

## Chapitre 6.

# Effets de la matière organique sur la réactivité de surface des particules : Cas de l'alumine.

### 6.1. Introduction

Les particules naturelles ont deux composantes géochimiques principales: la matrice minérale (argiles, aluminosilicates, oxydes de fer ou de manganèse, etc..) et la composante organique de nature et de composition très variables. Ces deux composantes s'associent dans la sorption des métaux traces et ont des rôles plus ou moins importants, selon le métal et selon leurs abondances relatives, à l'interface eau/particule. Par exemple, Davis (1984) a montré que la complexation du  $\text{Cu}^{2+}$  par la matière organique adsorbée est plus importante que la complexation de cet ion par les groupes de surface hydroxyles de particules d'alumine. Alors que Young et Harvey (1992) ont étudié l'adsorption des métaux sur différents sédiments de lacs et ont montré que les proportions de zinc et de cadmium complexés par des groupements de surface organiques et minéraux sont comparables.

Notre objectif est de déterminer l'importance relative de la complexation des métaux par la matière organique adsorbée à la surface des particules. Nous avons procédé à des expériences de formation de recouvrements organiques à la surface de particules d'alumine dont nous nous sommes servis comme adsorbant modèle.

L'alumine, étant issue d'un traitement thermique à haute température, est quasiment inexistante dans les milieux naturels. Cependant, elle est couramment utilisée comme adsorbant modèle pour l'étude des mécanismes d'interaction entre les surfaces alumineuses et les ions organiques et minéraux (Huang et Stumm, 1973; Davis, 1982; Davis et Kent, 1990), en raison

des avantages qu'elle possède par rapport aux autres oxydes et hydroxydes naturels:

- sa solubilité est faible à pH compris entre 5 et 10,
- sa structure est stabilisée par le traitement thermique,
- le point de charge nulle se situe à pH compris entre 6 et 10 ( Huang et Rhoads, 1989; Davis et Kent, 1990), ce qui en fait un bon adsorbant des colloïdes naturels spécialement organiques ( Lyklema, 1987, Thomas, 1987).

- comme pour les hydroxydes naturels c'est la chimie du groupement OH qui gouverne la réactivité de la surface hydratée (Huang et Stumm, 1973).

## 6.2. Propriétés de surface de l'alumine

L'adsorption de solutés sur les surfaces d'oxydes est affectée par les propriétés physico-chimiques de la surface. Ces propriétés englobent la composition chimique, la morphologie structurale, la distribution de taille des particules, la charge électrique de surface, la surface spécifique, la porosité, et la nature et densité des sites de surface (Dzombak et Morel, 1990).

L'alumine utilisée dans ce travail est une alumine Prolabo en poudre pour polissage de qualité très douce. Les particules ont un diamètre maximal de 1.87  $\mu\text{m}$ . Les différentes formes de l'alumine caractérisées par le spectre de diffraction des rayons X sont par ordre d'importance le Corindon, la Gibbsite, la Nordstrandite et la Bayérite.

Les principales propriétés de cette alumine sont présentées dans le tableau 6.1.

**Tableau 6.1: Propriétés de surface de l'alumine**

SSA	ASI	HI	(OH).nm <sup>-2</sup>
46.7 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	4.8 10 <sup>-5</sup> mole.g <sup>-1</sup>	17.9 J.g <sup>-1</sup>	7 à 8

Ces mesures ont été effectuées par Garnier J.M. (comm. pers.). Le protocole

expérimental des méthodes de mesure utilisées est présenté dans Garnier et al. (1991, 1993).

### 6.2.1. Détermination du pH de charge nulle

La charge de surface nette d'un oxyde hydraté est établie par des réactions de transfert de protons. Au pH de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) le nombre de charges dues à  $\text{H}^+$  est égal à celui des charges dues à  $\text{OH}^-$  (Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992). D'autres auteurs ont fait référence à l'unique point d'intersection de la famille des courbes de titrage acide-base à différentes forces ioniques, et l'ont appelé le point d'effet de sel nul (Davis et Kent 1990; Davis et Leckie, 1978; Stumm, 1992).

Nous utilisons la méthode d'ajout de sel pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (Davis et Leckie, 1978). Pour des solutions d'eau MQ contenant  $1 \text{ g.l}^{-1}$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et purifiées de  $\text{CO}_2$  dissous, nous ajoutons des quantités différentes de  $\text{NaNO}_3$  à différentes valeurs de pH. Ces expériences sont faites dans un vase en verre thermostaté ( $20^\circ\text{C}$ ) et sous bullage d'air ne contenant pas de  $\text{CO}_2$ . Un ajout de sel à pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  entraîne une augmentation du pH, alors qu'un ajout de sel à pH supérieur au  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  donne une diminution de pH. Nous traçons ces variations de pH en fonction du pH d'origine pour toutes les expériences (figure 6.1). Les courbes relatives aux différentes forces ioniques montrent l'existence d'un point d'intersection unique qui correspond au point à effet de sel nul et qui est peu différent du point de charge nulle. Le  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  de l'alumine utilisée dans ce travail est estimé expérimentalement à 6.81.

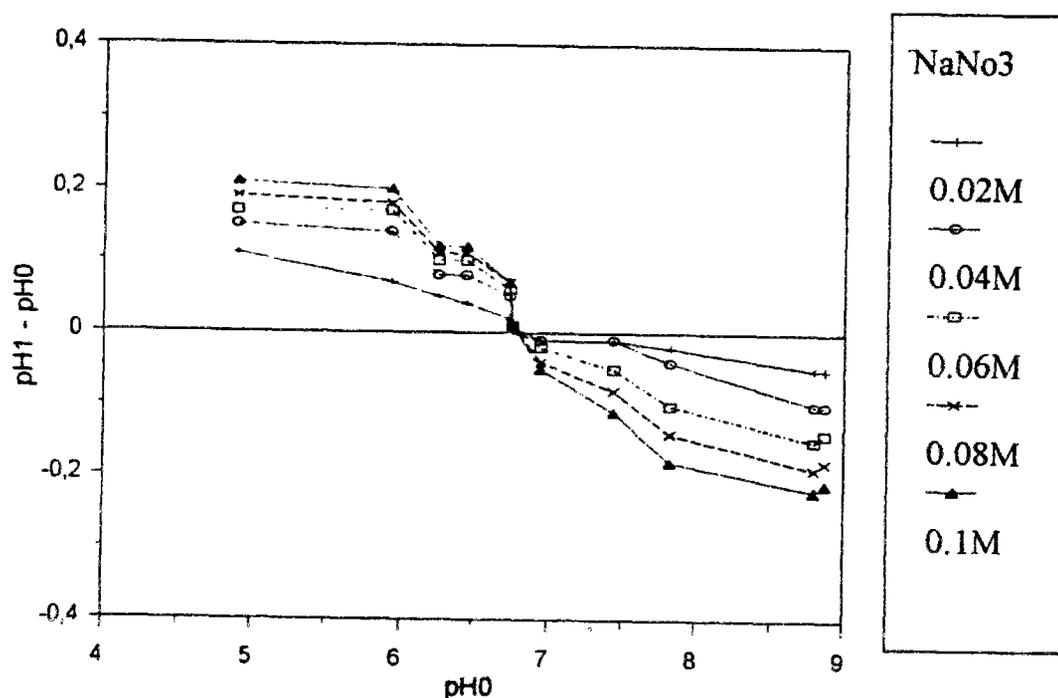
### 6.2.2. Charge de surface

#### 6.2.2.1. Considérations théoriques

La charge de surface de l'alumine est principalement engendrée par les réactions de transfert de protons entre les groupes hydroxyles de surface et la solution. Ces réactions comme toutes les réactions de sorption d'ions sur la surface peuvent être décrites par le modèle

de la double couche électrique proposé par Stumm (Huang et Stumm, 1973; Dzombak et Morel, 1990; Stumm 1992). Le modèle décompose l'interface oxyde/eau en deux couches: une couche de surface et une couche diffuse d'ions en solution entourant la surface solide. Les ions adsorbés spécifiquement forment la couche de surface alors que tous les ions en solution mais entourant la surface solide et non adsorbés de façon spécifique forment la couche diffuse. Ces derniers sont supposés avoir une distribution de Gouy-Chapman dans la couche diffuse.

Figure 6.1: Détermination du pH(ZPC) de l'alumine par la méthode d'ajout de sel.



pH0 : pH de la solution eau MQ + alumine 1g/l à 0,01 NaNO3

pH1 : pH après ajout de sel

Température = 20°C

La charge de surface nette de l'oxyde est déterminée par les réactions de transfert de protons et par les réactions de coordination de surface avec d'autres anions et cations, et est donnée par:

$$\sigma = F \cdot [ \Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma(Z_M \Gamma_M) + \Sigma(Z_A \Gamma_A) ] \quad (6.1)$$

où F est la constante de Faraday (96485 C.mole<sup>-1</sup>), Z est la valence de l'ion adsorbé,  $\Gamma_H$  et  $\Gamma_{OH}$  sont les densités de sorption respectivement de protons et ions hydroxyles (en mole.m<sup>-2</sup>), et  $\Gamma_M$  et  $\Gamma_A$  sont les densités de sorption de cations et anions spécifiquement adsorbés.

D'après la théorie de Gouy-Chapman (pour un électrolyte symétrique de valence Z), la densité de charge de surface ( $\sigma$ , en C.m<sup>-2</sup>) est reliée au potentiel de surface ( $\Psi$ , en volts) par:

$$\sigma = (8RT\epsilon\epsilon_0c \cdot 10^3)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right) \quad (6.2)$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits (8.314 J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T est la température absolue (en °K),  $\epsilon$  est la constante diélectrique de l'eau (sans dimensions),  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide (8.854 · 10<sup>-12</sup> C.V<sup>-1</sup>. m<sup>-1</sup>), et c est la molarité de l'électrolyte. Pour les faibles valeurs de  $\Psi$ , l'équation (6.2) peut être linéarisée et devient:

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 k \Psi \quad (6.3)$$

où l'épaisseur de la double couche 1/k (en mètres) est définie par:

$$k^2 = \frac{2 F^2 I \cdot 10^3}{\epsilon\epsilon_0 RT} \quad (6.4)$$

où I est la force ionique de la solution (en mole.l<sup>-1</sup>).

A T=20°C (T=293.15 °K), la constante diélectrique de l'eau vaut 80 et les équations (6.2) et (6.3) donnent respectivement:

$$\sigma = 0.1174 c^{\frac{1}{2}} \sinh(19.8 Z\Psi) \quad (6.5)$$

$$\sigma = 2.33 I^{\frac{1}{2}} \psi \quad (6.6)$$

Nous rappelons que  $\sigma$  est en  $C.m^{-2}$ ,  $c$  et  $I$  sont en  $mole.l^{-1}$ , et  $\psi$  est en volts.

### 6.2.2.2. Protocole expérimental

Le titrage acide base des sites de surface est une méthode largement réputée dans la littérature et est utilisée pour estimer la charge de surface des particules solides ainsi que les constantes d'acidité et de basicité de surface de l'oxyde étudié (Lyklema, 1987; Davis et Kent, 1990; Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992).

Les expériences de titrage sont effectuées sur des solutions contenant  $1g.l^{-1}$  d' $Al_2O_3$  et à température constante dans un vase en verre thermostaté. L'alumine utilisée est purifiée par lavage avec de l'eau MQ et est brûlée à  $450^{\circ}C$  pour éliminer les composés organiques, ensuite elle est mise en solution sous vide. Nous commençons l'essai avec une acidification de l'échantillon jusqu'à un pH de 3.5 avec bullage d'air purifié (ne contenant pas de  $CO_2$ ) dans la solution. Nous utilisons pour l'acidification une solution  $HNO_3$  Titrisol à 1N. L'air de bullage est purifié par passage dans des solutions de  $BaCl_2$  (5N) et eau MQ, l'air est ensuite séché par le contact de cristaux de  $CaCl_2$ . Le bullage dans la solution à titrer est effectué durant une heure afin d'éliminer le maximum de  $CO_2$  dissous. Après acidification, nous arrêtons le bullage dans la solution et nous continuons le bullage au dessus de la solution dans le vase thermostaté. Nous procédons à la titration par ajout d'une solution  $NaOH$  Titrisol, 0.02N ultrapure. Après chaque ajout de base, nous attendons le rétablissement de l'équilibre chimique pendant 10 min. Les ajouts d'acide et de base sont effectués par deux burettes automatiques à haute précision pilotées par un ordinateur. L'acquisition des données est également faite automatiquement par ordinateur permettant ainsi des acquisitions à faibles intervalles de temps réduisant les erreurs de lecture.

Ces expériences ont été effectuées pour différentes forces ioniques (0.01N, 0.03N, 0.1N, 0.5N 0.7N et 1N). La force ionique a été variée par ajout de NaNO<sub>3</sub>. Toutes les expériences dont on présentera les résultats dans ce chapitre ont été effectuées à une température de 20°C. Certains essais ont été effectués pour des températures différentes (5, 10 et 30°C), nous n'avons pas noté de variations significatives du nombre de protons échangés en fonction de la température.

Chaque expérience de titrage est précédée d'un titrage à blanc (eau MQ pure) permettant d'évaluer la qualité de la solution de NaOH titrante utilisée, étant donné que les solutions fortement basiques ne sont pas à l'abri de l'effet du CO<sub>2</sub> de l'air. Ainsi nous déterminons pour chaque ajout le nombre exact d'ions OH<sup>-</sup> effectivement consommés en fonction du volume de base ajouté.

### 6.2.2.3. Transfert de protons à l'interface solide/liquide et charge de surface

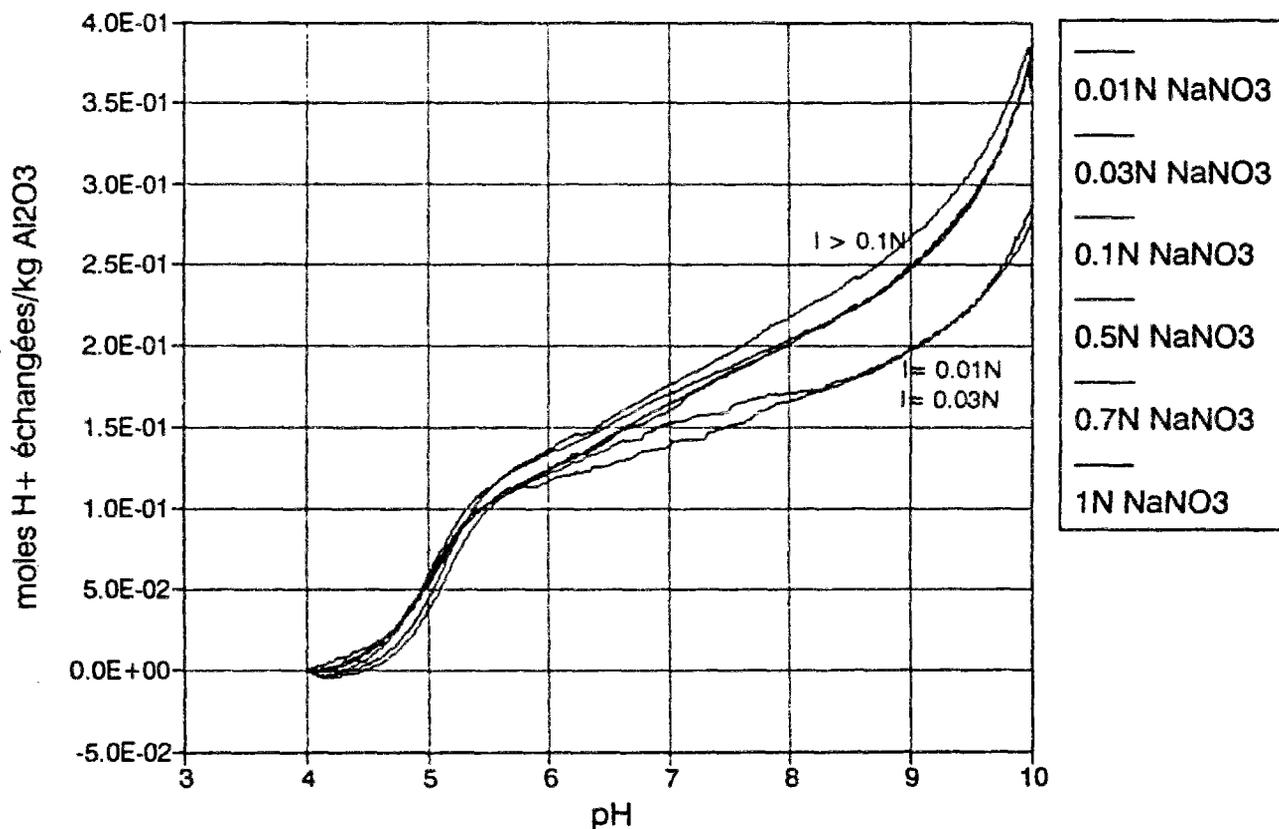
Pour toutes les expériences de titrage effectuées, nous calculons, pour chaque valeur de pH donnée, le nombre d'ions OH<sup>-</sup>, par unité de masse de suspensions, qui ont servis à neutraliser un proton fixé à l'interface alumine/eau à pH 4. Ce nombre correspond au nombre de protons transférés à la surface de l'alumine entre un pH de 4 et la valeur de pH donnée. Il est donné par:

$$N_{s_H}(pH, I) = [(V_b(pH, I) - V_b(4, I))_{(alumine)} - (V_b(pH, I) - V_b(4, I))_{(blanc)}] \cdot \frac{N_b}{m} \quad (6.7)$$

N<sub>s<sub>H</sub></sub> est donné en mole.kg<sup>-1</sup>, m est la masse de suspensions titrées en kg, V<sub>b</sub>(pH, I) est le volume en litre de la solution de base ajouté pour atteindre la valeur de pH donnée pour chaque valeur de force ionique, N<sub>b</sub> est la molarité de la base utilisée pour la titrage, l'indice alumine fait référence aux expériences de titration de solutions contenant des particules d'alumine, et l'indice blanc est relatif aux essais de titrage d'eau MQ pure.

Nous représentons par la figure (6.2) l'évolution du nombre de protons transférés en fonction du pH pour les différentes valeurs de force ionique. Toutes les courbes montrent la même évolution; le nombre de protons échangés à l'interface croît rapidement entre pH=4 et pH=6 (de 0.12 mole.kg<sup>-1</sup> pour I=1N), et augmente un peu moins entre pH=6 et pH=8 (de 0.08 mole.kg<sup>-1</sup> pour I=1N) et croît rapidement au delà de pH=8 (de 0.18 mole.kg<sup>-1</sup> pour I=1N). Par ailleurs le nombre molaire total de protons transférés entre pH 4 et 10 est peu variable en fonction de la force ionique du milieu et ce pour des forces ioniques comprises entre 0.1N et 1N. La concentration de protons transférés à l'interface vaut approximativement 0.37 mole par kg d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figure 6.2: Transfert de proton à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide-base.



Pour les expériences avec des faibles forces ioniques (0.01N et 0.03N), moins de protons ont été transférés entre pH=4 et pH=10 (0.28 mole.kg<sup>-1</sup>). Les mesures de pH de cette gamme de force ionique sont peu stables pour les valeurs de pH voisines de 7. En effet, la présence de plus grandes concentrations d'ions en solution fragilise la liaison des protons avec les groupements de surface à l'interface eau/alumine et augmente les transfert de protons à l'interface dans le cas de fortes activités ioniques. Ce qui explique le fait que la désorption de protons est plus faible pour les forces ioniques faibles.

Les expériences de titrage acide/base sont la méthode de mesure de charge de surface la plus communément utilisée (Dzombak et Morel, 1990; Davis et Kent, 1990; Stumm, 1993). La charge de surface dans ce cas est accessible par l'estimation de la quantité d'ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> qui sont liés à la surface solide:

$$Q_p = \{Al-OH_2^+\} - \{Al-O^-\} \quad (6.8)$$

Q<sub>p</sub> est la concentration protonique de surface (en mole.kg<sup>-1</sup>) accumulée à l'interface et les accolades indiquent la concentration en mole.kg<sup>-1</sup>.

A chaque point de la courbe de titrage, la concentration protonique de surface est égale à la concentration initiale (pH=4) de laquelle nous retranchons le nombre de H<sup>+</sup> neutralisés à l'interface par unité de masse de suspension:

$$Q_p(pH) = Q_p(4) - N_{sH}(pH) \quad (6.9)$$

Au pH de charge nulle nous obtenons:

$$Q_p(pH_{ZPC}) = 0 = Q_p(4) - N_{sH}(pH_{ZPC}) \quad (6.10)$$

En combinant les équations (6.9) et (6.10) nous obtenons une expression de la concentration protonique de surface en fonction de la quantité de protons transférés:

$$Q_p(pH) = N_{sH}(pH_{ZPC}) - N_{sH}(pH) \quad (6.11)$$

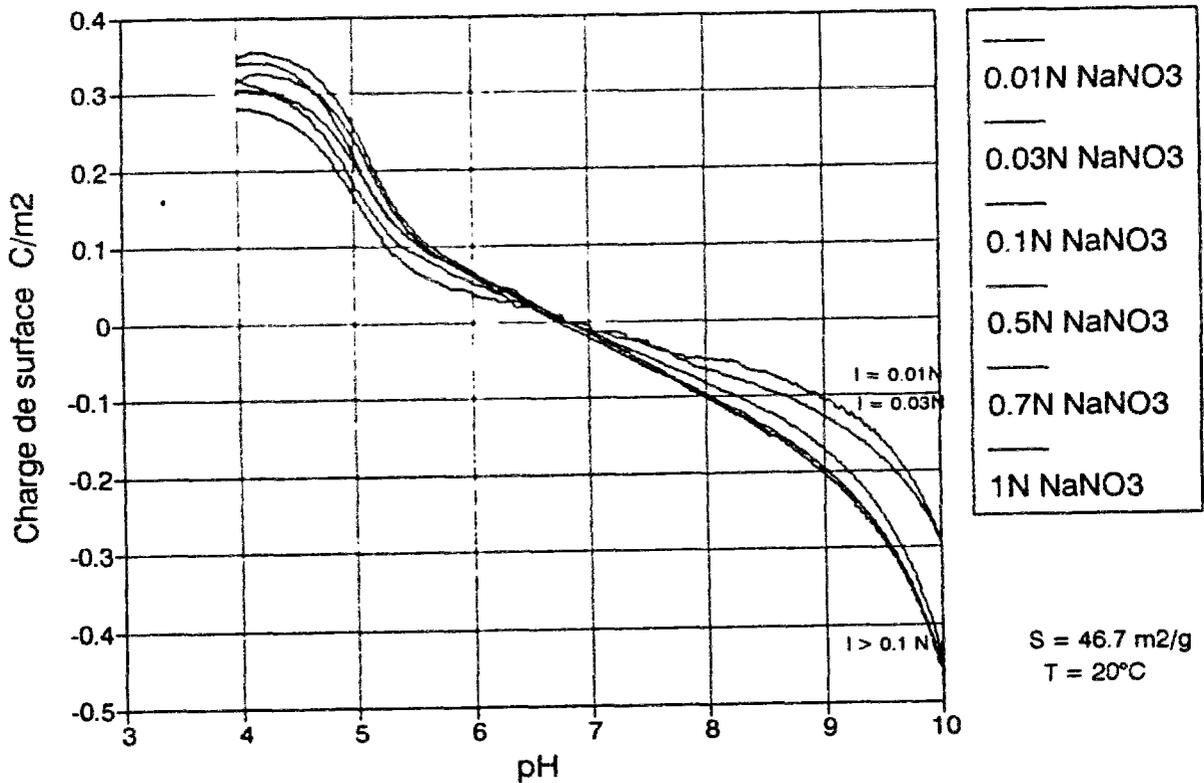
$Q_p$  peut être convertie en charge de surface totale nette en  $C.m^{-2}$  par:

$$\sigma = \frac{Q_p(pH).F}{S} = \frac{(N_{s_H}(pH_{ZPC}) - N_{s_H}(pH)) \cdot F}{S} \quad (6.12)$$

où  $F$  est la constante de Faraday ( $F=96485 \text{ C.mole}^{-1}$ ) et  $S$  est la surface spécifique ( $S=46.7 \cdot 10^3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ ).

Nous calculons la charge de surface pour les différentes forces ioniques en fonction du pH. Les résultats sont représentés par la figure (6.3). La charge de surface est positive pour les faibles valeurs de pH ( $\sigma=0.32 \text{ C.m}^{-2}$  pour  $I=1\text{N}$  et  $\text{pH}=4$ ), et est négative pour les hautes valeurs de pH ( $\sigma=-0.46 \text{ C.m}^{-2}$  pour  $I=1\text{N}$  et  $\text{pH}=10$ ). Notons bien que la charge de surface n'est pas très faible, et donc nous utilisons l'équation non linéarisée (6.5) pour calculer le potentiel électrique de surface  $\Psi$  en volts.

Figure 6 3 Charge de surface des particules d'alumine.



#### 6.2.2.4. Constantes d'acidité de surface

Les réactions de protonation des surfaces des oxides sont couramment représentées par (Huang et Stumm, 1973; Davis et Leckie, 1978, 1980; Balistrieri et Murray, 1981; Hiemstra et al., 1989a, 1989b; Spryca, 1989; Dzombak et Morel, 1990; Stumm, 1992, 1993; Kanungo, 1994; etc.):



$K_a^{app}$  sont les constantes d'acidité de surface en mole.l<sup>-1</sup>. Les lois d'action de masse correspondant aux réactions (6.13) et (6.14) sont:

$$K_a^{app} = \frac{[=Al-OH] \cdot (H^+)}{[=Al-OH_2^+]} \quad (6.15)$$

$$K_a^{app} = \frac{[=Al-O^-] \cdot (H^+)}{[=Al-OH]} \quad (6.16)$$

où [X] représente la concentration et (X) représente l'activité. Dans ce qui suivra nous supposons que la perte de protons ne modifie pas les coefficients d'activité de surface des particules d'alumine.

Les constantes d'acidité apparentes englobent les effets de charge et dépendent du potentiel électrique de la surface. Une énergie supplémentaire est nécessaire pour déplacer les ions désorbés de la surface à travers le potentiel électrique près de la surface. Si la charge de surface est positive, il est difficile d'adsorber les protons. Par contre, si la charge de surface est négative il est difficile de les désorber.

Il est impossible de séparer pratiquement les énergies des réactions chimiques à la surface (spécifiques) de celles des forces de repulsion ou d'attraction électriques (non spécifiques) (Sposito, 1992). Cependant plusieurs auteurs les ont séparées théoriquement moyennant certaines hypothèses afin d'accéder à des constantes d'équilibre chimique de surface intrinsèques rendant compte des réactions spécifiques et ne dépendant pas de la charge de surface des particules (Dzombak et Morel, 1990). En séparant les interactions spécifiques et non spécifiques, les équations (6.15) et (6.16) donnent:

$$K_{a1}^{int} = K_{a1}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (6.17)$$

$$K_{a2}^{int} = K_{a2}^{app} \exp\left(\frac{-F\psi}{RT}\right) \quad (6.18)$$

Notons bien que pour  $\text{pH}_{ZPC}$ ,  $\psi$  est nul et nous avons autant de protons que d'hydroxydes liés à la surface, et en combinant les équations (6.15), (6.16), (6.17) et (6.18) nous obtenons:

$$\text{pH}_{ZPC} = -0.5 \cdot [\log(K_{a1}^{int}) + \log(K_{a2}^{int})] \quad (6.19)$$

Connaissant le potentiel à la surface et  $\text{pH}_{ZPC}$ , nous aboutissons à un système à 7 inconnues (les constantes d'acidité intrinsèques et apparentes et les concentrations des différentes espèces de surface) et 5 équations (6.15, 6.16, 6.17, 6.18 et 6.19). Deux équations supplémentaires peuvent être obtenues par les relations de conservation de la masse:

$$H_{TOT} = [H^+] + [OH^-] + [Al-OH_2^+] + [Al-O^-] \quad (6.20)$$

$$[Al-OH]_{TOT} = [Al-OH_2^+] + [Al-OH] + [Al-O^-] \quad (6.21)$$

Nous avons utilisé la méthode de Huang et Stumm (1973) pour résoudre le système

d'équations et estimer les constantes d'acidité intrinsèques des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisées. Il a été impossible de calculer ces constantes par cette méthode. Nous pensons que les processus de dissolution de l'alumine, ayant lieu essentiellement aux faibles valeurs de pH, sont importants durant les expériences de titrage effectuées (Thomas, 1987). Notons que les expériences de titration de Huang et Stumm (1973) ont été faite rapidement, (quelques minutes), alors que celles que nous avons effectué durent 6 heures en moyenne, d'où nous avons une plus grande influence de la dissolution de l'alumine. Cependant les mesures de protons transférés à l'interface alumine/eau entre pH 4 et pH 10 sont reproductibles. Ce qui montre que les processus de dissolution de l'alumine dans les conditions expérimentales des titrations effectuées sont reproductibles. L'inter-comparaison des résultats de ces séries d'expériences reste donc justifiée bien que la dissolution de l'alumine n'ait pas pu être évitée.

### **6.3. Effet de la matière organique adsorbée sur la réactivité de surface de l'alumine**

Dans le but d'étudier l'effet de la matière organique sur la réactivité de surface des particules, nous avons procédé à des expériences de formation de revêtement de matière organique dissoute ("coating") sur les surfaces de particules d'alumine. Deux types de matière organique dissoute ont été utilisés, la première provient d'eau prélevée dans le fleuve du Rhône (R124, mission Mai 1992), et la seconde provient d'eau prélevée en mer ouverte dans le golfe du Lion (M129, mission Mai 1992). Deux types d'expériences ont été effectuées pour caractériser et mettre en évidence l'effet de la matière organique adsorbée sur les propriétés de surface de l'alumine: (i) des expériences de titrage acide/base qui ont permis d'évaluer la variation de la capacité d'échange protonique et par conséquent la variation de la charge de surface, (ii) des expériences de sorption de radionucléides métalliques classiques qui ont permis d'estimer l'effet de la matière organique adsorbée sur les FDC des différents métaux et par conséquent sur leurs constantes de complexation de surface respectives.

### **6.3.1. Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide des particules d'alumine**

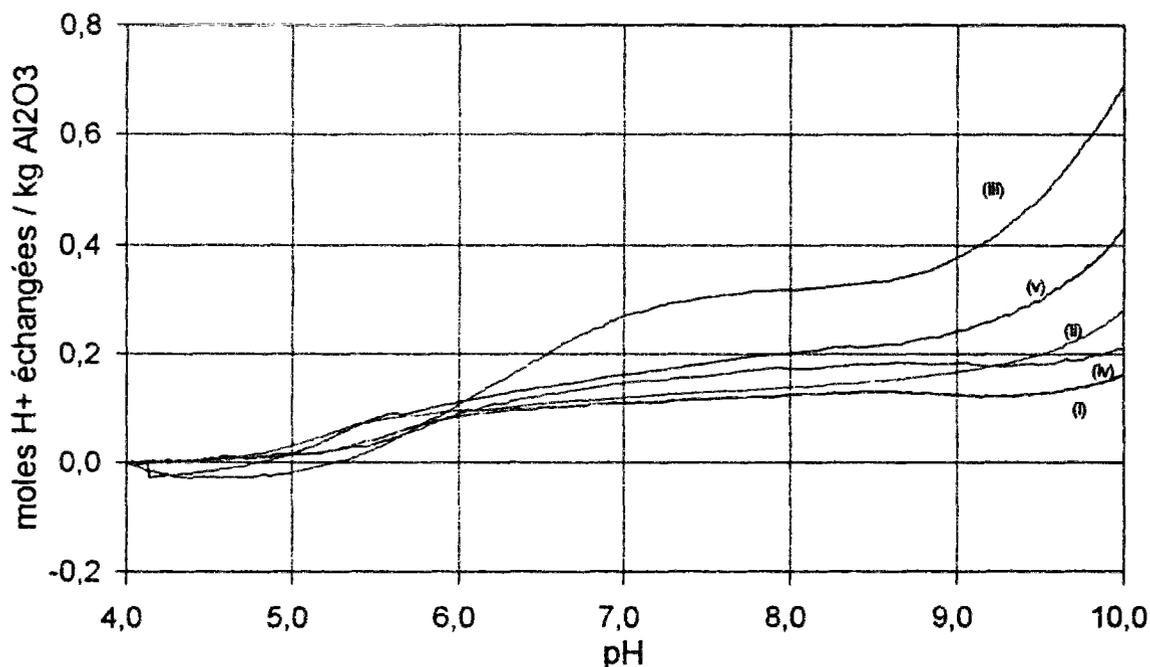
Nous effectuons des expériences de titrage de solutions contenant des particules d'alumine couvertes de matière organique dissoute. Ces particules ont été plongées durant 24 heures dans des solutions d'eaux naturelles prélevées dans l'estuaire du Rhône et filtrées par des filtres GF/F 0.7  $\mu\text{m}$  de porosité, et empoisonnées par ajout de  $10^{-3}$  M  $\text{NaN}_3$ . Après formation de revêtement ("coating") à la surface des particules d'alumine, ces dernières sont séparées de la solution par passage par un filtre GF/F 0.7  $\mu\text{m}$  de porosité.

Toutes les expériences de titration ont été effectuées dans des solutions d'eau MQ 0.1N  $\text{NaNO}_3$ . Ces expériences diffèrent de celles effectuées précédemment sur les phases pures par le fait que les particules d'alumine sont passées à travers un filtre GF/F 0.7  $\mu\text{m}$  de porosité. Donc, nous ne gardons que les particules de taille supérieure à 0.7  $\mu\text{m}$ ; les particules plus petites sont supprimées. Par ailleurs, nous calculons les capacités d'échange protonique de l'alumine couverte de MO entre les pH 4 et 10 de façon similaire aux calculs pour la phase pure (section 6.2.2.3).

Contrairement aux résultats des expériences de titrage de phases pures, les résultats obtenus avec l'alumine couverte de matière organique ne sont pas parfaitement reproductibles. Les erreurs relatives sur les capacités d'échanges protoniques atteignent 50%. Cependant le nombre molaire de protons échangés à la surface est toujours nettement plus élevé que celui échangé sur une surface d'alumine pure (d'un facteur variant de 3 à 10). Nous rappelons que les matières organiques naturelles utilisées proviennent des échantillons (R124) et (M129) qui ont été prélevés dans l'estuaire du Rhône en Mai 1992. Les mesure de DOC de ces échantillons sont de 1.62 mg.l<sup>-1</sup> et 1.24 mg.l<sup>-1</sup> respectivement pour l'eau du Rhône (R124) et l'eau de mer (M129). Cependant les mesures de POC fixé sur les particules d'alumine sont faibles et peu fiables (<0.2%).

Les résultats des expériences de titrage relatifs à ces échantillons sont représentés par la figure 6.4. Les particules d'alumine couvertes de matière organique riverine ont une capacité d'échange protonique plus grande ( $0.68 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$  en moyenne) que celles couvertes par de la matière organique marine ( $0.43 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$  en moyenne). La capacité d'échange protonique de la phase pure d'alumine dans le même milieu, pour ces expériences, est de  $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$  pour des particules d'alumine pure d'une taille  $> 0.7 \mu\text{m}$ , contre  $0.38 \cdot 10^{-3} \text{ mole.g}^{-1}$  pour l'alumine non préfiltrée.

Figure 6.4: Effet de la matière organique adsorbée sur le transfert de protons à l'interface alumine/eau lors des expériences de titrage acide/base



- (i) Eau MQ 0.1N NaNO<sub>3</sub> + 0.93 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure.
- (ii) Eau MQ 0.1N NaNO<sub>3</sub> + 0.94 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatée dans eau du Rhône filtrée et passée aux UV (8h).
- (iii) Eau MQ 0.1N NaNO<sub>3</sub> + 0.35 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatée dans eau du Rhône filtrée.
- (iv) Eau MQ 0.1N NaNO<sub>3</sub> + 0.53 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatée dans eau de mer filtrée et passée aux UV (8h).
- (v) Eau MQ 0.1N NaNO<sub>3</sub> + 0.5 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatée dans eau de mer filtrée.

La matière organique n'est pas l'unique adsorbat qui forme des coatings à la surface des oxydes. Les colloïdes minéraux naturels peuvent aussi bien s'adsorber à la surface des particules ajoutées (Young et Harvey, 1992). Pour appréhender ce problème, nous avons plongé de l'alumine pure dans de l'eau de mer et de l'eau du Rhône préalablement soumises à un rayonnement UV durant 8 heures. Nous supposons qu'après ce rayonnement la quasi totalité de la matière organique dissoute a été minéralisée. Nous récupérons les particules revêtues de colloïdes minéraux préexistants, par filtration par un filtre GF/F 0.7  $\mu\text{m}$ . Nous procédons ensuite à une expérience de titration. Nous calculons par la suite les capacités d'échange protonique entre pH 4 et 10. Dans le cas de l'eau de mer la capacité d'échange protonique vaut  $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1}$ , alors que dans le cas de l'eau du Rhône elle vaut  $0.28 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce qui montre que les colloïdes minéraux jouent aussi un rôle dans le changement des propriétés de surface des particules d'alumine ajoutée. L'effet des colloïdes minéraux est alors nettement moins important que celui de la matière organique, d'autant plus que nous ne sommes pas sûr d'avoir détruit toute la matière organique par les rayonnement UV.

En conclusion, nous avons montré que la matière organique naturelle adsorbée à la surface des particules a un effet très important sur le transfert de protons à l'interface solide/liquide, et donc sur les propriétés physiques et chimiques de cette interface. Par ailleurs, les colloïdes minéraux peuvent aussi s'adsorber à la surface des particules, ils ont un rôle moins important que celui la matière organique mais qui est non négligeable dans le changement des propriétés de surface des particules qui les accueillent.

Dans la section suivante nous étudions les effets des "coatings" sur la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux.

### **6.3.2. Effet de la matière organique adsorbée sur la sorption de métaux à la surface de particules d'alumine (essais in vitro)**

#### **6.3.2.1. Protocole expérimental**

Nous plongeons des particules d'alumine à 50 mg.l<sup>-1</sup> dans de l'eau de mer (M129, mission Mai 1992) et de l'eau du Rhône (R124, mission Mai 1992) préfiltrées deux fois par des filtres GF/F 0.7 µm. Les particules sont séparées par filtration sur GF/F 0.7 µm après 24 heures. Les échantillons sont gardés à température ambiante. Les particules couvertes de matière organique et de colloïdes marines et riverines sont plongées respectivement dans des solutions d'eau de mer et d'eau du Rhône préalablement filtrées et exposées à des rayonnements UV durant 8 heures pour oxyder la matière organique. Nous varions le pH par ajout de solutions de NaOH et de HNO<sub>3</sub> ultrapures. Nous procédons ensuite à une expérience de marquage similaire à celles explicitées dans la section 2.2.1. Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau A6.2.a en annexe. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par l'expérience de mélange d'eau du Rhône avec de l'eau de mer filtrées et exposées à des rayonnements UV et contenant des particules d'alumine pure (tableau A6.2.b).

#### **6.3.2.2. Résultats et interprétations**

##### ***i) Variations de la réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique vis-à-vis des métaux avec le pH:***

Nous représentons les variations des FDC en fonction du pH pour les différents métaux et différentes expériences de sorption sur des particules d'alumine couvertes de matière organique riverine (R124) et marine (M129) (figures A6.1 en annexe). Dans tous les cas les FDC des particules couvertes de matière organique croissent avec le pH.

Les FDC du césium augmentent légèrement avec le pH, d'un facteur 4 en moyenne,

entre pH 3 et pH 9 (figure A6.2.a). Cette augmentation est principalement engendrée par la variation de la charge de surface des particules et par conséquent des forces de répulsion et d'attraction électrostatiques ayant lieu à l'interface particule/eau (figure 6.3).

Les FDC de Cd et Zn croissent fortement avec le pH (figures A6.2.b et A6.2.c en annexe). Les mesures de FDC augmentent entre pH 3 et pH 9, d'un facteur 100 pour Cd et plus de  $10^4$  pour Zn.

Les FDC de Mn et Co sont quasiment constants et de l'ordre de  $10 \text{ l.kg}^{-1}$  jusqu'à approximativement pH 6. Au delà de cette valeur de pH les valeurs de FDC augmentent d'un facteur de plus de 1000 entre pH 3 et pH 9 (figure A6.2.d et A6.2.e).

En conclusion, la classification de la variation des FDC avec le pH:  $\text{Zn} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Cd} > \text{Cs}$ . L'augmentation des FDC des métaux avec le pH entraîne la croissance de la réactivité de surface des particules vis-à-vis des métaux avec le pH.

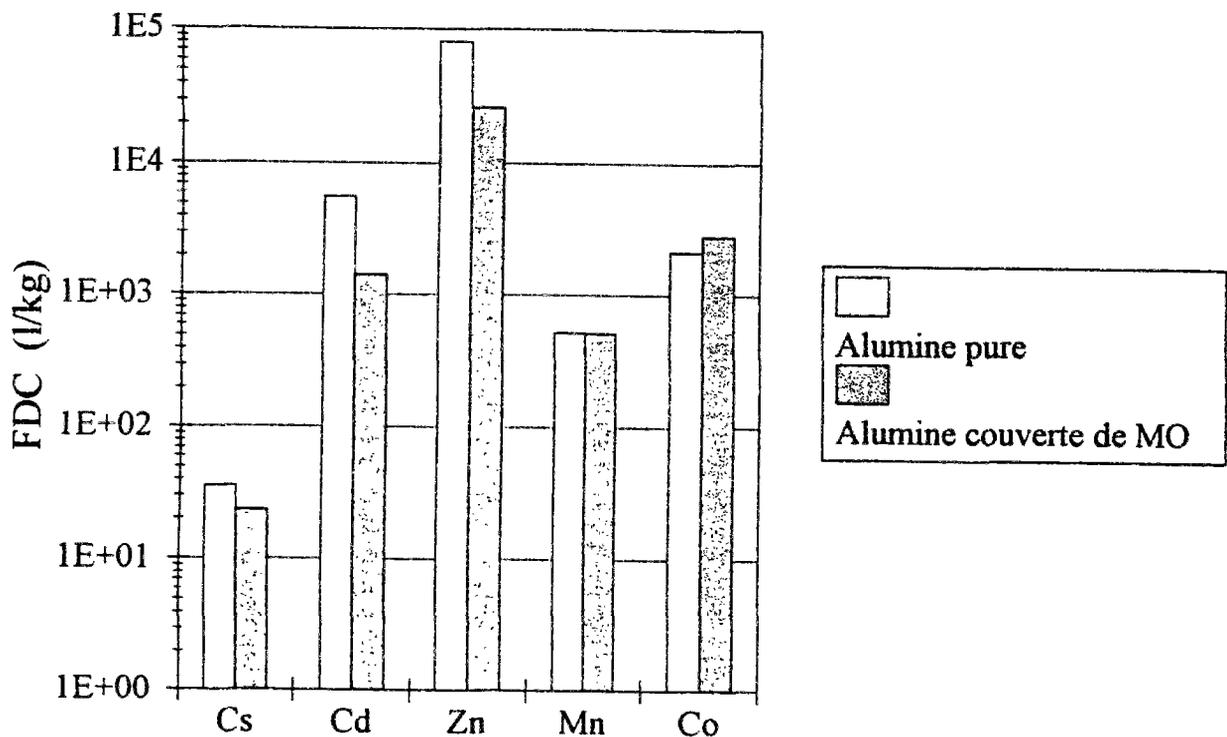
*ii) Variation de la réactivité de surface des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par l'adsorption de matière organique dissoute:*

Nous comparons les mesures de FDC de particules d'alumine pures avec celles couvertes par de la matière organique riverine (R124) et marine (M129) plongées respectivement dans des solutions d'eaux naturelles du Rhône (R124) et de mer (M129) filtrées et exposées à un rayonnement UV durant 8 heures (figures 6.5 et 6.6). La comparaison est effectuée pour des valeurs de pH de 8.13 pour l'eau du Rhône et 8.14 pour l'eau de mer, et les résultats sont présentés par le tableau A6.2.b en annexe.

Dans le cas du césium, les FDC obtenus sur des particules couvertes de MO sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour la sorption sur une phase pure d'alumine. La réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique vis-à-vis de Cs est peu

différente de celle de l'alumine pure. Ce résultat montre en fait que le césium n'engendre pas de sorption spécifique, et que la matière organique adsorbée a peu d'effet sur les échanges solide/liquide de ce métal. C'est la raison pour laquelle les évolutions des FDC de ce métal (pour les particules naturelles prélevées dans différents estuaires) sont très semblables (figure 3.3).

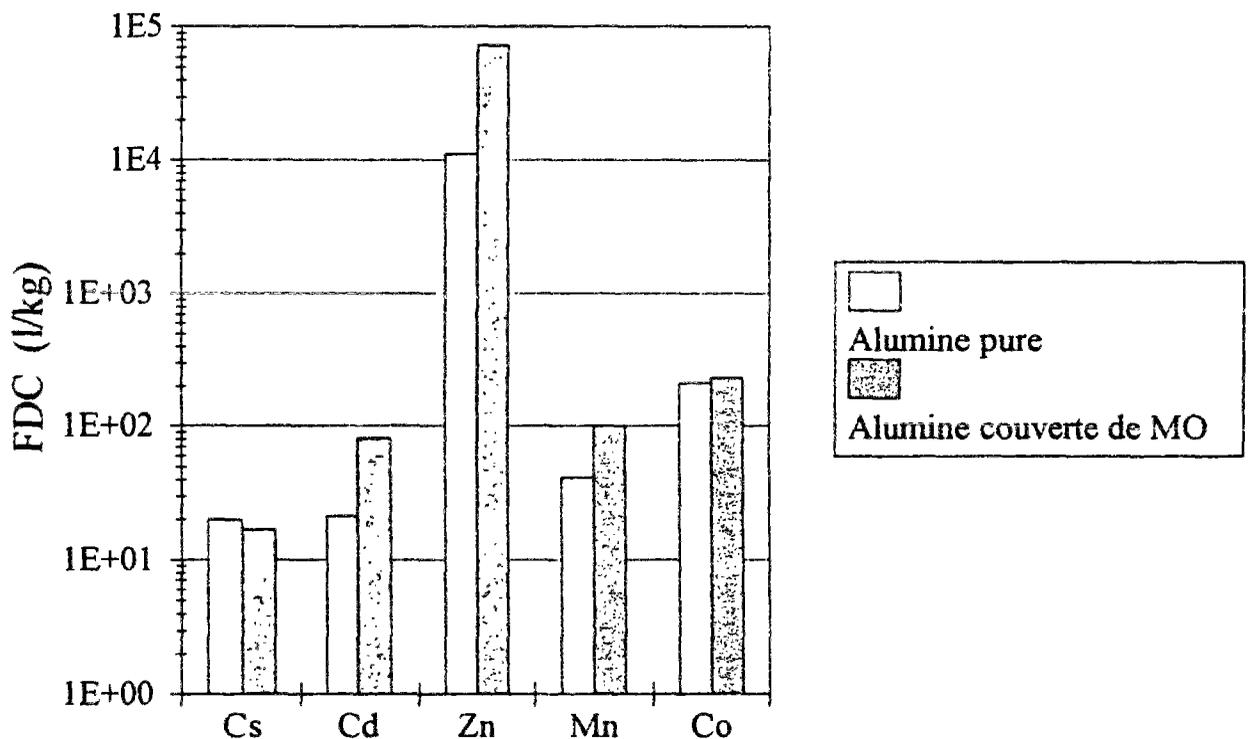
**Figure 6.5:** Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute. Eau du Rhône (Mai 1992) filtrée et exposée aux UV.



Dans le cas de Cd et Zn, les mesures de FDC des particules d'alumine pure sont nettement plus élevées que celles des particules couvertes de "coating" de l'eau de fleuve du Rhône (d'un facteur 4 pour Cd et plus de 6 pour Zn). Au contraire, les mesures de FDC de Cd et Zn des particules d'alumine pure sont plus faibles que celles des particules d'alumine couverte de "coating" de l'eau de mer (d'un facteur 4 pour Cd et 3 pour Zn, figures 6.5 et 6.6). Ce

dernier résultat indique que la matière organique adsorbée modifie la réactivité de surface des particules vis-à-vis de Cd et Zn. Cependant le fait de plonger de particules couvertes de MO dans de l'eau passée aux UV ne contenant pas de MO dissoute pourrait entraîner la désorption de la MO adsorbée. La désorption de la MO entraîne la complexation en solution des métaux et tend à diminuer les FDC. Donc les valeurs réelles de FDC sur des particules d'alumine couvertes de MO dissoute sont plus élevée que celles mesurées. En dépit de ce biais expérimental, les mesures de FDC de Cd et Zn des particules d'alumine couvertes de MO sont plus élevés que ceux de l'alumine pure dans le cas de l'eau de mer (M129). Ce résultat montre que la matière organique adsorbée fait accroître considérablement la réactivité de surface de l'alumine vis-à-vis de Cd et Zn en eau de mer. En eau douce c'est le contraire, les composés organiques désorbés l'emportent.

Figure 6.6: Comparaison des FDC de l'alumine pure avec ceux de l'alumine couverte de MO dissoute. Eau du mer (Mai 1992) filtrée et exposée aux UV.



Les FDC de Cd des échantillons d'eau de mer sont nettement plus faibles que ceux des échantillons d'eau du Rhône à cause de la formation de chlorures de cadmium

Dans le cas de Mn et Co les mesures de FDC de l'alumine pure et de l'alumine couverte de MO dissoute sont sensiblement égales. Compte tenu de la désorption éventuelle de la MO adsorbée mentionnée ci-dessus, les réactivité de surface des particules d'alumine couvertes de MO dissoute sont sûrement plus élevées dans le cas de Mn et Co que celles de l'alumine pure.

#### **6.4. Sorption des métaux par la matière organique estuarienne fraîchement adsorbée à la surface des particules d'alumine (essais in Situ)**

Plusieurs auteurs ont mentionné le contrôle des propriétés de surface des particules par la matière organique adsorbée à leur surface (Hunter et Liss, 1979). Dans la section précédente nous avons montré que la matière organique estuarienne du Rhône, adsorbée sur les particules d'alumine, peut accroître leurs réactivité de surface vis-à-vis des métaux. Nous nous intéressons alors à l'effet de la variation de la nature et de l'origine de cette matière organique fraîchement adsorbée sur la réactivité de surface des particules d'alumine vis-à-vis des métaux étudiés.

##### **6.4.1. Mode expérimental**

Des expériences de fixation de matière organique dissoute sur des particules d'alumine ont été effectuées lors des missions Cecile (Sept 90) et Liza (Avril 90) dans l'estuaire de l'Ebre; Chou (Avril 90), Cyril (Mars 91), Viviane (Nov 91) et Procor (Mai 92) dans l'estuaire du Rhône et Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Un volume de 2 litres de chaque échantillon prélevé est filtré par un filtre en fibre de verre GF/F 0.7  $\mu\text{m}$  de taille de pores et prégrillé durant une nuit à 450°C. Nous injectons dans les solutions filtrées des particules d'alumine prélavées. La quantité d'alumine ajoutée est calculée de telle sorte que la concentration en particules soit de l'ordre de 10 mg.l<sup>-1</sup>. Après 24 heures nous procédons à des expériences de marquage d'une partie de l'échantillon avec le mélange de radionucléide habituel (<sup>109</sup>Cd, <sup>60</sup>Co, <sup>134</sup>Cs, <sup>54</sup>Mn et <sup>65</sup>Zn).

Nous procédons ensuite de façon similaire aux essais de marquage de solutions naturelles et nous déterminons les FDC des différents radionucléides au bout de quatre heures de temps d'incubation.

Un volume de 0.5 litre de la solution non marquée est filtré utilisant un filtre GF/F 0.7  $\mu\text{m}$  prépesé. Ce filtre est séché à 35°C, après la filtration, et est destiné pour la mesure du COP adsorbé à la surface des particules d'alumine. Un volume de 10 ml de filtrat est empoisonné par  $\text{HgCl}_2$ , et est mis dans un tube en verre afin de mesurer le COD.

#### **6.4.2. Cinétiques de sorption de métaux sur l'alumine**

Des expériences de cinétiques de sorption de métaux sur des particules d'alumine allant jusqu'à 1 jour de temps d'incubation ont été effectuées. Nous avons mené deux expériences de cinétiques de sorption lors de la mission Mari sur l'Escaut (Mari01 et Mari12), et deux lors de la mission Viviane dans l'estuaire du Rhône (Vivi08 et Vivi10.2). Les résultats sont représentés par le tableau A6 3 en annexe

Les résultats obtenus par ces expériences de cinétique montrent une phase de sorption rapide (< 1 heure) et presque totale pour tous les radionucléides. Pour les quatre échantillons et pour tous les métaux, comme pour les essais de cinétique sur les particules naturelles, les valeurs de FDC obtenues après 4 heures de temps d'incubation sont représentatives des processus d'échange à court terme

Des expériences de désorption rapide (10 min) ont été effectuées sur des particules d'alumine sur lesquelles a été adsorbée de la matière organique dissoute prélevée dans l'estuaire de l'Escaut. Nous calculons les taux de désorption rapide et les taux de désorption maximale comme indiqué dans la section (2.4). Les résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau (2.4). La comparaison des taux de désorption rapide avec les taux de désorption maximale montrent que les processus de sorption des métaux sur les particules d'alumine sont

majoritairement réversibles. Comme pour les particules naturelles, dans tous les cas, plus de 60% de métaux adsorbés sont désorbés instantanément, i.e. moins de cinq minutes. Cette phase de désorption instantanée concerne 72% du Cd, 60% du Cs, 92% du Mn, 81% du Zn et 81% du Co. Ce qui n'exclut pas qu'on puisse en désorber davantage à l'échelle de temps de 4 heures.

### 6.4.3. Coefficients de distribution rapide (FDC)

Dans la section précédente nous avons obtenu deux résultats importants. Le premier est que les valeurs de coefficients de distribution obtenues après quatre heures de temps d'incubation, pour les particules d'alumine, sont représentatives des processus d'échange à court terme. Le second est la réversibilité des réactions de sorption de métaux sur les particules d'alumine, qui souligne le fait que les processus de sorption à court terme concernent principalement la fraction labile et facilement échangeable de ces métaux.

Les estuaires sont des milieux où les réactions de sorption et de désorption peuvent être favorisées par les changements rapides des propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Les colloïdes naturels minéraux et organiques ont une grande tendance à être adsorbés sur des particules plus grosses (argiles, calcites etc...) pour former une couverture externe qui modifie les propriétés de surface des particules. La réactivité de surface de ces particules couvertes de "coating" dans la solution peut être contrôlée par la réactivité du "coating", bien que ce dernier peut ne représenter qu'une infime partie de la surface (Buffle, 1990; Davis, 1982, 1984). La comparaison des FDC obtenus à partir de la sorption de métaux sur des particules d'alumine couverte de matière colloïdale minérale ou organique, avec les FDC obtenus sur les particules naturelles nous permettrait de mettre en évidence ces hypothèses. Dans les sections suivantes nous comparons les résultats des expériences de sorption de métaux sur des particules d'alumine couvertes de MO dissoute provenant de différents estuaires et prélevées à différentes saisons. Nous soulignons les principales caractéristiques communes ainsi que les spécificités des résultats obtenus pour chaque métal.

Des expériences de sorption de métaux sur des particules d'alumine couverte de matière organique dissoute adsorbée à leur surface ont été effectuées lors des missions Cecile et Liza dans l'estuaire de l'Ebre, Chou, Cyril, Viviane et Procor dans l'estuaire du Rhône et la mission Mari dans l'estuaire de l'Escaut. Les résultats des FDC relatifs aux expériences de sorption sur des particules d'alumine couvertes de MO au bout de 4 heures de temps d'incubation sont présentés par le tableau A6.4 en annexe. Les évolutions des FDC en fonction de la salinité pour chaque métal sont présentées par les figures 6.7. Les présentations de la variation des FDC de l'alumine couverte de MO avec ceux des particules naturelles des mêmes échantillons sont données par les figures A6.2 en annexe.

La comparaison des FDC de l'alumine couverte de matière organique avec ceux des particules naturelles nous permettent d'avoir une idée sur l'effet de la MO et des colloïdes minéraux qui s'adsorbent sur les particules sur les processus de sorption et désorption. En effet la phase dissoute étant la même pour chaque échantillon, la variation des FDC des particules naturelles avec ceux de l'alumine couverte de MO dépend de la réactivité de surface des particules.

Ecrivons l'expression des FDC par le modèle de complexation de surface pour les particules naturelles et l'alumine. Nous effectuons l'hypothèse que la présence d' $Al_2O_3$  ne change pas significativement la composition de la phase dissoute:

$$FDC_N = \frac{Ks_N(M).Ns_N(M)}{K'(M) + Kl(M).L(M)} \quad (6.22)$$

$$FDC_A = \frac{Ks_A(M).Ns_A(M)}{K'(M) + Kl(M).L(M)} \quad (6.23)$$

où l'indice "N" fait référence aux particules naturelles et l'indice "A" aux particules d'alumine couvertes de matière organique adsorbée.

La combinaison des deux équations précédentes (6.23) et (6.24) donne:

$$FDC_A(M) = \frac{Ks_A(M).Ns_A(M)}{Ks_N(M).Ns_N(M)} \cdot FDC_N(M) \quad (6.24)$$

L'équation (6.25) montre que la variation des FDC des particules d'alumine couvertes de matière organique avec ceux des particules naturelles est contrôlée par le rapport des réactivités de surface des particules d'alumine et naturelles (à condition que la présence d'alumine ne modifie pas K<sub>l</sub>L). Notons bien que si cette variation est linéaire et que la pente est voisine de 1 cela veut dire que la réactivité de surface de l'alumine couverte de matière organique est la même que celles des particules naturelles et suggérerait fortement que la matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules naturelles ou artificielles est le principal facteur contrôlant la réactivité de surface de ces particules vis-à-vis des métaux.

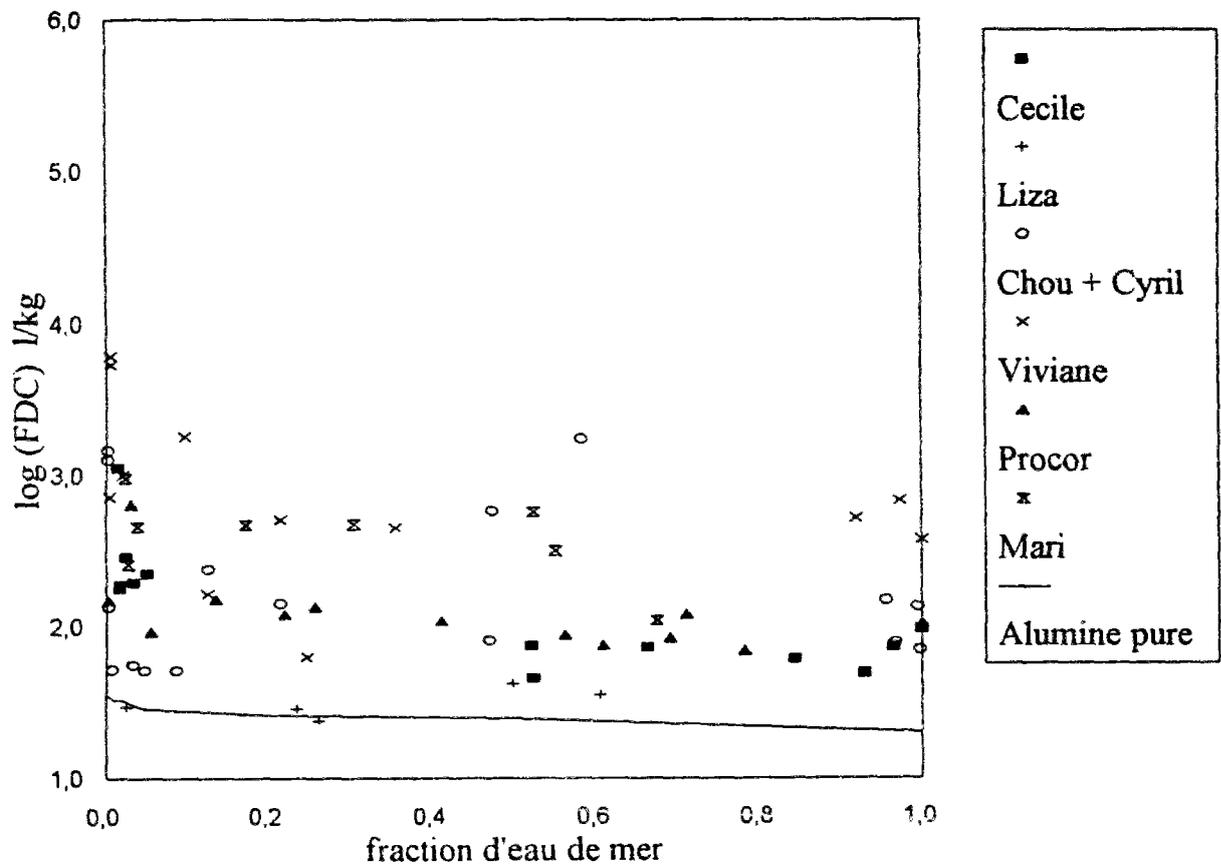
La comparaison des FDC de l'alumine couverte de MO avec ceux de l'alumine pure plongée dans de l'eau passée aux UV, permet de mettre en évidence l'importance des composés organiques dissous qui s'adsorbent ou non à la surface des particules en suspension dans les transferts solide/liquide de métaux. Nous représentons par les figures 6.7 les variations des FDC de l'alumine couverte de MO estuarienne en fonction de la salinité. Nous représentons sur le même graphique pour chaque métal les variations des FDC de l'alumine pure plongée dans de l'eau passée aux UV avec la salinité.

#### Césium:

La représentation des FDC de l'alumine couverte de matière organique estuarienne en fonction de la fraction d'eau de mer montre une légère tendance de diminution pour toutes les missions. Les valeurs obtenues varient entre 30 et 10<sup>4</sup> l.kg<sup>-1</sup> (figure 6.7.a). Le profil de variation des FDC en fonction de la fraction d'eau de mer lors de la mission Cecile (Ebre, Sept 90) et Procor (Procor, Mai 92) est très régulier et montre une diminution de plus d'un facteur 10. Dans le cas de la mission Liza (Ebre, Avril 90), les FDC sont peu variables et valent en moyenne 30 l.kg<sup>-1</sup>. Dans le cas de la mission Chou (Rhône, Avril 90) et Cyril (Rhône, Mars91),

les FDC sont très variables et montrent des fluctuations qui s'élèvent à un facteur 100. Dans le cas de la mission Mari (Escaut, Mars 92), on note une légère tendance de diminution. Les FDC de l'alumine pure diminuent avec la salinité de 35 à 20 l.kg<sup>-1</sup>.

Figure 6.7.a: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.  
(Césium)



Il est bien connu que la MO adsorbée à la surface des particules naturelles ou artificielle augmente les charges négatives de surface (Hunter et Liss, 1979; cette étude). Les charges négatives à la surface accroissent les forces d'attraction électrostatiques vis-à-vis du césium et donc les FDC de ce métal.

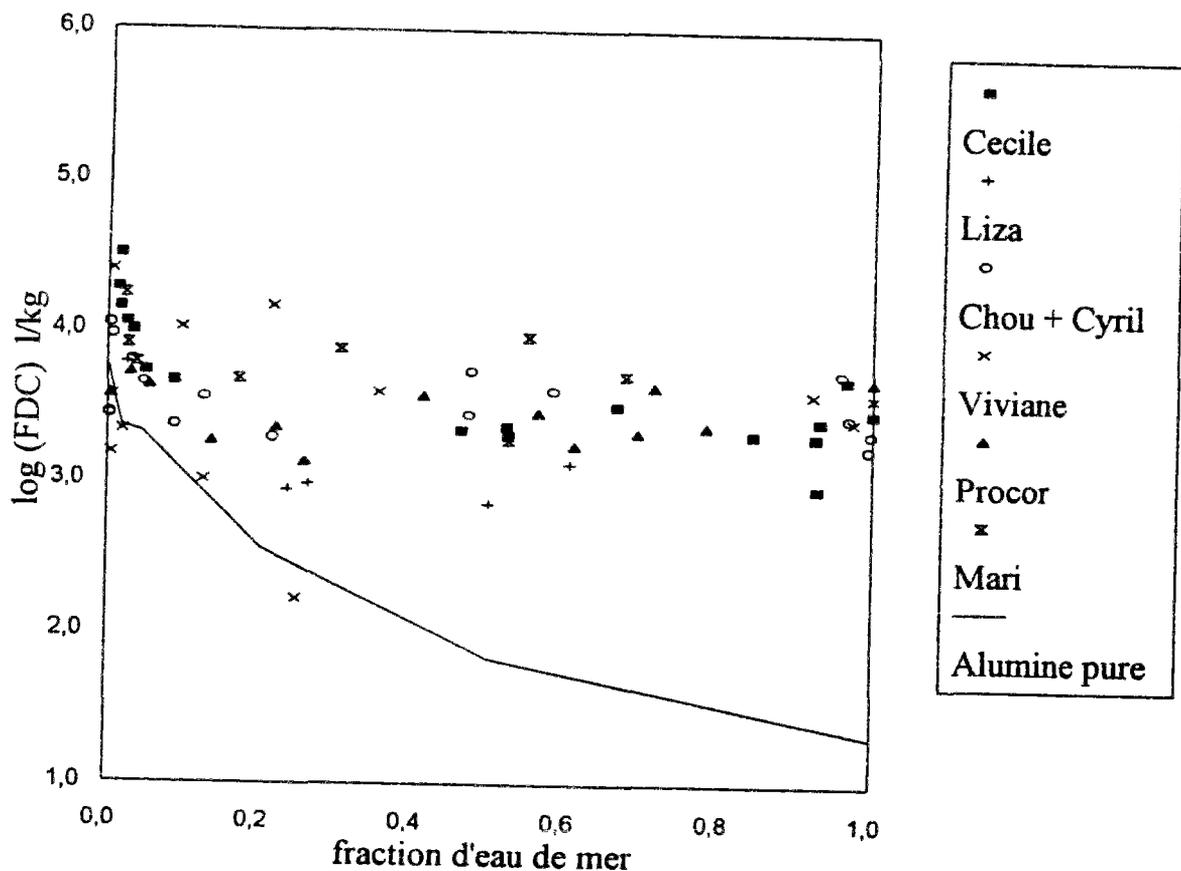
Dans le cas du césium, la comparaison des FDC de l'alumine couverte de matière

organique estuarienne et ceux des particules naturelles est représentée par la figure A6.2.a. Les FDC des particules naturelles sont nettement supérieurs aux premiers (d'un facteur variant de 1 à 100 et de 10 en moyenne). Cependant, les points sont très dispersés et il n'y a pas de corrélation nette entre les mesures des deux expériences.

### Cadmium:

Dans le cas du cadmium, les FDC des particules d'alumine couvertes de MO varient entre  $10^3$  l.kg<sup>-1</sup> et  $3 \cdot 10^4$  l.kg<sup>-1</sup>. Ils montrent une légère tendance de diminution avec la salinité dans les estuaires étudiés (figure 6.7.b). Cette diminution atteint plus d'un facteur 10 pour la mission Cecile (Ebre, Sept 90). Pour les autres missions, les valeurs des FDC sont dispersées.

Figure 6.7.b: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.  
(Cadmium)



Les FDC de l'alumine pure varient de 21 (en mer) à  $5.6 \cdot 10^3 \text{ l.kg}^{-1}$  (Rhône). Les FDC de l'allumine couverte de MO estuarienne dissoute sont 10 fois plus élevés que ceux de l'alumine pure pour des échantillons de même salinité. Il faut alors noter que dans le cas de l'alumine couverte de MO, Cd peut réagir avec la MO dissoute et les colloïdes dans la phase liquide. Ce résultat confirme encore le fait que la MO adsorbée accroît la réactivité de surface des particules vis-à-vis de ce métal.

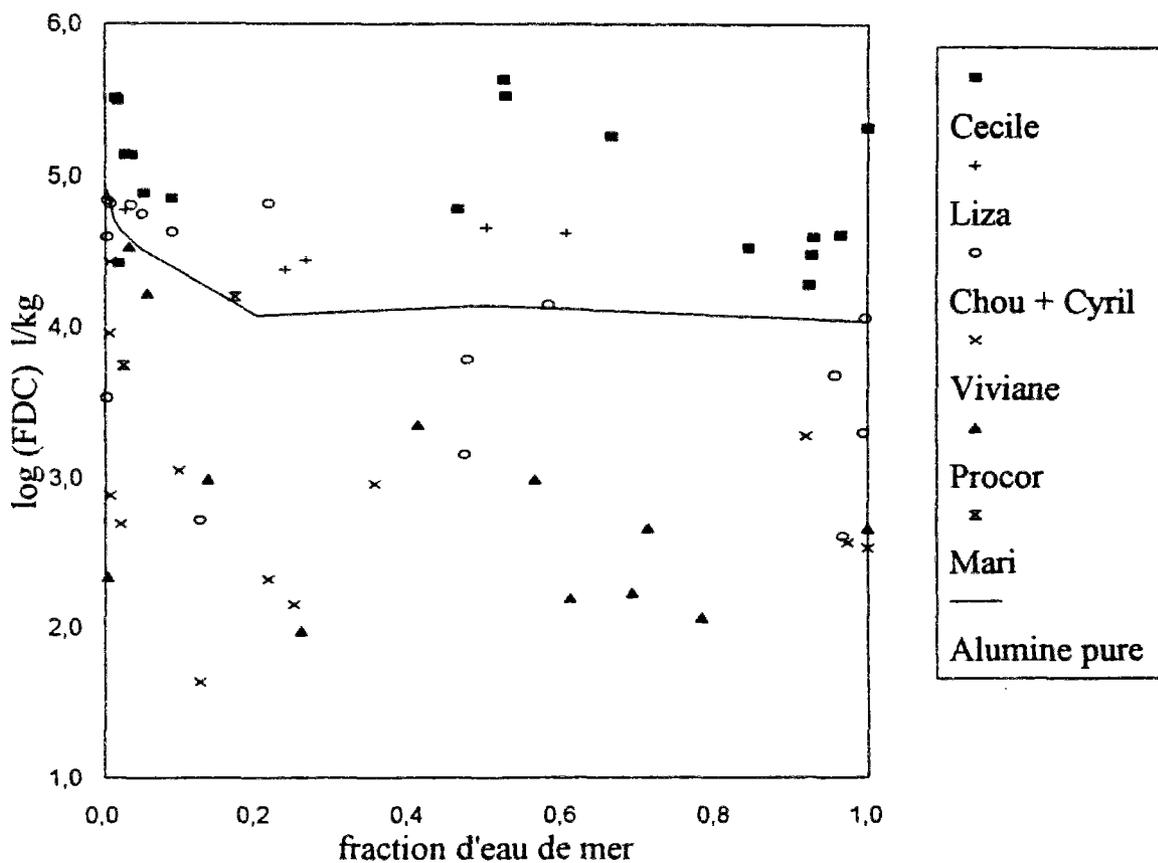
Par ailleurs, toute mission confondue les FDC des particules d'alumine couvertes de matière organique sont du même ordre de grandeur que ceux des particules naturelles (figure A6.2.b en annexe). Dans l'estuaire de l'Ebre lors des missions Cecile et Liza, les FDC des particules naturelles sont plus élevés d'un facteur 3, que ceux des particules d'alumine. Dans les estuaires du Rhône et de l'Escaut, les variations des FDC des particules d'alumine avec ceux des particules naturelles montrent un nuage de points dispersé autour de la droite 1/1.

Pour toutes les missions, les FDC des particules d'alumine montrent une relation positive avec ceux des particules naturelles. Ce qui montre que les coatings organiques jouent un rôle important dans le contrôle de la réactivité de surface des particules vis-à-vis du cadmium.

#### **Zinc:**

Dans le cas du zinc, les FDC de l'alumine pure varient de  $1.1 \cdot 10^4$  à  $8.1 \cdot 10^4 \text{ l.kg}^{-1}$ . Les FDC de l'alumine couverte de MO dissoute varient de  $10^2$  à  $4 \cdot 10^5 \text{ l.kg}^{-1}$ . La présence de MO dissoute entraîne des mesures de FDC supérieures ou inférieures aux mesures de FDC de l'alumine pure plongées dans de l'eau naturelle passée aux UV (figure 6.7.c). D'une part la MO adsorbée à la surface des particules d'alumine change la réactivité de surface de ces particules vis-à-vis du zinc. D'autre part, La MO dissoute en solution contribue à la complexation des ions Zn dans la phase dissoute et inhibe leurs fixation à la surface des particules. Ainsi les coefficients de distribution sont plutôt contrôlés par la composition de la solution et non par la nature primaire des particules en suspension.

Figure 6.7.c: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.  
(Zinc)



Comme dans le cas des FDC des particules naturelles, les profils de variation des FDC du zinc des particules d'alumine ne sont pas réguliers et montrent d'importantes fluctuations dans tous les estuaires et toutes les missions. Ces fluctuations s'élèvent à un facteur  $10^4$  et ne montrent aucune tendance avec la salinité n'est observée (figure 6.7.c).

Les mesures de FDC du zinc sur des particules d'alumine varie de 100 à  $3.4 \cdot 10^5$  l.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs les plus hautes de FDC sont obtenues lors de la mission Cecile dans l'Ebre

(Septembre 1990), alors que les plus faibles sont obtenues dans le Rhône lors des missions Viviane (Novembre 1991) et Procor (Mai, 1992).

Par ailleurs, la comparaison des FDC des particules d'alumine avec les FDC des particules naturelles montre l'existence d'une nette corrélation avec une pente voisine de 1 (figure A6.2.c en annexe). Ce résultat montre que la matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules peut contrôler la réactivité de surface des particules vis-à-vis du zinc. D'autant plus que nous avons observé dans la section 6.3 que la sorption de MO sur les particules d'alumine a modifié significativement la réactivité de surface des particules vis-à-vis de Zn et Cd.

#### **Manganèse et Cobalt:**

Dans le cas du manganèse et du cobalt, les FDC de l'alumine pure varient de 40 à  $2.1 \cdot 10^3$  l.kg<sup>-1</sup>. Les FDC de l'alumine couverte de MO dissoute varient de 15 à  $2 \cdot 10^3$  l.kg<sup>-1</sup>. Les conclusions tirées pour le zinc sont aussi valables pour ces deux métaux.

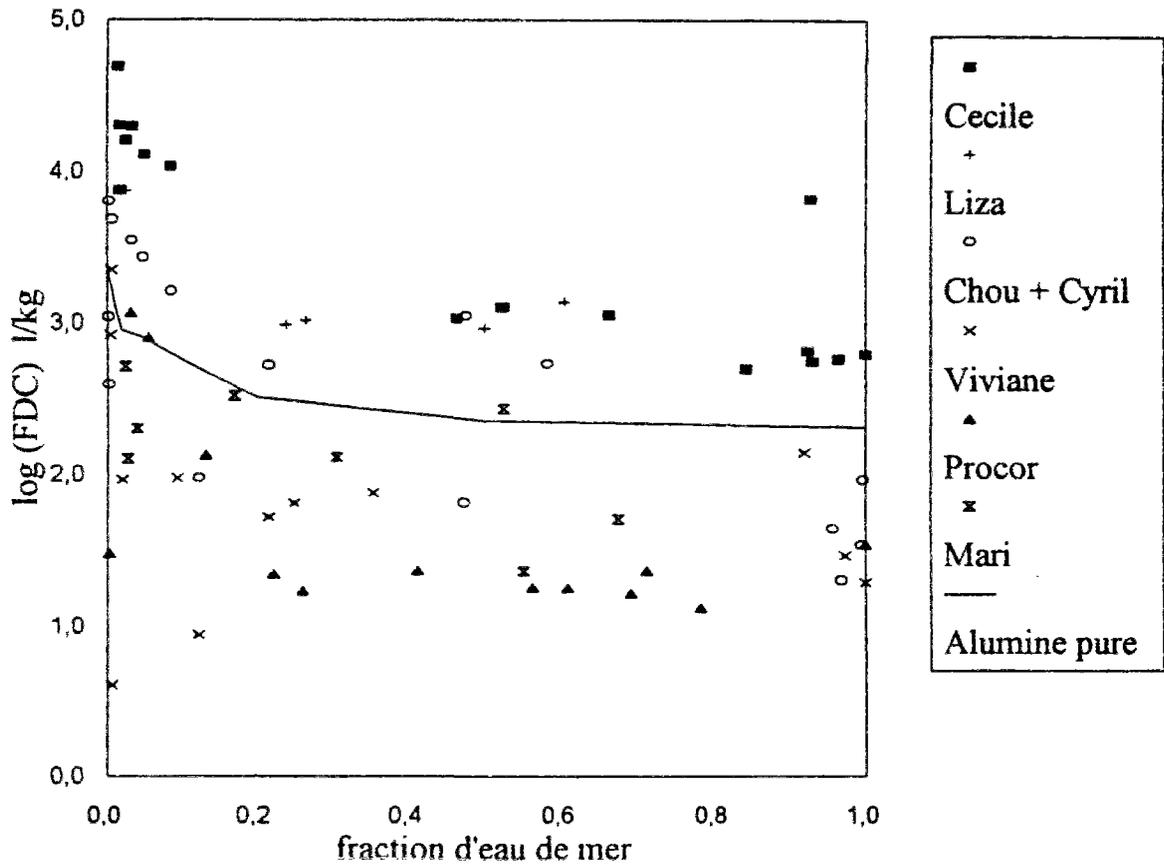
Les valeurs de FDC de Mn et Co relatives aux expériences de sorption sur des particules d'alumine couverte de matière organique estuarienne sont très variables d'une mission à l'autre de plus d'un facteur  $10^3$  (figures 6.7.d et 6.7.e). Rappelons que les mesures de FDC pour les particules naturelles varient d'un facteur de plus que  $10^4$ .

Cependant contrairement au zinc, chaque mission prise à part, les profils de variation des FDC avec la salinité montrent une cohérence et une nette décroissance d'un facteur allant de 10 à 100 pour Mn. Dans le cas de Co cette réduction avec la salinité atteint un facteur 30 en moyenne dans l'Ebre et le Rhône.

La comparaison des FDC de Mn et Co de l'alumine couverte par de la matière organique et ceux des particules naturelles montrent une nette corrélation, indiquant comme pour ces deux métaux, que la matière organique adsorbée est un facteur important contrôlant



Figure 6.7.e: Evolution des FDC de particules d'alumine couvertes de matière organique en fonction de la salinité dans les estuaires.  
(Cobalt)



## 6.5. Conclusion

Les expériences de titrage, nous ont permis de montrer que la matière organique naturelle adsorbée à la surface des particules d'alumine jouent un rôle très important dans le transfert de protons à l'interface solide/liquide. Ces composés organiques paraissent contrôler les propriétés physico-chimiques de surface des particules qui les accueillent.

La MO dissoute contrôle la répartition des métaux (excepté Cs) entre les phases dissoute et particulaire plutôt que la composition primaire des particules. La matière organique dissoute adsorbée à la surface des particules d'alumine augmente significativement la réactivité de surface des particules qui l'accueillent vis-à-vis de Cd, Zn, Mn et Co. La matière organique dissoute complexe aussi les métaux en solution et inhibe leurs fixation sur les particules solides.



## Conclusion Générale

L'un des problèmes rencontrés lors de l'étude de la pollution des zones estuariennes et côtières est le devenir des métaux transportés par les fleuves et acheminés dans les estuaires vers la mer ouverte.

Le transport des métaux dans le milieu aquatique se fait par deux vecteurs principaux: l'eau et les particules solides en suspension. Le devenir des métaux adsorbés à la surface des particules est lié à celui du solide qui les accueillent, alors que les métaux dissous ou liés à des colloïdes et autres ligands dissous sont transportés par l'eau.

Plusieurs recherches ont montré l'importance des cinétiques de sorption et de désorption de métaux dans le transport de ces derniers dans le milieu aquatique. Newton et al. (comm. pers.) ont montré que les expériences de sorption de métaux de longue durée (72 jours) sur des particules naturelles du Rhône sont presque totalement réversibles. Dans le cadre de notre étude, nous avons montré que les expériences de sorption de métaux à court terme (4 heures), sur des particules estuariennes sont également réversibles.

Ces deux résultats montrent que l'élimination des métaux par les particules qui sédimentent dans les zones estuariennes et côtières n'est pas définitive. Une partie ou la totalité des métaux piégés dans le sédiment est relarguée dans la colonne d'eau si les conditions physico-chimiques du milieu le favorisent. Dans ce cas le problème du devenir des métaux dans le milieu aquatique n'est plus un problème de transport mais plutôt un problème de transfert de ces métaux entre les phases dissoute et particulaire. Bien sûr le transfert concerne uniquement la fraction labile facilement échangeable de métal. Les  $K_D$  sont plutôt utilisés pour étudier le transfert de métaux à long terme entre la phase dissoute et la phase particulaire. Cependant les FDC ( coefficients de distribution rapide) représentent une mesure du transfert de métaux entre l'eau et les suspensions