $K_{l,L_r}$  qui sont respectivement le pouvoir complexant de la phase dissoute en zone fluviale et en mer, soit:

$$FDC = \frac{K_s N_s}{S \cdot K_{r,L_s} + (1 - S) \cdot K_{l,L_r}} \quad (4.30)$$

Nous définissons  $Q$  comme étant le rapport des pouvoirs complexant de l'eau de mer et de l'eau de rivière, et  $R$  comme le rapport entre la réactivité des particules solides et le pouvoir complexant de la phase dissoute en zone fluviale.

$$Q = \frac{Kl_r L_s}{Kl_r L_r} \quad (4.31)$$

$$R = \frac{K_s N_s}{Kl_r L_r} \quad (4.32)$$

L'équation (4.30) donne alors:

$$FDC = \frac{R}{1 + S \cdot (Q - 1)} \quad (4.33)$$

Nous calibrons le modèle sur les FDC expérimentaux et nous déterminons les paramètres optimaux Q et R qui minimisent la somme des écarts quadratiques entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Dans le cas du Cd, le paramètre sans dimension optimal Q vaut 65. Dans le cas du Zn, il ne vaut que 3. Supposons que l'augmentation du pouvoir complexant global de la phase dissoute d'amont en aval n'est pas due aux chlorures et aux sulfates. Deux cas se présentent:

- i) L'augmentation de  $Kl_r L_r$  avec la salinité est engendrée par l'adsorption des métaux à la surface des colloïdes minéraux. Cette hypothèse est probablement à écarter parce qu'elle contraste avec les résultats bien connus montrant que la concentration des colloïdes est proportionnelle à la concentration en MES (Gschwend et Wu 1986). Etant donnée que la concentration en MES décroît avec la salinité, la concentration en colloïdes inorganiques devrait être plus élevée en eau de rivière qu'en eau de mer.
- ii) L'augmentation du pouvoir complexant de la phase dissoute est engendrée par les ligands organiques dissous. Cette deuxième hypothèse aussi n'est pas justifiée à cause du contraste des résultats obtenus pour Zn et Cd. Les résultats de l'optimisation sur Q montreraient que le pouvoir complexant des ligands organiques marins pour le cadmium est 64 fois plus élevé que celui des ligands organiques fluviaux. Cependant ces ligands organiques marins sont seulement trois fois plus réactifs vis-à-vis de Zn que les ligands organiques fluviaux. Price et Morel (1990), Bruland (1992, 1989) et Bruland et al. (1991), ont montré que le zinc est beaucoup plus complexé que le cadmium par les ligands organiques spécialement marins. Par conséquent,

---

si l'on suppose que l'augmentation de  $K_{L,L}$  du cadmium en fonction de la salinité est le résultat de l'existence de ligands organiques puissants en eau de mer, l'augmentation du paramètre du zinc serait encore plus prononcée et non l'inverse. Cette deuxième hypothèse est donc également non valable. Nous concluons alors que la désorption de Zn et Cd avec la salinité observée dans l'estuaire du Changjiang ne peut être que le résultat de la complexation de ces deux métaux en solution par les ions chlorures et sulfates.

L'estuaire du Changjiang est donc un estuaire type où le principal processus gérant les mécanismes d'échanges solide/liquide du cadmium et en moindres proportions du zinc est le mélange physique des masses d'eau mesuré par la salinité. Toutefois, en zone amont fluviale et en mer ouverte, d'autres processus importants entrent en jeu. Il existe aussi une variabilité saisonnière notable dans le cas du zinc qui pourrait être attribuée à l'activité biologique.

#### **Estuaire de l'Escaut:**

Une seule mission d'échantillonnage a été effectuée dans l'estuaire de l'Escaut. Lors de cette mission les FDC de Cd montrent une décroissance régulière avec la salinité. Cependant nous n'avons pas suffisamment de points pour le Zn dans cet estuaire, car les limites de détection ont été atteintes pour ce radionucléide lors du comptage des échantillons.

Les particules solides dans l'Escaut ont aussi un long temps de séjour et sont sujets à d'importants processus de mélange dans la zone estuarienne. L'hypothèse  $K_s.N_s$  constante appliquée dans le cas du Changjiang peut alors être valable également dans ce cas. Cependant, l'Escaut est caractérisé par de grands flux de matières organiques dissoutes et des particules, dont la dégradation engendre la présence de zones anoxiques. Ce qui rend la deuxième hypothèse  $K_{L,L}$  négligeable devant  $K'$  faible et peut-être non valide.

Nous appliquons le modèle défini par l'équation (4.28), en supposant que  $K_s.N_{s(Cd)}$  est

constant dans l'estuaire. Nous calibrons graphiquement<sup>1</sup> le paramètre moyen  $K_s.Ns_{(Cd)}$  qui donne une meilleure approximation des FDC expérimentaux. Nous adoptons  $K_s.Ns_{(Cd)} = 1.3 \cdot 10^5$  l/kg, et nous calculons les FDC théoriques en fonction de la salinité (figure 4.7.a). Les résultats du modèles sont très proches des résultats expérimentaux excepté pour trois points. Il faut également noter que les FDC du césium de ces trois points sont faibles par rapport au reste (tableau A3.4 en annexe).

Pour appréhender ce problème, nous supposons maintenant que  $K_s.Ns_{(Cd)}$  est variable, mais que  $K_1.L$  est toujours négligeable devant  $K'$ . A partir de l'équation (4.27), nous calculons la réactivité des particules solides vis-à-vis du cadmium en fonction des FDC mesurés par:

$$K_s.Ns_{(Cd)} = K'_{(Cd)} \cdot FDC(Cd) \quad (4.34)$$

Nous traçons l'évolution de ce paramètre en fonction des différents paramètres physico-chimiques classiques (figure 4.7.b). Les trois points mentionné ci-dessus ne montrent aucune particularité. Ce qui indique que cette variabilité pourrait être due à l'intervention d'autres processus, notamment la complexation par les colloïdes et les ligands organiques dissous.

### Estuaire du Rhône:

Plusieurs missions d'échantillonnage ont été effectuées dans l'estuaire du Rhône. Ces missions ont eu lieu dans des conditions hydrologiques et biologiques différentes. Les évolutions des FDC du Cd et du Zn sont très différentes d'une campagne à une autre. Une seule mission (Dec88) a montré une décroissance des FDC du Cd comparable aux résultats calculés tenant compte uniquement de l'effet de  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  et pour des particules de même réactivité. Cependant, les FDC du Zn décroissent dramatiquement avec la salinité d'approximativement une échelle logarithmique lors de cette mission, montrant que l'effet des ions chlorures et sulfates n'est pas l'unique facteur important dans l'évolution des coefficients d'échange de ce métal entre les phases dissoute et particulaire. Notons bien que la mission Dec88 correspond

<sup>1</sup>) Il a été impossible d'utiliser une méthode numérique parce que nous n'avons pas suffisamment de points de mesure.

à une mission d'hiver en période de crue et de faible activité biologique. Ces conditions favorisent la validité des hypothèses adoptées précédemment pour les deux autres estuaires, soit  $K_s.N_s$  constant et  $K_l.L$  négligeable devant  $K'$ . Nous appliquons le modèle défini par l'équation (4.28) pour les mesures de la mission Dec88. Nous estimons les paramètres moyens  $K_s.N_s_{(Cd)}$

Figure 4.7.a: Effets des Chlorures et des sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire de l'Escaut.

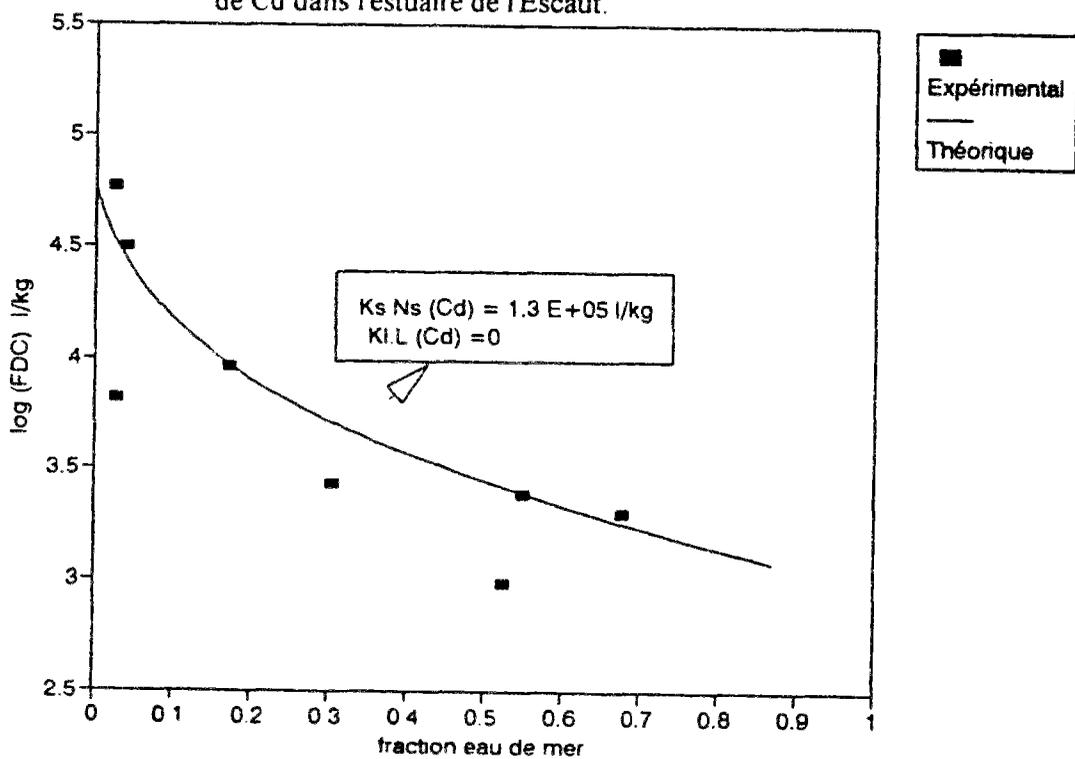
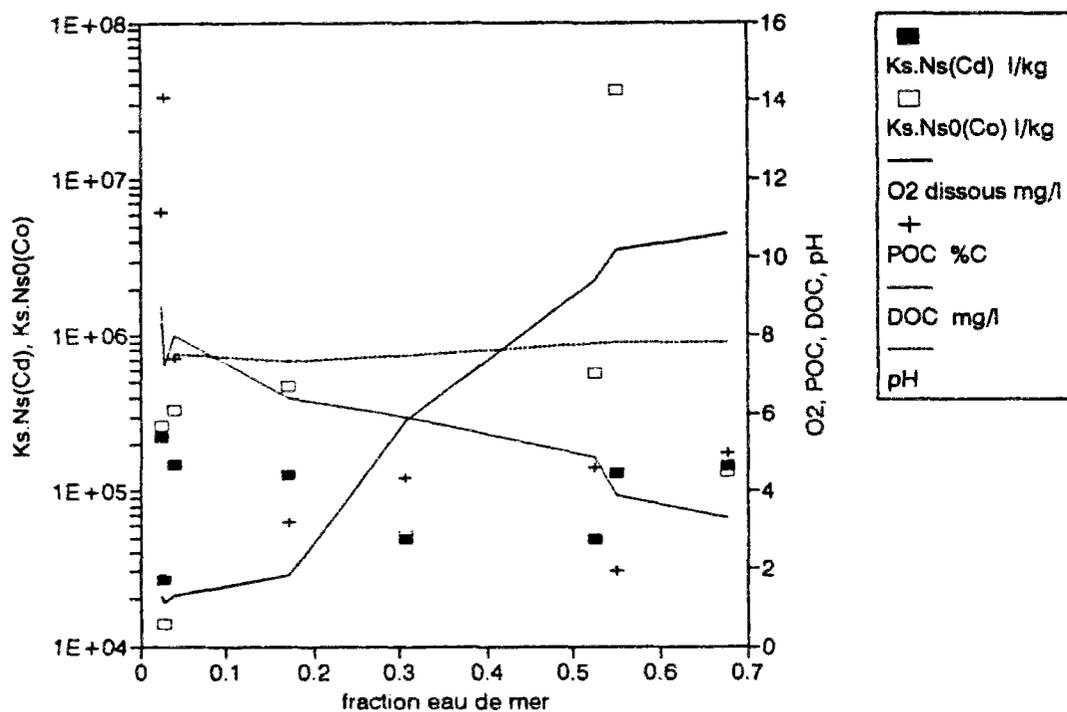


Figure 4.7.b: Evolution de la réactivité de surface des suspensions et des paramètres physico-chimiques en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Escaut.



et  $K_s.N_s_{(Zn)}$  qui donnent de meilleures approximations des FDC expérimentaux des échantillons Dec88. Nous adoptons  $K_s.N_s_{(Cd)} = 1.3 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une erreur de 28%) et  $K_s.N_s_{(Zn)} = 4.8 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$  (avec une erreur de 140%), et nous calculons les FDC théoriques en fonction de la salinité (figures 4.8). Pour la mission Dec88, les résultats du modèle sont très proches des résultats expérimentaux dans le cas du cadmium. Cependant pour Zn, les FDC expérimentaux décroissent beaucoup plus que les FDC calculés, indiquant l'existence d'autres ligands dissous en mer, ou la décroissance de la réactivité des particules solides le long de l'estuaire. L'étude de l'effet des colloïdes et des ligands organiques dissous sera traité dans la section 4.2.4.3, alors que l'évolution de la réactivité des suspensions sera explorée dans la section 4.2.4.2. Dans les deux cas, les hypothèses de modélisation prise en compte ( $K_s.N_s$  constant et  $Kl.L$  négligeable devant  $K'$ ) ne sont pas valables.

Pour toutes les autres missions Rhône et les mesures dans les estuaires de la Lena et l'Ebre, l'effet des chlorures et des sulfates sur les FDC n'est pas le seul facteur important. D'autres processus sont mis en jeu; notamment l'altération des particules et le changement de leurs propriétés lors du mélange estuarien et l'effet des colloïdes et des autres ligands dissous, qui peuvent être très importants dans le contrôle des processus d'échange solide/liquide.

#### **4.2.4.2. Effet des changements de la réactivité des suspensions sur la mobilité de Zn et Cd en milieu estuarien.**

Dans la section précédente, nous avons isolé l'effet du changement de la composition inorganique de l'eau sur les échanges de métaux à l'interface eau/particule. Dans cette section, nous essayons de mettre en évidence l'importance de l'altération et des changements des propriétés de surface des particules lors de leurs transits dans les estuaires sur les mécanismes de transfert de métaux entre les phases dissoute et particulaire.

Nous utilisons le modèle de spéciation défini dans la section (4.1.2), en adoptant de nouvelles hypothèses. Nous supposons dans ce cas uniquement que  $Kl.L$  est négligeable devant  $K'$ , alors que  $K_s.N_s$  est variable d'un point de mesure à un autre. L'équation (4.10) donne:

Figure 4.8.a: Effets des chlorures et sulfates sur les échanges solide/liquide de Cd dans l'estuaire du Rhône.

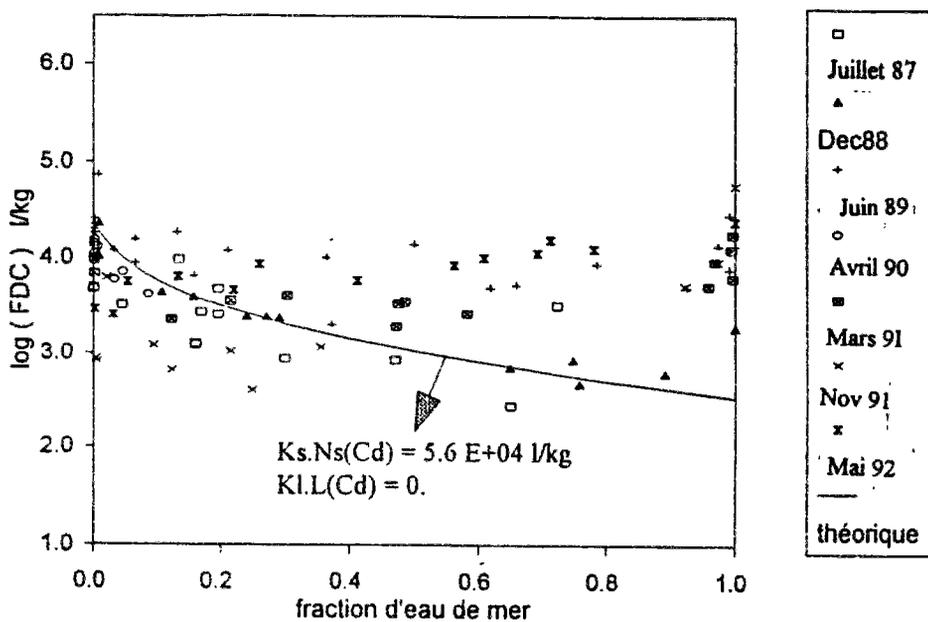
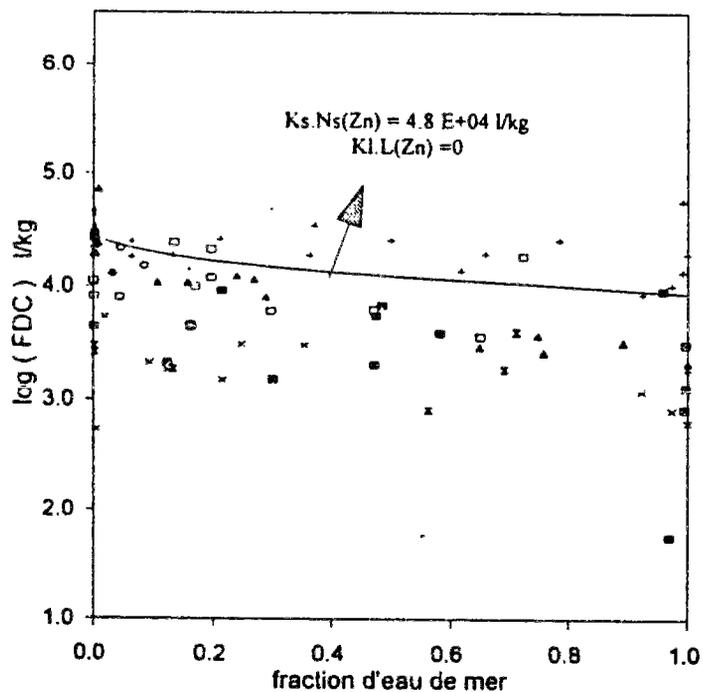


Figure 4.8.b: Effets des chlorures et sulfates sur les échanges solide/liquide de Zn dans l'estuaire du Rhône.



$$K_s \cdot Ns_{(Cd)} = K'_{(Cd)} \cdot FDC (M) \quad (4.35)$$

Nous déterminons les réactivités globales des suspensions vis-à-vis de Zn et Cd à partir du pouvoir complexant des ligands inorganiques et des FDC mesurés. Nous traçons l'évolution de ces paramètres en fonction de la salinité dans les estuaires du Rhône, l'Ebre et de la Lena (figures 4.9, 4.10 et 4.11).

Dans le cas de l'estuaire du Rhône, exception faite pour la mission Dec88 où les valeurs calculées de  $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$  sont relativement constantes, les réactivités calculées des particules vis-à-vis du cadmium montrent une relation positive avec la salinité. Des résultats similaires ont été observés dans les deux autres estuaires. Si les hypothèses adoptées pour faire ces calculs sont correctes, ce résultat pourrait être interprété dans le sens que les particules marines sont plus réactives que les particules fluviales vis-à-vis du cadmium.

Nous notons aussi dans l'estuaire du Rhône une nette variation saisonnière où les valeurs de  $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$  les plus faibles sont celles des missions d'hiver (Viviane, novembre 1991 et Dec88) alors que les plus fortes sont celles des missions du début de l'été (Procor, mai 1992, et Sandrine, juin 1989).

Dans le cas du zinc l'évolution des réactivités  $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$  est différente. Dans l'estuaire du Rhône, exception faite pour la mission Dec88 où ce paramètre décroît avec la salinité, la réactivité des suspensions vis-à-vis de ce métal ne montre aucune tendance particulière (figure 4.9). Dans l'estuaire de la Lena,  $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$  affiche une diminution en fonction de la salinité. Cependant dans l'estuaire de l'Ebre ce paramètre pour Zn a une évolution semblable à celle de Cd et croît légèrement avec la salinité.

Dans l'estuaire de l'Ebre, il existe une corrélation positive entre les paramètres  $K_s \cdot Ns_{(Zn)}$  et  $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$  avec une pente voisine de 1 (figure 4.10). Cependant, dans les deux autres estuaires le paramètre  $K_s \cdot Ns_{(Cd)}$  croît nettement avec la salinité (plus que deux unités logarithmiques),

Figure 4.9.a: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

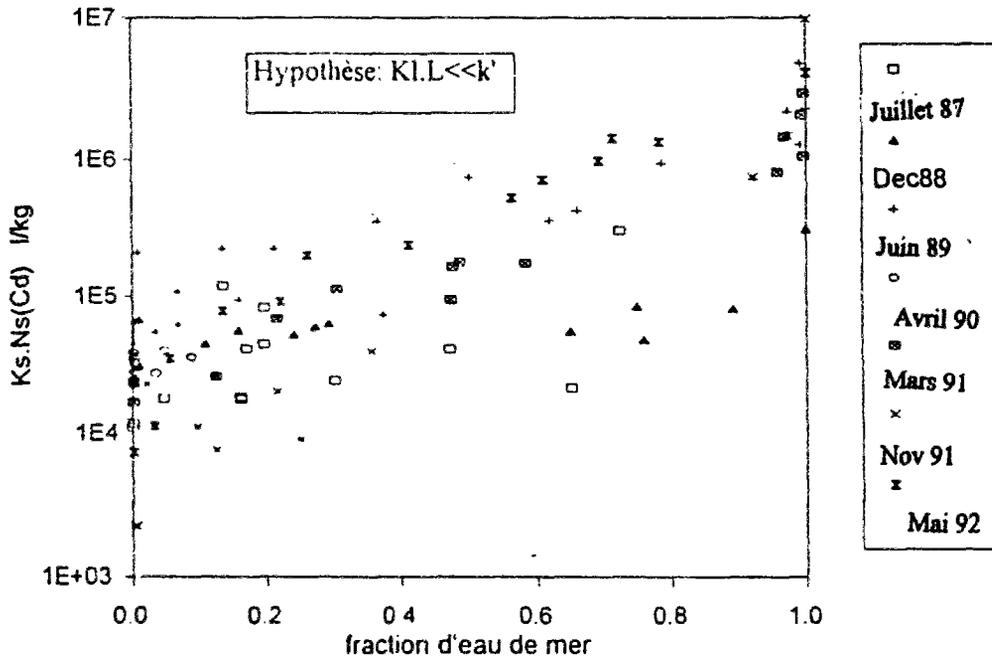


Figure 4.9 b Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône.

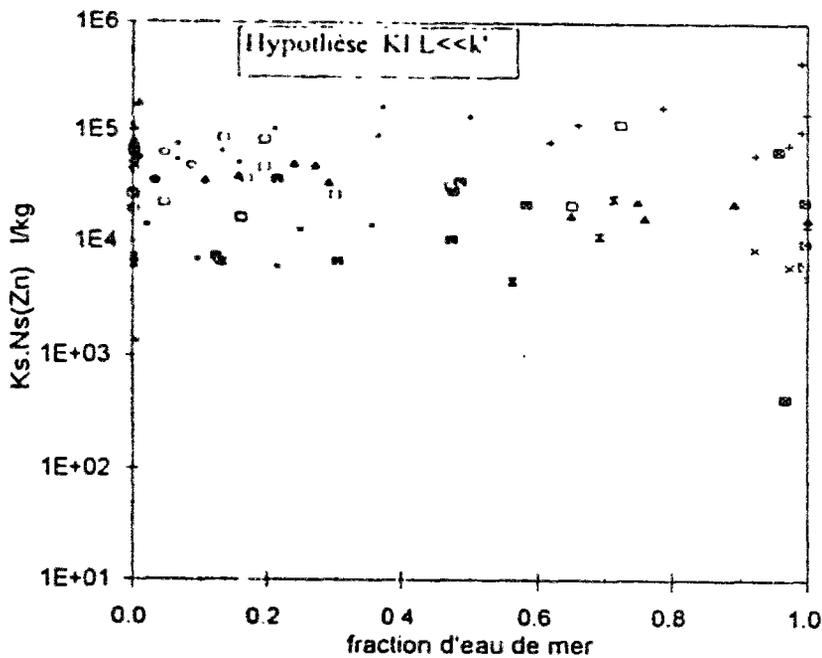


Figure 4.10: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de l'Ebre.

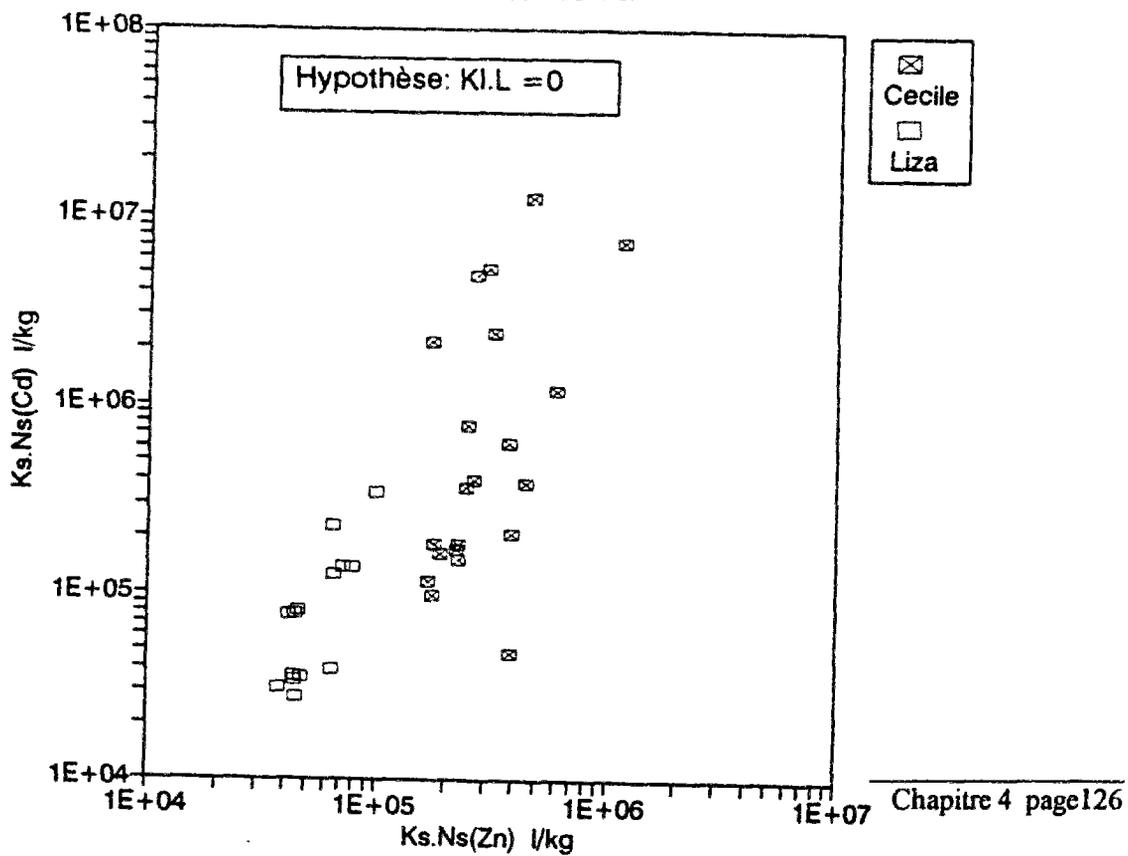
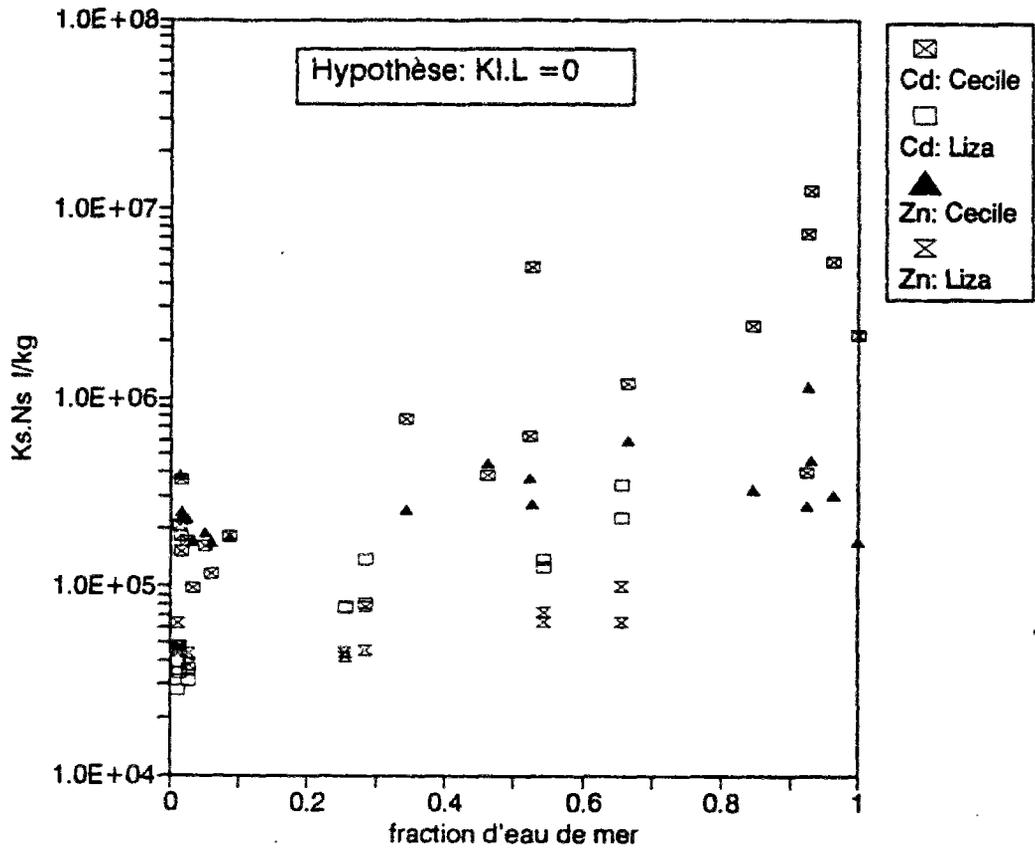
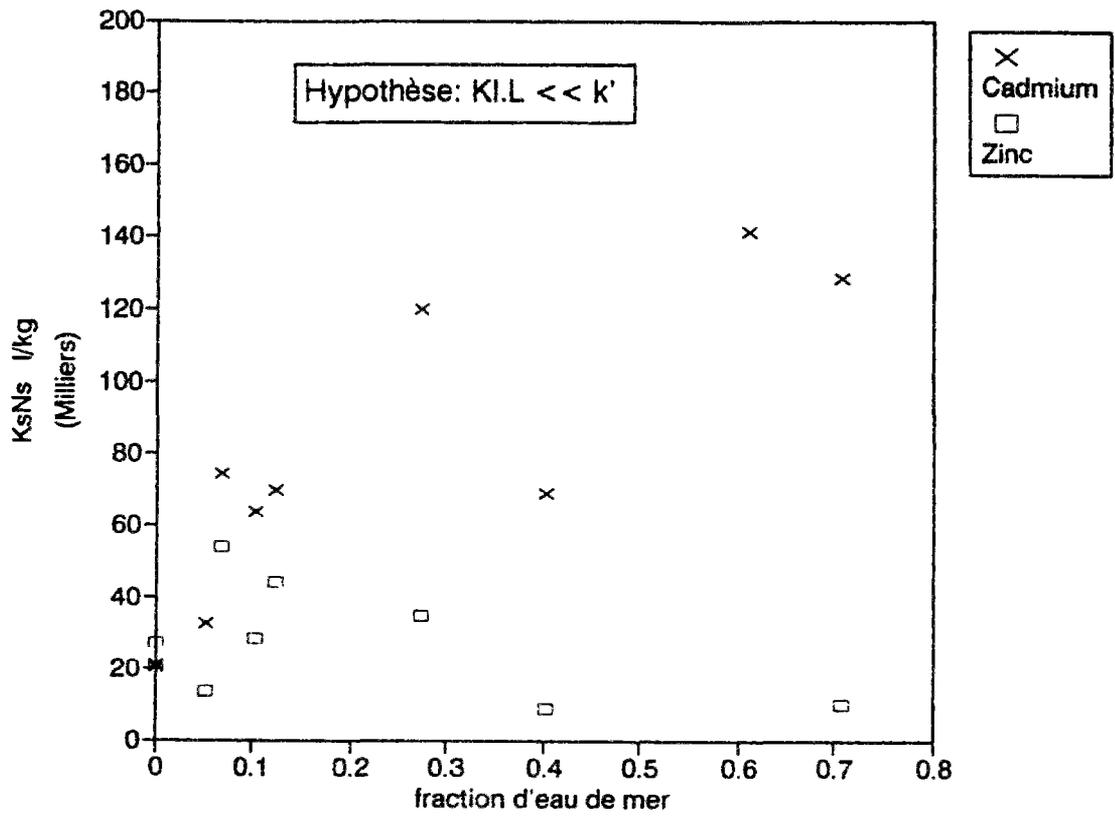


Figure 4.11: Evolution de la réactivité des suspensions vis-à-vis de Cd et Zn avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire de la Lena.



alors que le paramètre  $K_s.Ns_{(Zn)}$  ne montre aucune tendance particulière. La question qui émerge: est-ce que les particules en suspension marines sont plus réactives vis-à-vis de Cd que les particules fluviales? Si oui, pourquoi n'en est-il pas de même pour Zn? A cette question, nous ne pouvons donner qu'une seule réponse c'est que les ligands dissous jouent un rôle important dans les échanges solide/liquide et que l'hypothèse  $Kl.L$  négligeable devant  $K'$  n'est pas valable dans ces estuaires.

#### 4.2.4.3. Importance des colloïdes et des ligands organiques dissous dans les échanges solide/liquide de métaux

Dans cette section, nous considérons le modèle de spéciation sans hypothèses supplémentaires. En inversant l'équation (4.10), nous obtenons:

$$\frac{1}{FDC(M)} = \frac{K'_{(M)}}{K_s.Ns_{(M)}} + \frac{Kl.L_{(M)}}{K_s.Ns_{(M)}} \quad (4.36)$$

Dans les estuaires de la Lena, de l'Ebre et du Rhône, nous traçons l'évolution de l'inverse de FDC en fonction du pouvoir complexant de Cd et Zn. Notons bien que si les paramètres  $K_s.Ns$  et  $Kl.L$  sont constants, cette évolution sera représentée par une droite.

Dans le cas de l'estuaire de la Lena, il existe une corrélation linéaire pour le cadmium entre  $1/FDC$  et  $k'$  ( $R^2 = 0.87$ ), alors que pour Zn aucune tendance particulière n'est observée (figure 4.12). Ce qui veut dire que pour Cd, les variations relatives de  $K_s.Ns$  et  $Kl.L$  sont peu importantes devant celles de  $K'$ . Nous calculons dans ce cas les coefficients de la droite et nous en déduisons les valeurs moyennes de ces paramètres. Nous obtenons  $K_s.Ns(Cd)=1.5 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$  et  $Kl.L(Cd)=15.6$ . Nous calculons les valeurs théoriques des FDC utilisant ces paramètres que nous comparons à ceux obtenus en effectuant l'hypothèse  $Kl.L(Cd)$  négligeable devant  $K'(Cd)$ . La comparaison est présentée par la figure (4.13). C'est une illustration de l'effet tampon des colloïdes et des ligands organiques dissous sur la désorption du cadmium lors du mélange estuarien.

Figure 4.12: Détermination graphique de  $K_s.N_s$  et  $K_{I.L}$  de Cd dans l'estuaire de la Lena.

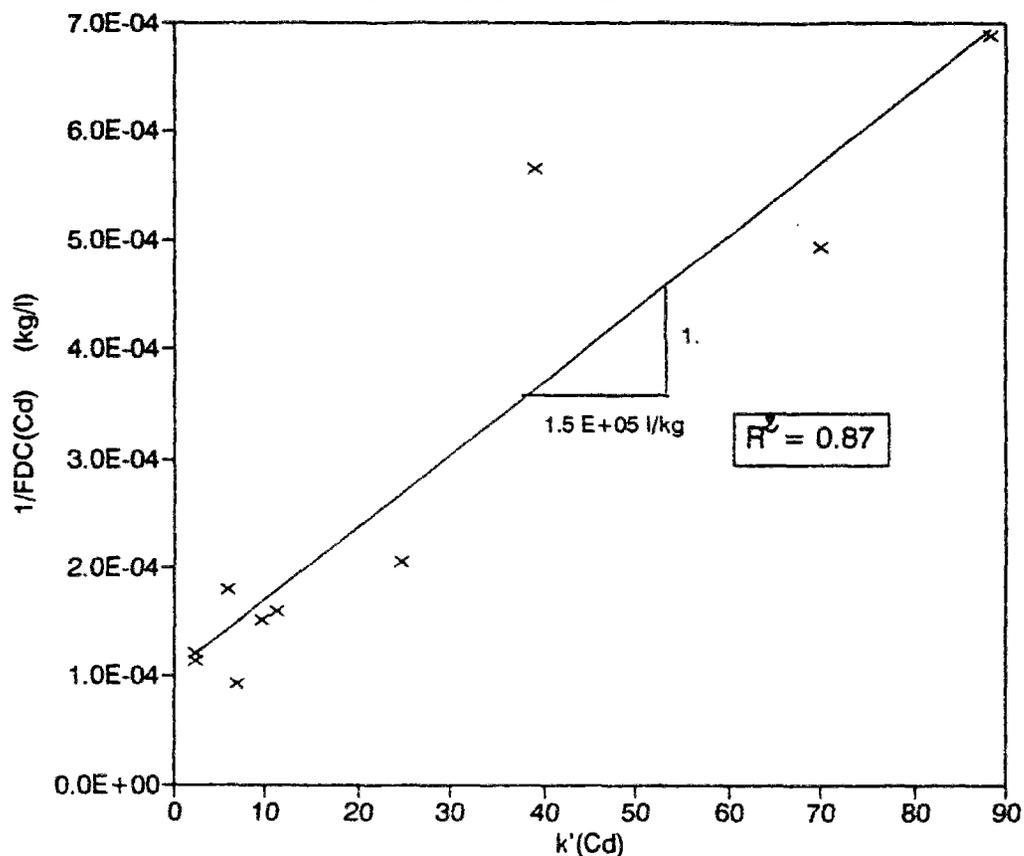
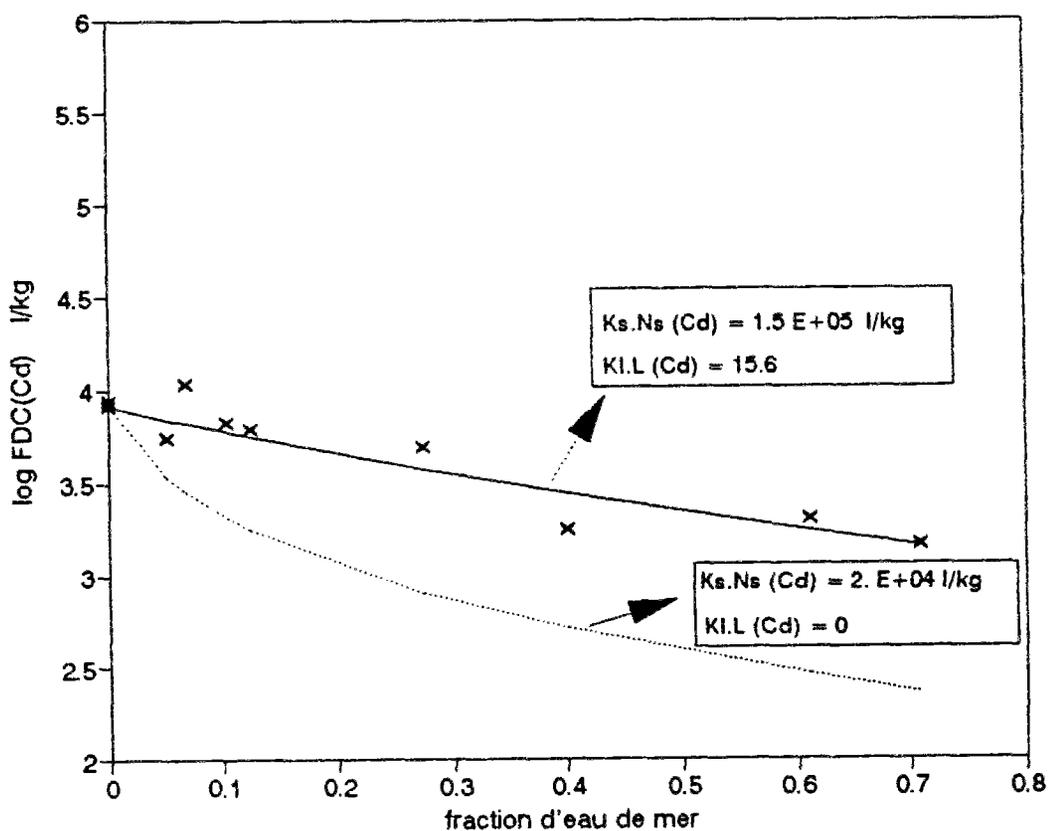


Figure 4.13: Effet tampon des colloïdes et des ligands organiques dissous sur la désorption de Cd dans l'estuaire de la Lena.



Dans le cas de Zn, toujours dans l'estuaire de la Lena, les variations des paramètres  $Kl.L$  et  $Ks.Ns$  sont importants par rapport à celles de  $K'_{(Zn)}$ . Devant l'impossibilité d'accéder à ces deux variables nous procédons par élimination. En premier, supposons que les variations de  $Ks.Ns$  sont plus importantes que celles de  $Kl.L$ , nous adoptons une valeur de  $Kl.L_{(Zn)}$  égale à  $Kl.L_{(Cd)}$  estimée ci-dessus et nous calculons aussi bien pour Zn que pour Cd les paramètres  $Ks.Ns$  par l'équation:

$$Ks.Ns_{(M)} = FDC(M) \cdot (K'_{(M)} + Kl.L_{(M)}) \quad (4.37)$$

Il n'y a pas de nette ressemblance entre l'évolution des deux paramètres  $Ks.Ns_{(Zn)}$  et celui de Cd.

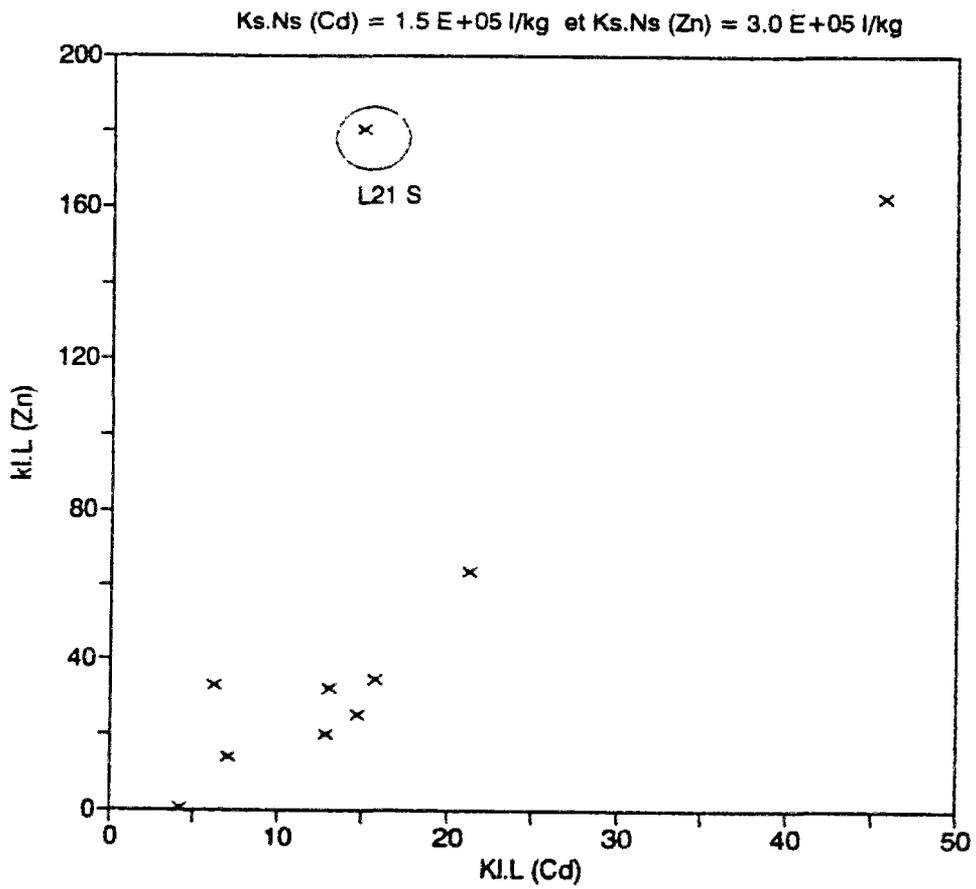
Dans un second cas, nous avons supposé  $Ks.Ns_{(Zn)}$  peu variable par rapport à  $Kl.L_{(Zn)}$ . Nous donnons à  $Ks.Ns_{(Zn)}$  une valeur constante et nous calculons  $Kl.L_{(Zn)}$  par:

$$Kl.L_{(M)} = \frac{Ks.Ns_{(M)}}{FDC(M)} - K'_{(M)} \quad (4.38)$$

Nous adoptons pour  $Ks.Ns_{(Zn)}$ , la plus petite valeur qui permet d'avoir des valeurs de  $Kl.L_{(Zn)}$  non négatives. Pour Cd, nous donnons à  $Ks.Ns_{(Cd)}$  la valeur estimée ci-dessus et nous calculons aussi les variations de  $Kl.L_{(Cd)}$  par l'équation (4.28). Dans ce deuxième cas, nous aboutissons à une corrélation positive entre les paramètres  $Kl.L_{(Zn)}$  et  $Kl.L_{(Cd)}$  avec une pente d'approximativement 3. (figure 4.14). Ce résultat montre l'existence d'un éventuel ligand qui serait plus réactif vis-à-vis de Zn que Cd, en accord avec les résultats connus de Bruland (1989, 1992), d'autant plus que le pouvoir complexant des ligands inorganiques est plus faible pour Zn. Cet éventuel ligand dissous serait donc à la base de la décroissance des FDC du Zn observée d'amont en aval. Il semble alors que le paramètre  $Ks.Ns$  est vraisemblablement réellement peu variable.

Cependant pour les estuaires du Rhône et de l'Ebre, l'évolution de  $1/FDC$  en fonction de  $K'$  ne montre aucune tendance dans le cas des deux métaux, indiquant que les deux

Figure 4.14: Relation entre les pouvoirs complexants des colloïdes vis-à-vis de Cd et Zn dans l'estuaire de la Lena.



paramètres  $K_s.N_s$  et  $K_{1L}$  sont très variables. Les expériences d'adsorption de métaux sur des particules d'alumines (couvertes de matière organique ou non), nous informeront sur l'importance des variations des propriétés de surface des suspensions sur les FDC (chapitre 6). Cependant les expériences d'ajout d'EDTA nous permettront d'évaluer dans certains cas le pouvoir complexant des colloïdes et des ligands organiques dissous (chapitre 5).

#### 4.2.5. Comportement biogéochimique de Mn et Co dans les estuaires

Dans tous les estuaires étudiés, les FDC de Mn et Co montrent une tendance de décroissance variant de 0.5 à 1.5 en échelle logarithmique, selon la campagne et selon l'estuaire. Cette réduction des FDC ne peut pas être associée à une complexation par des ligands inorganiques car le pouvoir complexant de ces derniers est très faible dans le cas de Mn et Co.

Plusieurs auteurs ont suggéré l'existence de réactions de complexation compétitives à la surface des particules solides entre ces deux métaux et les cations bivalents d'eau de mer  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  (Davis, 1984, Midorikawa, 1990).

Pour Mn et Co, nous développons alors un modèle de complexation compétitive de surface bi-cations avec Ca et Mg. Les hypothèses adoptés sont semblables à celles effectuées pour le modèle d'échange d'ions (section 4.1.3).

$$FDC(M) = \frac{1}{K'(M)} \cdot \frac{K_s(M) \cdot N_{s,op}(M)}{1 + K_s(Ca)(Ca^{2+}) + K_s(Mg)(Mg^{2+})} \quad (4.39)$$

Avec  $N_{s,op}$ , les concentrations en sites de sorption à la surface des particules totaux en  $mol.kg^{-1}$ .

Les activités ioniques des ions calcium et magnésium sont calculées à partir des mesures in situ et corrigées par la formation de paires d'ions.

Etant donné la multitude des processus dans lesquels les ions métalliques Mn et Co

peuvent être impliqués, il est difficile d'admettre que les mécanismes d'échanges solide/liquide de Mn et de Co se limitent à un simple échange de cations. Dans le but d'évaluer l'étendue de cette hypothèse, nous n'essayons pas d'estimer les constantes de complexation de surface à partir des données expérimentales de FDC, mais nous essayons de voir l'importance relative de ce processus. Notons bien que la sorption de ces deux cations sur les particules artificielles ou naturelles suit une cinétique lente, et 4 heures de temps d'incubation sont insuffisantes pour atteindre l'équilibre. Les ordres de grandeur des valeurs des constantes calculées dans cette section, doivent être considérées avec réserve. Il faudra alors noter que le procédé expérimental utilisé lors des expériences de FDC élimine les effets des conditions anoxiques du milieu qui peuvent jouer un rôle important dans les échanges solide/liquide du Mn. Par ailleurs, certaines études ont montré que Mn et Co sont faiblement liés à la matière organique dissoute (Mantoura et al. 1978; Lazerte et al., 1990; Price et Morel 1990)

Dzombak et Morel (1990) ont fait une synthèse des études se rapportant à l'adsorption de métaux sur des hydroxydes de fer amorphes. Ils ont montré que pour les cations alcalino-terreux tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ , les constantes de complexation intrinsèques de surface sont peu variables d'un cation à l'autre. Cependant pour les métaux de transition, ils ont montré l'existence d'une corrélation linéaire entre les constantes de complexation de surface intrinsèque et la constante de complexation de ces métaux avec les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ). L'ion  $\text{Mg}^{2+}$  étant un alcalino-terreux, nous supposons que dans notre cas les constantes de complexation de surface de Ca et Mg sont égales, éliminant ainsi une variable supplémentaire du problème.

Nous commençons notre étude par l'estuaire de la Lena pour lequel nous avons obtenu la décroissance de FDC avec la salinité la plus régulière et la plus prononcée. En première approximation et par similarité avec Cs, nous supposons que les paramètres  $K_{s(\text{Ca,Mg})}$ ,  $K_{s(\text{Co})}$ ,  $N_{s(\text{Co})}$  et  $K_{s(\text{Mn})}$ ,  $N_{s(\text{Mn})}$  sont peu variables. Dans ce cas, le problème revient à déterminer les valeurs moyennes de ces paramètres qui optimisent les écarts quadratiques entre les FDC expérimentaux et les FDC calculés par l'équation (4.39). Le calage du modèle ainsi défini est fait par  $K_{s(\text{Ca,Mg})} = 1 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}$  et  $K_{s(\text{Mn,Co})} \cdot N_{s(\text{Mn,Co})} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ l.kg}^{-1}$ . Notons bien que la valeur de la constante de sorption intrinsèque sur des particules d'hydroxyde de fer donnée par

(Dzombak et Morel, 1990),  $K_{s(Ca)} = 9.3 \cdot 10^4$ . Cette valeur est à 9% égale à celle estimée par le modèle dans l'estuaire de la Lena. Par ailleurs, la constante moyenne de sorption intrinsèque de Co sur les particules d'hydroxyde de fer donnée par Dzombak et Morel (1990) a pour logarithme (-0.46). Cette valeur a été donnée pour l'équilibre:



Pour avoir une constante homogène avec la constante de complexation de surface  $K_s$  en  $M^{-1}$ , définie par le modèle de complexation de surface, il faut la corriger par la constante d'acidité de surface intrinsèque ( $\log(K_{a1}^{\text{int}}) = -7.29$ ). Ce qui donne  $\log(K_{s(\text{Co})}) = 6.83$  pour les particules d'hydroxyde de fer amorphes. Si on estime que le nombre de sites de surface est de l'ordre de  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , les constantes de complexation de surface de Mn et Co pour les particules recueillies dans l'estuaire de la Lena ont pour logarithme (7.2). Donc les constantes de complexation de surface estimées par le modèle de complexation compétitive sont du même ordre de grandeur que les constantes de sorption intrinsèques calculées pour les hydroxydes de fer.

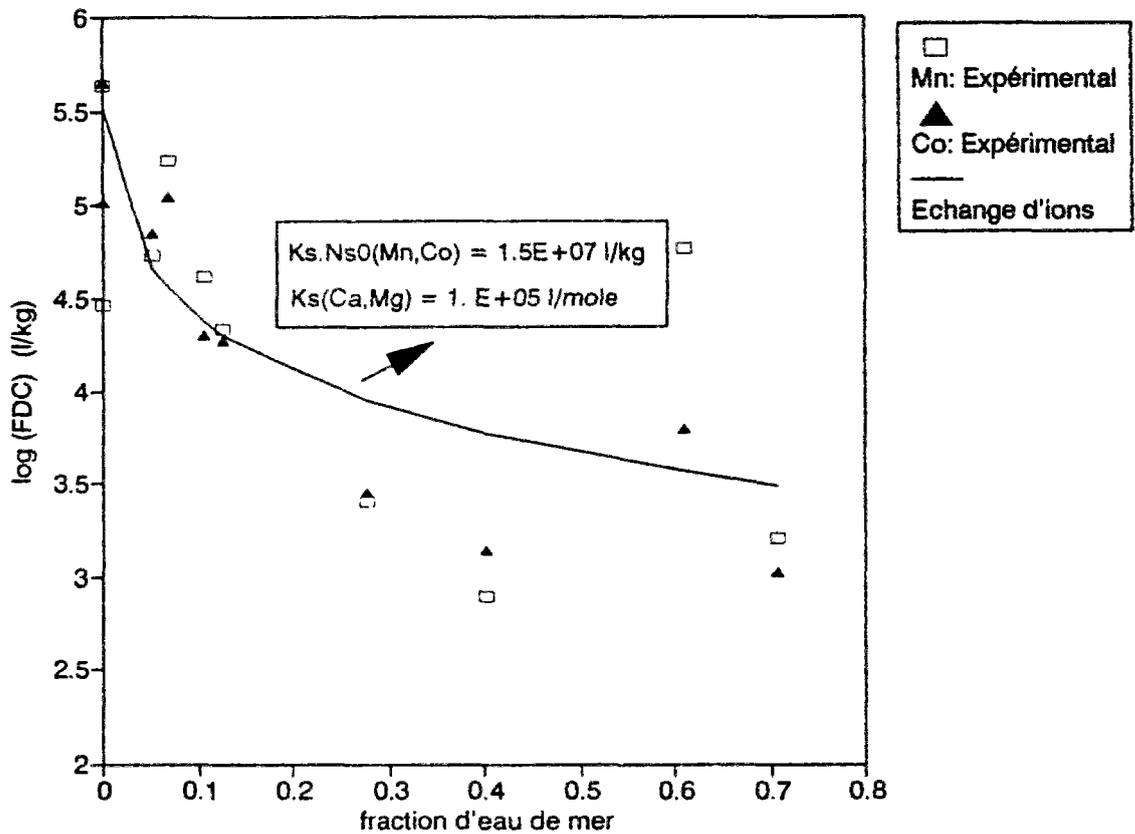
La comparaison des résultats du modèle avec ceux expérimentaux est présentée par la figure (4.15). Cette présentation montre que la réduction des FDC de Mn et Co lors du mélange estuarien dans la Lena peut être expliquée par la complexation compétitive avec Ca et Mg au niveau des sites de surface spécifiques.

Pour les autres estuaires, l'évolution des FDC de Mn et Co en fonction de la salinité n'est pas aussi régulière que pour l'estuaire de la Lena. Dans une deuxième approximation et tenant compte des hypothèses énoncées ci-dessus, nous supposons que  $K_{s(\text{Ca}, \text{Mg})}$  sont constantes et égales à  $1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et nous calculons les variations de  $K_{s(\text{Co}, \text{Mn})} \cdot N_{s(\text{Mn}, \text{Co})}$  par:

$$K_{s(\text{Co}, \text{Mn})} \cdot N_{s(\text{Co}, \text{Mn})} = \text{FDC}(M) \cdot K'(M) \cdot (1 + K_{s(\text{Ca})} \cdot (\text{Ca}^{2+}) + K_{s(\text{Mg})} \cdot (\text{Mg}^{2+})) \quad (4.40)$$

Dans l'estuaire de Changjiang, bien que les particules en suspension soient assez homogènes, les paramètres  $K_{s(\text{Mn})} \cdot N_{s(\text{Mn})}$  et  $K_{s(\text{Co})} \cdot N_{s(\text{Co})}$  sont variables de plus de quatre unités

Figure 4.15: Modélisation de l'échange solide/liquide de Mn et Co par la complexation compétitive avec Ca et Mg dans l'estuaire de la Lena.



logarithmiques, et montrent une augmentation globale avec la salinité (figure 4.16.a). Exception faite pour la mission DH1 (janvier 1986) où  $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{(Co)}}$  est relativement constant dans la zone estuarienne avec une valeur approximative de  $4 \cdot 10^6 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Il semblerait alors que les particules marines sont plus réactives vis-à-vis de Mn et Co que les particules fluviales. Une conclusion pareille est hâtive et ne peut pas expliquer les fluctuations importantes de ces paramètres pour des échantillons de salinités semblables. Nous traçons alors l'évolution des réactivités de surface en fonction de la chaleur d'immersion HI. Rappelons que la chaleur d'immersion dans l'eau est représentative entre autre des forces d'adhésion à la surface qui incluent l'hydroxylation et la protonation des sites de surface. Dzombak et Morel (1990) ont montré l'existence d'une corrélation linéaire positive entre les constantes de complexation de surface intrinsèques de métaux avec leurs constantes de complexation par les ions hydroxydes. L'évolution de  $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{(Mn)}}$  et  $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{(Co)}}$  en fonction de la chaleur d'immersion dans l'eau HI montrent une corrélation positive pour la mission DH3, alors que les variations de la chaleur d'immersion dans l'eau ne semble avoir aucun effet sur la réactivité des suspensions vis-à-vis de Mn et Co pour la mission DH1 (figure 4.16.b).

Dans le cas de l'estuaire de l'Ebre aussi les paramètres  $K_{s_{0(Mn)}} \cdot N_{s_{0(Mn)}}$  et  $K_{s_{0(Co)}} \cdot N_{s_{0(Co)}}$  sont très variables (5 unités logarithmiques) et montrent une nette corrélation avec la chaleur d'immersion dans l'eau HI (figures 4.17). De plus, pour les deux métaux et pour les deux missions, ces paramètres montrent une relation positive avec  $K_s \cdot N_{s_{(Zn)}}$  et  $K_s \cdot N_{s_{(Cd)}}$  calculés dans la section précédente. Indiquant qu'une fois les effets des ions majeurs soustraits, les processus qui gèrent les transferts de métaux entre eau et suspensions sont semblables pour les deux groupes de métaux. Ces processus semblent être aussi plus importants pour Mn et Co que pour Zn et Cd. Par contre uniquement pour la mission Liza (avril 1990), il existe une corrélation entre  $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{0(Mn)}}$  ou  $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{0(Co)}}$  et  $K_{s_{(Cs)}} \cdot N_{s_{0(Cs)}}$  qui est relativement peu variable par rapport au deux premiers.

En ce qui concerne les estuaires du Rhône et de l'Escaut, les processus qui contrôlent les échanges solide/liquide de Mn et Co semblent être plus compliqués. Les paramètres  $K_{s_{(Mn)}} \cdot N_{s_{0(Mn)}}$  et  $K_{s_{(Co)}} \cdot N_{s_{0(Co)}}$  sont aussi très variables et ne montrent pas de tendances



Figure 4.16.a: Evolution de  $K_s.Ns_0(Mn, Co)$  en fonction de la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Changjiang.

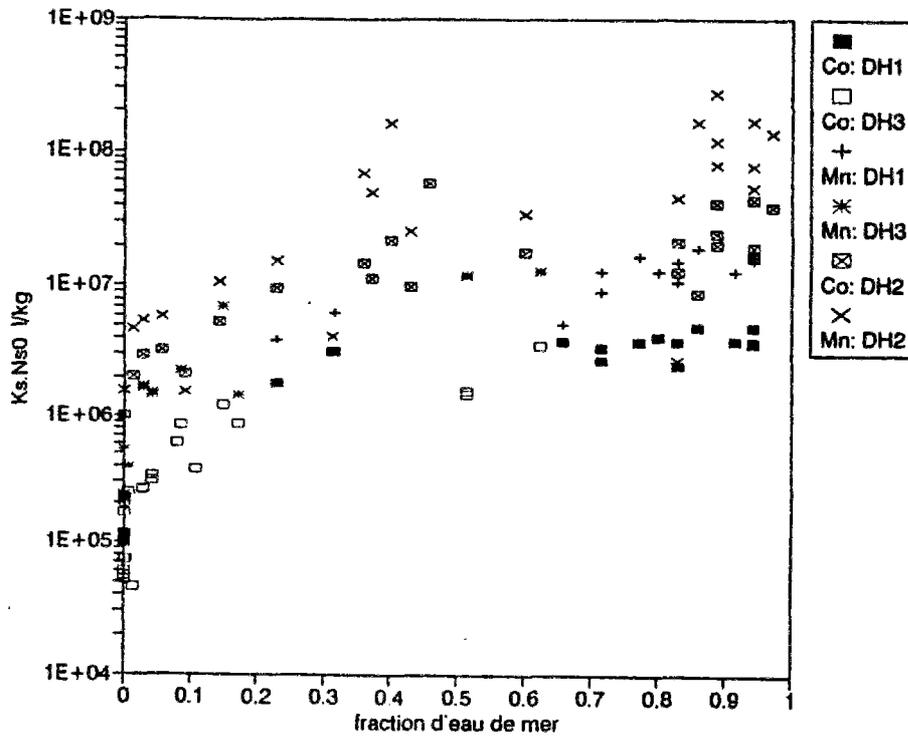


Figure 4.16b : Evolution de  $K_s.Ns_0(Mn, Co)$  en fonction de HI dans l'estuaire du Changjiang.

