

Mesures de flux de cadmium dans un sol contaminé par la méthode du DGT

Par

Julien Rachou

Département de chimie

Facultés des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M. Sc.)

En chimie

Décembre 2003

©Julien Rachou, 2003



QD

3

U54

2004

V. 016

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Faculté des études supérieures
Département de chimie

Ce mémoire intitulé :

**Mesures de flux de cadmium dans un sol
contaminé par la méthode du DGT**

Présenté par

Julien Rachou

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. Marius D'Amboise
Président-rapporteur

Dr. Sébastien Sauvé
Directeur de recherche

Dr. Maurice St-Jacques
Membre du jury

Mémoire accepté le :

SOMMAIRE

Il est reconnu que la concentration totale de métal dans un sol n'est pas représentative de sa toxicité, plutôt reliée à sa biodisponibilité. De plus, aucune méthode analytique universelle n'existe pour déterminer cette concentration biodisponible. Le but de ce projet est d'utiliser la méthode du DGT (Gradient diffusif sur couche mince), technique basée sur un échange cationique entre une résine échangeuse d'ions et les métaux dans le sol. Les métaux devront préalablement migrer à travers une couche de diffusion qui va permettre de discriminer les espèces labiles et de mesurer le flux des métaux cibles à travers cette couche. Notre objectif est d'obtenir une donnée représentative de la biodisponibilité et d'étudier l'influence de certaines propriétés du sol comme le pH et la concentration en matière organique. J'ai choisi d'opérer avec le cadmium pour plusieurs raisons : il présente un problème environnemental grandissant et la mesure de sa concentration labile en solution par DPASV (Voltamétrie anodique par impulsion différentielle) est bien développée. Il a été possible d'obtenir des valeurs quantitatives de concentrations labiles de la solution de sol ainsi que des valeurs de flux de cadmium du sol vers la solution de sol, qui ont permis d'émettre certaines conclusions quand à l'effet du pH et de la matière organique.

Une augmentation de ces paramètres sur le sol étudié réduit le flux de cadmium. La matière organique agit sur la sorption du cadmium de la phase solide et sur la complexation des métaux dans la solution de sol alors que le pH semble agir principalement sur la sorption.

Mots clés : DGT – Cadmium – Flux – Biodisponibilité – pH – Matière organique

SUMMARY

Total soil metal content alone is not a good measure of short term bioavailability and not a very useful tool to determine toxicity risks from soil contamination. Moreover, no universal analytical techniques give good correlations with bioavailable concentrations.

The aim of this project was to use the DGT (Diffusive Gradients in Thin films). DGT accumulates metals on a well-defined resin surface. The guiding principle is that the target analyte is accumulated at a rate proportional to its external concentration. The presence of a layer of diffusive gel makes possible the discrimination of labile species and the measure of target metals fluxes through this layer. The objective is to obtain a representative value of bioavailability and to study the impact of parameters like pH and organic matter.

Furthermore, we chose to work with cadmium for two reasons: it presents a growing environmental problem and labile cadmium measurements by DPASV (Difference pulse anodic stripping voltammetry) in soil solution are well known. It is therefore possible to obtain quantitative values of labile cadmium concentrations from soil solutions as well as cadmium fluxes from the soil's solid phase to the soil solution. This allows us to evaluate the effects of pH and organic matter.

An increase of these two parameters decreases the fluxes of cadmium from soil to solution. However, organic matter affects both the sorption of cadmium from soil solids and the complexation of cadmium in the soil solution whereas the effect of liming is more pronounced on the sorption of cadmium to the soil particles.

Key words: DGT – Cadmium - Flux – Bioavailability – pH – Organic matter

TABLE DES MATIÈRES

Le mémoire est rédigé en français hormis les 3 articles reproduits tels que soumis ou en prévision de l'être, soit en anglais. Les articles seront suivis de leur bibliographie respective alors que les références utilisées dans les différentes parties en français (introduction et conclusion) seront rassemblées dans une section bibliographique à la fin du mémoire.

SOMMAIRE	iii
SUMMARY	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
GLOSSAIRE	xii
REMERCIEMENTS	xv

1	Introduction générale	1
1-1	Les sols et les plantes	4
1-2	Le pH et la matière organique	9
1-3	Les éléments traces : le cadmium	10
1-4	Le DGT	20
2	Effets du pH	31
2-1	Introduction	31
2-2	Article (<i>en anglais</i>)	36
2-3	Conclusion	61
2-4	Bibliographie	63
3	Effets de la matière organique	66
3-1	Introduction	66
3-2	Article (<i>en anglais</i>)	69
3-3	Conclusion	95
3-4	Bibliographie	97

4	Limites de la méthode	100
4-1	Introduction	100
4-2	Article (<i>en anglais</i>)	102
4-3	Conclusion	112
4-4	Bibliographie	113
5	Conclusion générale	115
	Bibliographie	118

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Paramètres ayant une influence sur la solution de sol	9
Figure 1-2 :	Cycle de vie des métaux	12
Figure 1-3 :	Spéciation du cadmium	15
Figure 1-4 :	Distribution des complexes de cadmium en fonction de la concentration en chlorure	16
Figure 1-5 :	Variation du log de l'activité des différentes paires ioniques de cadmium en fonction du pH	17
Figure 1-6 :	Equilibre de la solubilité minérale en solution de sol pour le cadmium	18
Figure 1-7 :	Vue transversale d'un DGT	21
Figure 1-8 :	Représentation schématique de la concentration d'un ion à travers un DGT	23
Figure 1-9 :	Représentation schématique de la concentration d'un ion à travers un DGT dans le cas (a) d'un fort réapprovisionnement du sol vers la solution de sol et dans le cas (b) où la solution de sol est amoindrie proche du DGT due à un réapprovisionnement plus faible du sol vers la solution de sol	26
Figure 1-10 :	Représentation des différents flux imposés par le DGT	27

Figure 2-1 :	Effet du pH sur la variation de la charge de surface d'un sol	32
Figure 2-2 :	Cadmium biogeochemical reactions in soils after addition as a trace component in sewage sludge	39
Figure 2-3 :	Processes induced by DGT in the soil solution concentration	40
Figure 2-4 :	Model of metal fluxes to the DGT device	42
Figure 2-5 :	Soil solution concentration of labile Cd as a function of total dissolved Cd	53
Figure 2-6 :	Concentration of the initial labile Cd in the soil solutions as a function of total soil Cd	54
Figure 2-7 :	Concentration of Cd in the elution solution as a function of the concentration of labile Cd in initial soil solution	55
Figure 2-8 :	Flux variations as a function of total soil Cd	56
Figure 3-1 :	Processes induced by DGT in the soil solution concentration	71
Figure 3-2 :	Soil solution concentration of labile cadmium as a function of total organic matter concentration in soil for the sandy soil	86
Figure 3-3 :	Soil solution concentration of labile cadmium as a function of total organic matter concentration in soil for the clay soil	86
Figure 3-4 :	Soil solution concentration of labile cadmium as a function of total organic matter concentration in soil for the organic soil	87

Figure 3-5 :	Soil organic matter concentration as a function of the ratio of the initial labile cadmium and the total cadmium in the soil solutions for the sandy soil	88
Figure 3-6 :	Flux variation as a function of total soil cadmium for the sandy soil	90
Figure 3-7 :	Flux variation as a function of total soil cadmium for the clay soil	90
Figure 3-8 :	Flux variation as a function of total soil cadmium for the organic soil	91
Figure 4-1 :	Representation of the diaphragm cell used	105
Figure 4-2 :	Diffusive coefficients with standard deviation	108

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I-I :	Concentrations moyennes mondiales de quelques métaux dans des sols non contaminés	11
Tableau II-I :	Principaux complexes de cadmium et leur constante de formation	33-34
Tableau II-II :	Dataset with soil at natural pH	49
Tableau II-III :	Dataset with limed soil	50
Tableau III-I :	Dataset with sandy soil	81
Tableau III-II :	Dataset with clayed soil	82
Tableau III-III :	Dataset with organic soil	83

GLOSSAIRE

CEC : capacité d'échange cationique

COT : carbone organique total

DGT : diffusive gradients in thin films

DOM : matière organique dissoute

DPASV : differential pulse anodic stripping voltammetry

ICP-AES : inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry

SOM: matière organique solide du sol

WHC: capacité maximale de rétention d'eau

Voici la liste des paramètres utilisés dans ce rapport avec leur unité respective :

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Description</i>
S^0	$\mu\text{g Cd L}^{-1}$	Concentration initiale de la solution de sol
S^1	$\mu\text{g Cd L}^{-1}$	Concentration finale de la solution de sol

Les indices L et T caractériseront respectivement le pool en métal labile et en métal total.

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Description</i>
$[\text{Cd}]_{\text{tot}}$	mg Cd kg^{-1}	Concentration de la phase solide obtenue par digestion dans HNO_3 concentré
V_{HNO_3}	mL	Volume de HNO_3 utilisé pour l'extraction de la résine
V_{gel}	mL	Volume du gel de résine
C_e	mg Cd L^{-1}	Concentration en cadmium dans la solution éluée
M	μg ou ng	Masse de cadmium sur la résine
C_a	$\mu\text{g Cd mL}^{-1}$	Moyenne dans le temps de la concentration à l'interface du DGT
F	$\mu\text{g Cd cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Flux de la solution de sol vers le DGT
R	Sans dimension	Rapport entre C_a et S^0_L

<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Description</i>
A	cm ²	Aire du DGT en contact avec le sol
D	cm ² s ⁻¹	Coefficient de diffusion dans la couche de diffusion
t	h ou s	Temps de déploiement du DGT
Δg	cm	Épaisseur de la couche de diffusion
f _e	Sans dimension	Facteur d'élution de la résine dans HNO ₃

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Sébastien Sauvé de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour tout son apport, tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Ses conseils et son soutien tout au long de cette maîtrise ont été grandement appréciés.

Un grand merci au professeur William Hendershot pour son support financier ainsi que pour son aide dans l'élaboration des articles.

Je remercie aussi toutes les personnes travaillant ou ayant travaillé dans ce laboratoire pendant la période 2002-2003. Je garderai un grand souvenir de chacune d'entre elles et l'amitié cr e e restera pour longtemps.

Je tiens à féliciter mes parents ainsi que toute ma famille pour leur courage et leur soutien permanent même si la question : « Tu finis quand ? » était devenue un peu déconcertante !

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant cette maîtrise et qui m'ont fait partager des moments inoubliables.

Je voudrais aussi manifester de la reconnaissance à toutes les personnes qui me sont chères.

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE *

Durant les dernières années, la qualité de l'environnement est devenue un sujet prépondérant et omniprésent de notre société. Il a été révélé que la qualité de la vie était directement reliée à une nature saine et réciproquement. De plus, le 21^{ème} siècle confronte la communauté scientifique à de récents problèmes comme les changements climatiques (effet de serre), l'accroissement des catastrophes naturelles, l'épuisement des ressources naturelles, ainsi qu'une pollution de l'environnement. De ce fait, les sciences environnementales connaissent une activité croissante.

Pendant longtemps, les sols ont été considérés comme des agents "auto-épurateurs" capables de filtrer et de digérer toutes les substances polluantes. Cependant aucune analyse sérieuse des phénomènes n'était effectuée. De nos jours, le sol est reconnu comme une ressource naturelle importante. La vitalité et la santé du sol assurent la qualité de l'eau, de la nourriture et d'innombrables microorganismes sont tributaires du sol. De plus, les sols servent d'habitat à une multitude d'espèces, retiennent et filtrent l'eau et séquestrent le carbone, ce qui contribue à réduire l'effet de serre. Cependant, une industrialisation rapide durant les dernières années a fortement perturbé les cycles biogéochimiques. Une accumulation locale d'éléments traces, principalement due à des émissions

* La bibliographie concernant ce chapitre débute à la page 118.

anthropiques, a conduit au dépassement des seuils de toxicité tolérés. De plus, à l'inverse des polluants organiques, les polluants inorganiques ne sont pas dégradables que ce soit par voie physico-chimique, thermique ou biologique. On perçoit mieux les problèmes environnementaux encourus. L'analyse des transferts des métaux traces dans les sols, dans les plantes, ou vers les nappes phréatiques est essentielle à la détermination des risques pour la santé et l'environnement.

De part les conséquences engendrées par cette pollution, une thématique de gestion des sols basée sur la durabilité des pratiques de gestions de sols a été instaurée. Celle-ci est fondée sur la connaissance des comportements biogéochimiques.

Au niveau des éléments traces, des notions de spéciation et de biodisponibilité sont apparues pour définir les formes chimiques et structurales des métaux pouvant entraîner une toxicité (1, 2, 3). Ces termes ont des significations différentes selon les auteurs mais pour clarifier leur usage dans ce mémoire, nous leur attribueront les définitions suivantes :

Spéciation : répartition entre les différentes espèces
chimiques métalliques en solution (de sol).

Solution de sol : solution aqueuse en équilibre avec le sol (correspond
expérimentalement à un mélange de 10 g de sol et de 20 mL de KNO_3 0.01M,
agité pendant une nuit et filtré à 0.45 μ m).

Biodisponibilité : espèces chimiques, dites ‘labiles’,

assimilables par un organisme vivant.

Labiles : somme des métaux sous leur forme libre (Cd^{2+})

et liés à des ions inorganiques.

(Ex : $[Cd]_{labile} = [Cd^{2+}] + [CdCl^+] + [CdSO_4^{\circ}] + [CdOH^+] + [CdHCO_3^+]$)

Ces concepts sont indispensables pour comprendre et minimiser l'impact toxicologique des polluants. En effet, il est reconnu que la concentration totale de métal dans un sol n'est pas représentative de sa toxicité (1, 2, 4).

La phytoremédiation (phytoextraction) de sols contaminés en métaux toxiques requiert l'intégration de nombreux paramètres interconnectés comme les caractéristiques des sols ou les propriétés des contaminants. L'ensemble de ces paramètres n'est pas encore totalement maîtrisé. Par voie de conséquences, le manque de techniques permettant une mesure représentative de la biodisponibilité des métaux toxiques a conduit un groupe de chercheurs à concevoir une approche appelée DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*) (5). Cette méthode analytique (détaillée ci-après) permet la mesure *in situ* ou non de données utiles à la spéciation et à la biodisponibilité d'éléments traces. En effet, cette technique rend possible, de par ses propriétés cinétiques et chimiques, la distinction entre espèces labiles et complexes inertes. Cependant, la principale différence avec les méthodes usuelles vient du fait que le DGT opère en imposant une perturbation au sol, comparable à celle imposée par les racines des plantes, et va mesurer les effets de

cette perturbation ce qui lui confère une analogie étroite avec les espèces naturelles vivantes.

Les phénomènes de sorption – désorption, dissociation – complexation et de diffusion vont ainsi être pris en compte dans les valeurs mesurées et de nombreux paramètres sont ainsi intégrés par rapport aux autres techniques analytiques.

Étudié seulement depuis une dizaine d'années, cette méthode n'en est qu'aux prémices de son utilisation mais connaît déjà un engouement de par les avantages qu'elle présente.

Le DGT sera utilisé dans ce projet comme moyen de mesure du flux de cadmium dans un sol contaminé en fonction de paramètres comme le pH ou encore la concentration en matière organique. On tentera de plus, d'évaluer la validité et les limites de son utilisation ainsi que la rectitude de ses conclusions.

1-1 Les sols et les plantes

Les sols couvrent une large fraction de l'environnement terrestre de la Terre. Ils sont les principaux milieux de croissance des plantes et forment le point de départ de l'agriculture et des forêts. De plus, ils agissent sur la composition atmosphérique et donc sur le climat terrestre. Il devient donc précieux de connaître et de maîtriser les propriétés des sols pour mieux comprendre les conséquences des traitements infligés (pesticides, agriculture intensive, activités industrielles...).

Le sol est un milieu complexe qui comprend de la matière organique, de l'argile, des carbonates, des oxydes métalliques, de l'eau et de l'air.

Il joue un rôle primordial dans la nutrition des plantes de par plusieurs points :

- (a) il retient la solution de sol,
- (b) il fixe certains éléments nutritifs,
- (c) il abrite certains microorganismes permettant la transformation d'éléments non assimilables en éléments directement assimilables par la plante.

Il faut être bien conscient de la complexité et du nombre de paramètres à considérer pour un sol. Tout d'abord d'un point de vue conventionnel, un sol est défini arbitrairement comme particules de taille inférieure à 2 mm. On peut de plus classer les sols en 3 composantes texturales: le sable ($< 2\text{mm}$), le limon ($< 20\mu\text{m}$) et l'argile ($< 2\mu\text{m}$). Un sol "réel" possèdera différentes proportions de ces 3 constituants et on parlera ainsi de texture du sol. Il existe une classification des sols (6) officielle basée sur un diagramme triangulaire permettant de nommer un sol en fonction de la proportion de ces 3 constituants.

D'autres propriétés physiques permettent de caractériser un sol. On peut nommer par exemple sa densité, sa structure ou encore sa perméabilité (appelée aussi conductivité hydraulique).

D'un point de vue chimique, un sol est classifié selon sa composition élémentaire en composés minéraux et organiques et en éléments traces. D'autres paramètres

comme la capacité d'échange cationique et le pH du sol sont les principaux indices utilisés. Chacune de ces données physiques et chimiques ayant une méthodologie expérimentale précise pour sa détermination.

Les métaux traces ne se décomposent pas et ils s'accumulent dans le sol ce qui explique que la pollution par les éléments traces ne cesse d'augmenter. Ils peuvent toutefois quitter tranquillement le sol par lixiviation avec un impact direct sur la qualité de l'eau souterraine ou des cours d'eau voisins.

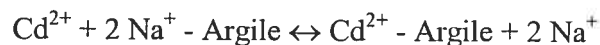
Pour pousser, les plantes ont impérativement besoin de certains éléments nutritifs, comme le fer ou le manganèse, mais n'en disposent pas toujours en quantité suffisante. De ce fait, elles ont développé différents mécanismes leur permettant de contrecarrer ce déficit en substances nutritives. Ainsi, beaucoup de plantes émettent des acides organiques leur permettant d'extraire le phosphate ou le fer du sol. Cependant, ces acides n'extraient pas seulement du phosphate mais aussi des éléments traces liés au sol. La plante peut donc absorber des substances toxiques simultanément aux éléments nutritifs qu'elle requiert.

Cependant, la connaissance des procédés géochimiques dans les sols est limitée par le manque de procédure permettant la mesure des cinétiques de transfert de la phase solide vers la solution de sol. Cette cinétique est intéressante à étudier pour la simple raison qu'un métal est toxique pour les plantes si et seulement si ce métal se trouve dans la solution de sol et sous une forme "assimilable" par les racines. La solution de sol devient donc le milieu à travers lequel les plantes absorbent les métaux au même titre que les macronutriments (7). Si la concentration en métaux

de la solution de sol est faible, ceux-ci peuvent être réapprovisionnés par des phénomènes de désorption de la phase solide (8) ou par diffusion (9) en vue de rétablir le déséquilibre local.

Les interactions entre les métaux traces toxiques et les particules de sol se passent à l'interface du sol solide et de la solution de sol (10). Des facteurs comme le pH, la force ionique, la nature des principaux cations et anions dans la solution de sol déterminent la charge de surface d'un sol et vont donc interférer sur l'interface du sol.

La phase solide a une grande capacité d'adsorption. Cette capacité est due aux silicates d'argile, aux oxydes et hydroxydes minéraux, aux sulfures et à la matière organique. Ces surfaces exhibent des charges de surface permanentes ou variables. La sorption des métaux a été bien étudiée, celle-ci peut être du type électrostatique ou par chimisorption et de plus, n'entraîne aucun changement de charge de surface comme on peut le remarquer sur la réaction suivante :



(Réaction 1)

De plus, il faut être bien conscient que les conditions à l'interface sol – racines, défini comme la rhizosphère, diffèrent de celles relevées dans le sol. Les racines prennent préférentiellement l'eau ou les éléments nutritifs de la rhizosphère en

réduisant donc ces derniers. Des changements de pH de la rhizosphère peuvent considérablement affecter la prise des minéraux via mobilisation et immobilisation. Ces procédés complexes ne seront pas détaillés ici mais plusieurs sont bien connus (11, 12).

Plusieurs facteurs affectent les phénomènes d'adsorption et de désorption dans la rhizosphère. Les principaux sont le pH de la solution, les ligands inorganiques, les ligands organiques, la force ionique de la solution, la concentration en métaux. La sorption des métaux par les sols dépend donc de la nature de la phase solide et des espèces métalliques présentes dans la solution de sol.

Il a été mis en évidence (13) que les procédés de précipitation, de complexation et de désorption ont un rôle important dans la spéciation des métaux, ces derniers étant contrôlés par divers paramètres du sol comme le pH ou encore la concentration en matière organique. Ces deux facteurs seront détaillés ultérieurement.

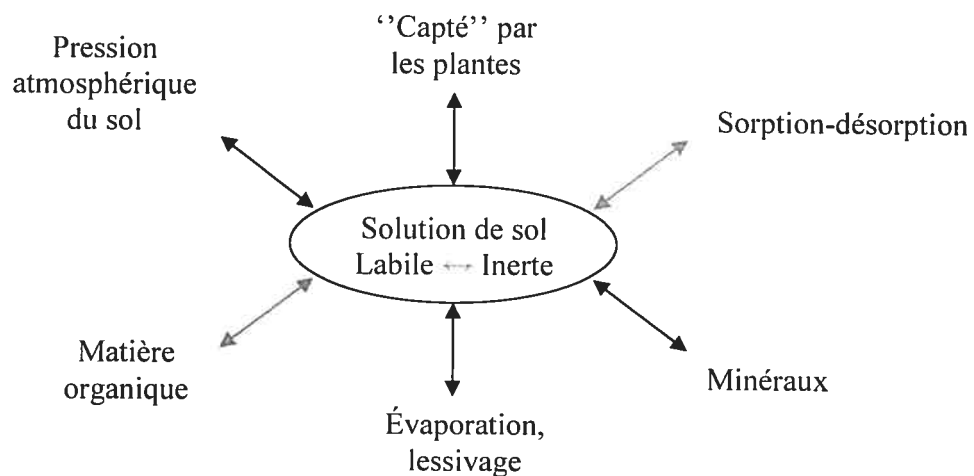
On pourra remarquer que ces facteurs peuvent jouer à la fois sur la phase solide et sur la solution de sol. Il va donc devenir intéressant d'évaluer le(s) rôle(s) prépondérant(s) de chacun.

1-2 Le pH et la matière organique

Comme mentionné précédemment, de nombreux paramètres des sols influent sur la spéciation des métaux, donc sur leur biodisponibilité et sur leur toxicité.

L'intérêt sera porté lors de ce travail de recherche sur le pH et la matière organique pour la simple raison qu'il s'agit des facteurs ayant le plus d'influence sur la spéciation et donc ayant un impact majeur sur la toxicité d'un sol. Ces paramètres vont moduler la spéciation des métaux en jouant à la fois sur les phénomènes de complexation dans la phase liquide mais aussi sur la sorption et la désorption au niveau de la phase solide. L'effet de ces deux facteurs (Figure 1-1) sera détaillé d'une manière plus précise lors des introductions des prochains chapitres.

Figure 1-1 : Paramètres ayant une influence sur la solution de sol.



1-3 Les éléments traces : le cadmium

Les éléments traces métalliques présents dans les sols sont issus de l'héritage du fond géochimique "naturel" d'une part et du cumul des apports anthropiques d'autre part. On peut distinguer les origines suivantes :

- (a) le fond géochimique,
- (b) les retombées atmosphériques,
- (c) les apports anthropiques locaux.

L'accumulation de métaux lourds dans les sols, due aux causes citées précédemment, devient donc un problème environnemental.

La plupart de ces éléments traces sont des cations métalliques de type A (sodium, potassium, calcium et magnésium) mais il arrive qu'il s'agisse de métaux plus toxiques comme les métaux de type B (cadmium, plomb...). Bien que la quantité de ces derniers soit bien plus faible, leur biodisponibilité pour les plantes ou encore leur lessivage vers les eaux souterraines peut devenir un problème environnemental sérieux de par leur forte toxicité.

Le tableau suivant rassemble les concentrations moyennes mondiales des principaux métaux trouvés dans les sols :

Éléments	Concentration en mg·kg ⁻¹
Arsenic	6
Cadmium	0.5
Chrome	200
Cobalt	8
Cuivre	20
Plomb	10
Manganèse	850
Mercure	0.01
Nickel	40
Sélénium	0.01
Strontium	350
Zinc	50

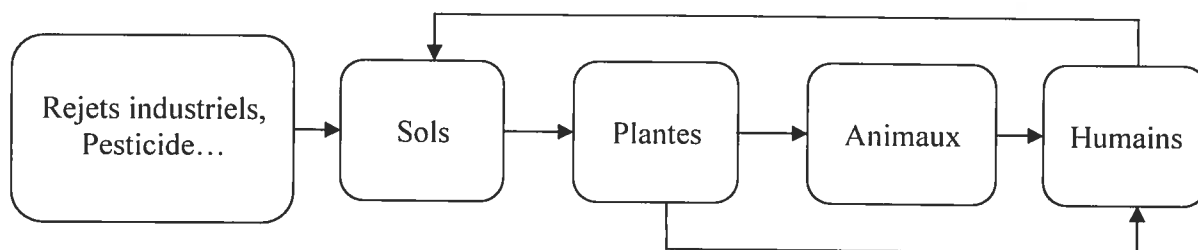
Tableau I-I : Concentrations moyennes mondiales de quelques métaux dans des sols non contaminés. (6)

Le cadmium, encore inconnu au 19^{ième} siècle, est un membre du groupe IIB du tableau périodique qui inclut aussi le zinc et le mercure. Cependant, le cadmium était présent bien avant l'apparition des humains, dans les différents réservoirs naturels (croûte continentale, eaux douces, océans, sédiments, etc...). Les activités humaines (extraction de minerais et utilisation de produits dérivés) ont bouleversé

son cycle biogéochimique et l'on ainsi répandu dans l'environnement. Il existe, par ailleurs, plusieurs sources d'accumulation anthropiques du cadmium dans les sols avec comme principales origines : la galvanoplastie, la peinture, les piles et les engrais phosphatés. Sa concentration environnementale est en augmentation ces dernières années ce qui en fait un problème récurrent. Le cadmium est un métal à l'état de trace dans les sols. Cependant, de par sa toxicité à l'égard de nombreux organismes vivants et son manque d'utilité pour les fonctions biologiques, il présente un fort potentiel contaminant environnemental (14).

Il prend part au cycle de vie des métaux selon le schéma classique suivant :

Figure 1-2 : Cycle de vie des métaux



Les critères de qualité pour la concentration en cadmium d'un sol vont dépendre de l'usage effectué sur celui-ci. Les normes de tolérances varient et les niveaux dits "tolérables" au Canada sont, pour un sol agricole, de $3 \text{ mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ de sol sec, pour un sol résidentiel de $5 \text{ mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ et pour un sol industriel de $20 \text{ mg}\cdot\text{Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$ (15). L'amendement des sols avec des boues d'épuration ou encore des fertilisants

inorganiques contenant une certaine teneur en cadmium, contribue significativement à l'augmentation de la teneur en cadmium d'un sol mais sont étrangement soumis à des normes agricoles indépendantes à l'égard des critères précédents (16).

Les plantes ne possèdent pas de besoins métaboliques pour le cadmium. Cependant, il peut déranger le fonctionnement enzymatique normal des plantes puisque ces dernières peuvent le confondre avec le zinc, un élément essentiel. Le cadmium va aussi perturber le métabolisme du fer dans les plantes et donc réduire la synthèse de la chlorophylle. Il est à noter que les racines des plantes contiennent la plus importante teneur en cadmium avec une diminution progressive dans la tige et les feuilles. Néanmoins, dans la plupart des cas, le cadmium ne pose pas un problème de phytotoxicité mais plutôt un problème pour la vie des consommateurs de plantes (hommes et animaux). L'absorption gastro-intestinale ainsi que l'absorption par inhalation (fumée, poussière, tabac) provoquent chez l'homme des nombreux effets chroniques au niveau rénal et pulmonaire de part sa forte rétention et sa difficulté d'excrétion (17).

Depuis les dernières années, la littérature est en accord sur le fait que la quantité totale d'un métal dans le sol n'est pas représentative de sa biodisponibilité et donc de sa toxicité (2, 7, 18). Cela vient du fait que la quantité totale de métal mesurée par digestion dans l'acide concentré n'est pas "accessible" par les racines des plantes.

Pour l'évaluation de la toxicité d'un métal dans un sol, il faut prendre en compte plusieurs paramètres dont la spéciation du métal. Comme défini précédemment, la spéciation d'un métal est la différenciation des espèces chimiques d'un métal en solution, i.e., le partage du métal total dissous entre différents pools :

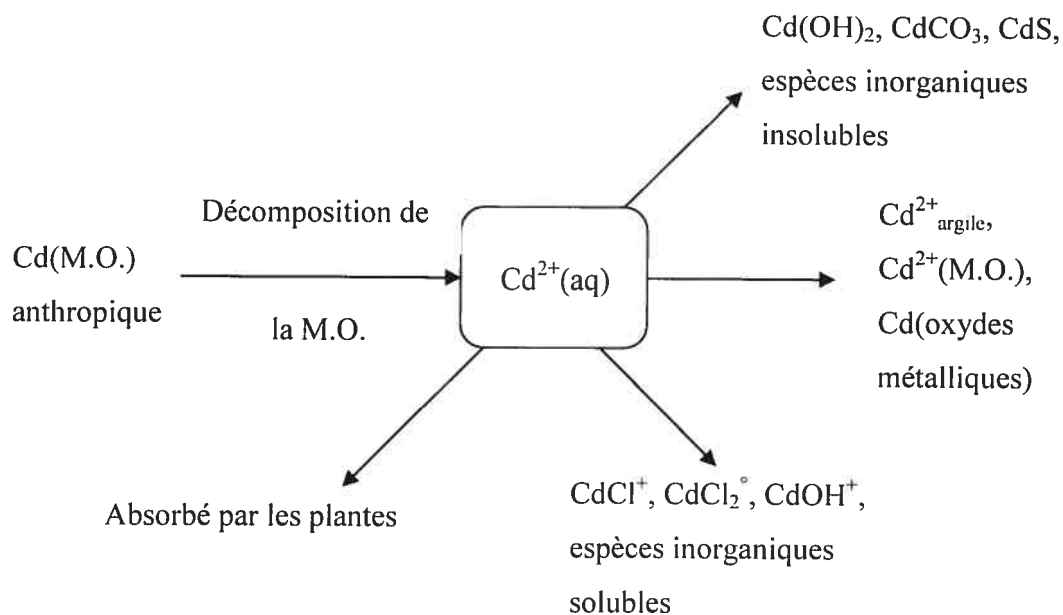
- (a) liés à la matière organique en solution,
- (b) pairage avec des ions inorganiques,
- (c) métal sous forme cationique libre.

La spéciation varie selon de nombreux paramètres dont notamment le type de sol, le pH, la concentration de matière organique et la concentration des différents anions. D'autres facteurs à prendre en compte pour l'évaluation de la toxicité d'un métal sont les phénomènes de sorption - désorption sur la phase solide qui sont aussi fonction de données du sol comme sa force ionique ou son pH (19).

La connaissance de ces phénomènes devient intéressante vue que la réponse biologique est sensible à l'activité du métal ionique ou de la concentration de l'espèce métallique labile en solution (18).

Le schéma suivant représente brièvement le type de réaction observable dans un sol pour le cadmium :

Figure 1-3 : Spéciation du cadmium dans un sol et dans la solution de sol (6)

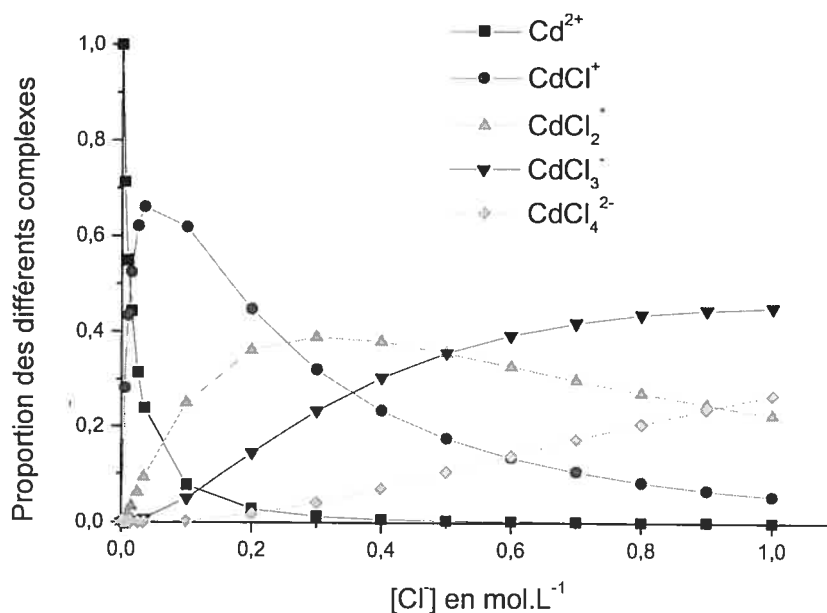


La variable déterminante est le degré de solubilité du métal. Si le métal est soluble, il va être mobile et potentiellement assimilable par les plantes ; s'il est insoluble, il va rester dans le sol. Cette connaissance est primordiale car elle détermine le risque réel lié à la mobilisation dans l'eau.

Chacune de ces réactions dépend des conditions de salinité, de pH et de concentrations en différents constituants spécifiques. Tous ces paramètres vont définir une spécificité unique de la spéciation du métal pour chaque sol.

Par exemple, pour tous autres paramètres constants, la proportion théorique des différents complexes de cadmium en fonction de la concentration en chlorure est la suivante :

Figure 1-4 : Distribution des complexes de cadmium en solution en fonction de la concentration en chlorure pour des pH<8 (6)



Le complexe aqueux $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ est simplifié par Cd^{2+} puisque celui-ci ne possède pas de déprotonation significative à pH<8 ($\text{pK}_a=11.7$).

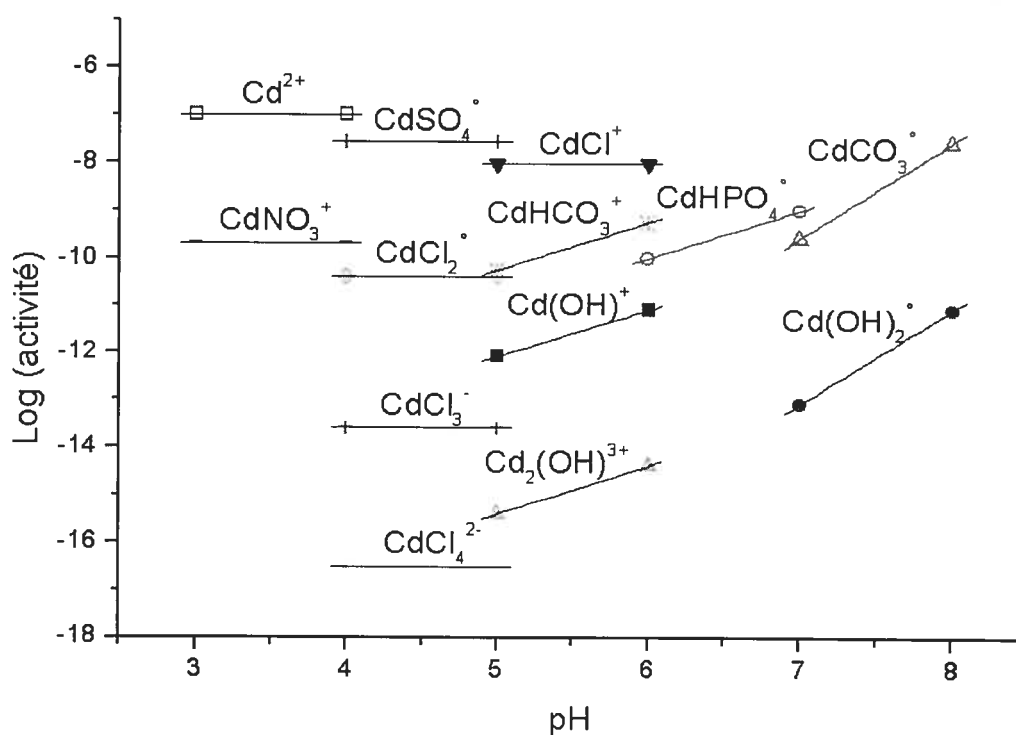
Cette distribution est purement théorique et basée sur les différentes constantes de formation des complexes chlorés. De plus, elle suppose l'absence d'autres ligands complexant et le pH < 8.

D'une même manière, peut-être plus réaliste, la variation du log de l'activité de différentes paires ioniques du cadmium en fonction du pH peut être représentée ainsi :

Figure 1-5 : Variation du log de l'activité des différentes paires ioniques de cadmium en fonction du pH. Les différentes activités sont calculées à partir de constantes de formation données par Lyndsay (14)

$$a_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-7} M; a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-3} M; a_{\text{Cl}^-} = 10^{-3} M; a_{\text{HNO}_3^{2-}} = 10^{-3} M;$$

$$a_{\text{NO}_3^-} = 10^{-3} M; P_{\text{CO}_2} = 0.003 \text{ atm}$$



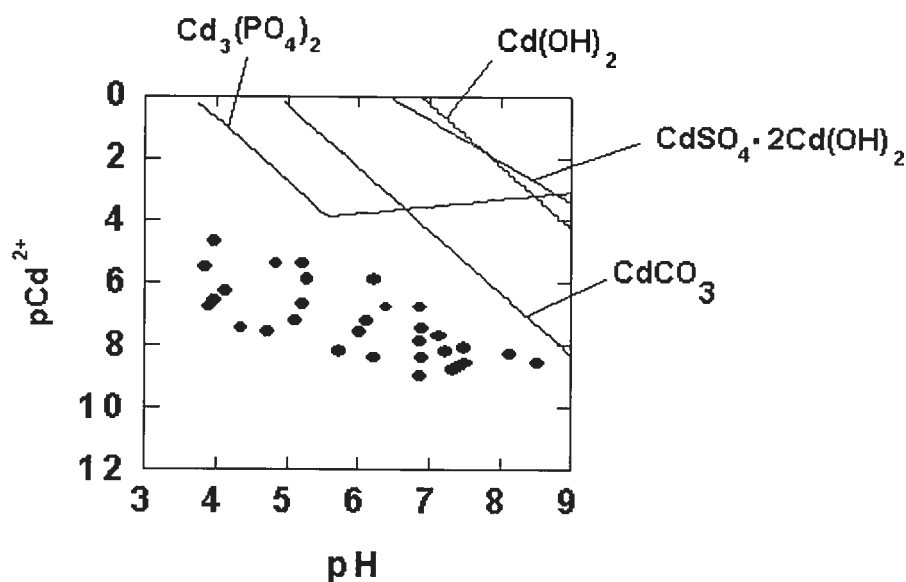
Cependant, ce graphique a été affiné (2) et des paramètres comme la concentration en matière organique ont été intégrés pour évaluer l'activité de cadmium dissous et libre. Le graphe ne représente pas les $\text{pH} > 8$ car les phénomènes de précipitation doivent être pris en compte, notamment la formation d'octavite.

En effet, le graphe de solubilité théorique des principaux minéraux du cadmium peut être représenté ainsi :

Figure 1-6 : Equilibre de la solubilité minérale en solution de sol pour le cadmium. Les lignes illustrent l'activité théorique du métal libre en équilibre avec diverses phases minérales et les points représentent des mesures expérimentales de spéciation sur des sols contaminés. (20)

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.005 \text{ M}; a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.001 \text{ M}; a_{\text{NO}_3^-} = 0.001 \text{ M};$$

$$a_{\text{Ca}} = 0.01 \text{ M}; \text{ sous pression atmosphérique}$$



On y voit que l'activité de cadmium mesurée dans des sols contaminés n'était pas encore suffisamment élevée pour rejoindre l'activité requise pour un équilibre minéral avec l'octavite (CdCO_3). Pour toutes les mesures expérimentales répertoriées à la Figure 1-6, on observe que l'activité du cadmium libre en solution est inférieure à celle qui pourrait représenter la phase minérale la plus probable. Les composés $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{Cd}(\text{OH})_2$ sont trop solubles pour exister dans

les sols (14) et $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ne semble être présent dans les sols que pour des pH compris entre 6 et 7.5 à cause d'une trop forte solubilité à bas pH et d'un manque de PO_4^{3-} à haut pH. Son rôle est donc limité dans le contrôle de l'activité du cadmium. La précipitation d'octavite semble être le seul minéral pouvant vraisemblablement influencer sur l'activité du cadmium et encore seulement à des pH élevés et à des niveaux de contamination au cadmium qui sont irréalistes d'un point de vue environnemental. Il est donc mis en évidence que les phénomènes de chimisorption ($\text{sol-Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$) prévalent sur les phénomènes de précipitation dans le contrôle de l'activité du cadmium en solution de sol.

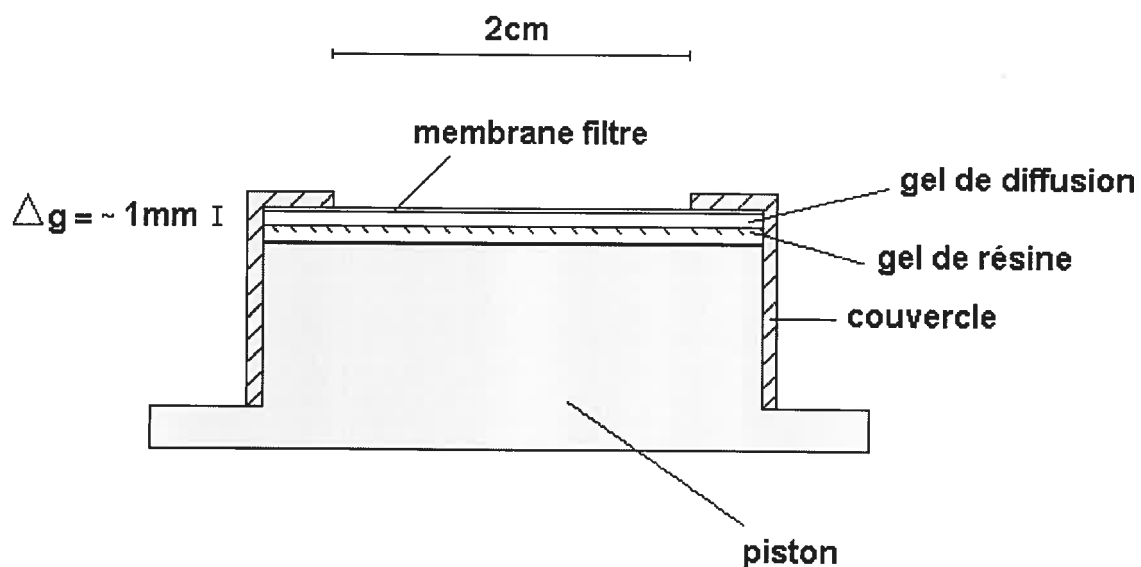
On peut donc, d'après ces graphiques, facilement évaluer la difficulté de prédiction des différents pools du métal en milieu naturel. En effet, de nombreux autres paramètres doivent être aussi considérés pour apprécier la toxicité. On peut mentionner la mobilité des métaux ainsi que leur vitesse de dissociation et de relargage de la phase solide vers la solution de sol. Il devient donc difficile d'obtenir une méthode universelle pour déterminer cette valeur. Plusieurs techniques d'extraction chimique ont été utilisées pour relier la valeur extraite avec la contamination de la plante (9). Cependant, aucun extractant universel n'a été identifié. Les relations entre les quantités extraites du sol et des plantes, différent de façon considérable en fonction des différentes espèces de plantes, des sols et des méthodes expérimentales. Trop de paramètres physico-chimiques influent sur ces corrélations. D'autres techniques d'extraction séquentielle, originellement proposée par Tessier et al. (20) ont été suggérées mais ne donnent pas non plus une bonne sélectivité.

1-4 Le DGT

Le manque de procédés permettant la détermination directe et exacte de la toxicité des sols a conduit une équipe de chercheur à proposer une technique nommée DGT qui permet l'accumulation des métaux sur une surface définie. Le DGT a été proposé en 1994 par W. Davison et H. Zhang (5) dans le but de quantifier les métaux biodisponibles *in situ*. Le DGT, constitué principalement d'un gel de résine et d'un gel de diffusion, affaiblit localement la concentration en métaux dans la solution de sol en les adsorbant sous leur forme labile. Il crée ainsi un flux, plus ou moins important, des métaux sorbés sur le sol vers la solution de sol pour contrecarrer cette perte. Ceci permet d'apprécier la toxicité d'un sol puisque le DGT n'attire, de par ses caractéristiques détaillées ci-après, que les métaux sous leurs formes labiles. Et, comme mentionné précédemment, il est connu que la forme biodisponible des métaux est leur forme labile. La théorie simplifiée de cette méthode est que la vitesse d'attraction de l'analyte cible est proportionnelle à sa concentration labile dans la solution (21). Elle repose sur la première loi de diffusion de Fick. Les autres avantages principaux de cette technique sont la possibilité d'utilisation *in situ* et la capacité de mesurer plusieurs métaux simultanément (22).

On peut schématiser les différentes parties d'un DGT ainsi :

Figure 1-7 : Vue transversale d'un DGT.



Le DGT est composé d'un filtre placé entre le gel de diffusion et le sol pour éviter que les particules n'adhèrent au gel. On présume que le filtre possède le même coefficient de diffusion que le gel de diffusion. Ce dernier a pour but de limiter la vitesse d'attraction des métaux vers la résine et ainsi de reproduire la vitesse de transport à la surface des racines des plantes. Le gel de résine permet l'attraction des métaux en les liant fortement et de manière irréversible. De plus, une fois le DGT retiré, le dosage des métaux liés à la résine, après extraction dans l'acide, est possible.

Comme évoqué précédemment, la théorie du DGT repose sur la première loi de diffusion de Fick.

Celle-ci stipule que le flux de matière (F) est proportionnel au gradient de la concentration :

$$F = -D\left(\frac{\partial C}{\partial \Delta g}\right)$$

(Équation 1)

Appliquée au DGT, cette loi peut s'écrire :

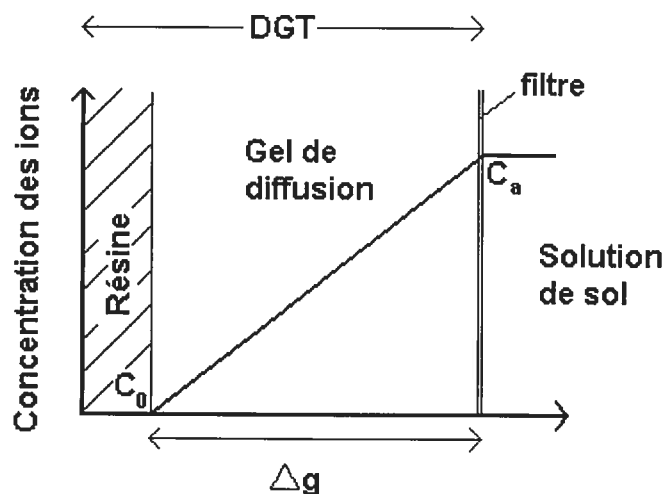
$$F = D\left(\frac{C_a - C_0}{\Delta g}\right)$$

(Équation 2)

avec D , le coefficient de diffusion, C_a , la concentration à l'interface du DGT et de la solution, C_0 , la concentration à la résine et Δg , l'épaisseur de la couche de diffusion (voir figure 1-8 ci-dessous).

On peut représenter la variation de la concentration de l'analyte dans le DGT dans le cas le plus simple selon le graphique suivant :

Figure 1-8 : Représentation schématique de la concentration d'un ion à travers un DGT.



On remarque que la concentration à la résine (C_0) peut être assimilée comme nulle grâce à sa grande vitesse de fixation des métaux et de manière irréversible, ce qui simplifie l'équation du flux à :

$$F = \frac{D \cdot C_a}{\Delta g}$$

(Équation 3)

L'autre manière de considérer le flux (F) est de l'assimiler à une quantité de matière (une masse M) par unité de temps (t) et par unité de surface (A). Cela nous donne :

$$F = \frac{M}{A \cdot t}$$

(Équation 4)

avec M , la masse extraite de la résine, A , l'aire en contact avec le sol et t , le temps de déploiement. Cela donne un flux F en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (ou $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Si l'on combine ces deux équations, on peut obtenir C_a c'est à dire la concentration moyenne dans le temps à l'interface du DGT.

$$C_a = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t}$$

(Équation 5)

Cette équation sous-entend que la liaison métal-résine est forte, totale et irréversible.

On va de plus pouvoir calculer un facteur R (8), appelé facteur de réapprovisionnement, et défini par le rapport entre la concentration à l'interface du DGT (C_a) et la concentration labile initiale de la solution de sol (S°_L) :

$$R = \frac{C_a}{S^{\circ}_L}$$

(Équation 6)

R peut donc prendre une valeur comprise entre $0 < R < 1$ suivant la force de réapprovisionnement. Une valeur de $R=1$ voulant dire que la solution de sol a été bien tamponnée, tout au long de la mise en place du DGT, par un bon réapprovisionnement de la phase solide.

Cependant, les calculs de C_a et R doivent rester critiques puisque ces derniers ne sont extrapolables que seulement dans certains cas (discuté ci-après) et de plus, ils demandent une connaissance précise du coefficient de diffusion.

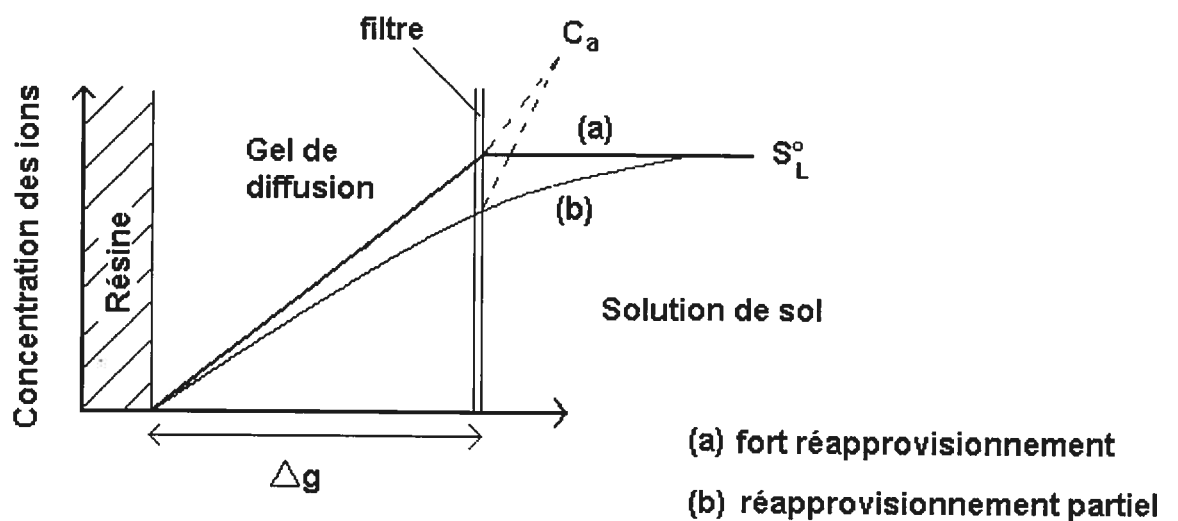
Un calcul selon les incertitudes de chaque terme révèle que C_a possède une incertitude relative de 20 %. Cette valeur est calculée à partir des incertitudes relatives de chaque donnée utilisée pour son calcul soit : C_e , V_{HNO_3} , V_{gel} , f_e , Δg , A , t , D . De ce fait, il semble plus judicieux, avec les connaissances actuelles, de calculer un flux, ce dernier possédant une incertitude de 8 % calculée à partir des incertitudes relatives de C_e , V_{HNO_3} , V_{gel} , f_e , A , t .

De plus, le flux correspond toujours au flux entre la solution de sol et la résine mais peut dans certains cas être interprété comme flux entre la phase solide et la solution de sol. On dénombre trois cas possibles (23) :

- (a) la concentration de la solution de sol est bien tamponnée par un bon réapprovisionnement de la phase solide. Le flux peut être considéré comme un flux de la phase solide vers la solution de sol ($R \cong 1$).
- (b) il n'y a pas de réapprovisionnement de la phase solide. Le flux est difficilement exploitable ($R \cong 0$).
- (c) le réapprovisionnement existe mais est insuffisant par rapport à la demande du DGT. Le flux peut être interprété comme la somme du flux de diffusion et le flux maximum entre la phase solide et la solution de sol ($0 < R < 1$).

La figure 1-8 peut être complétée ainsi :

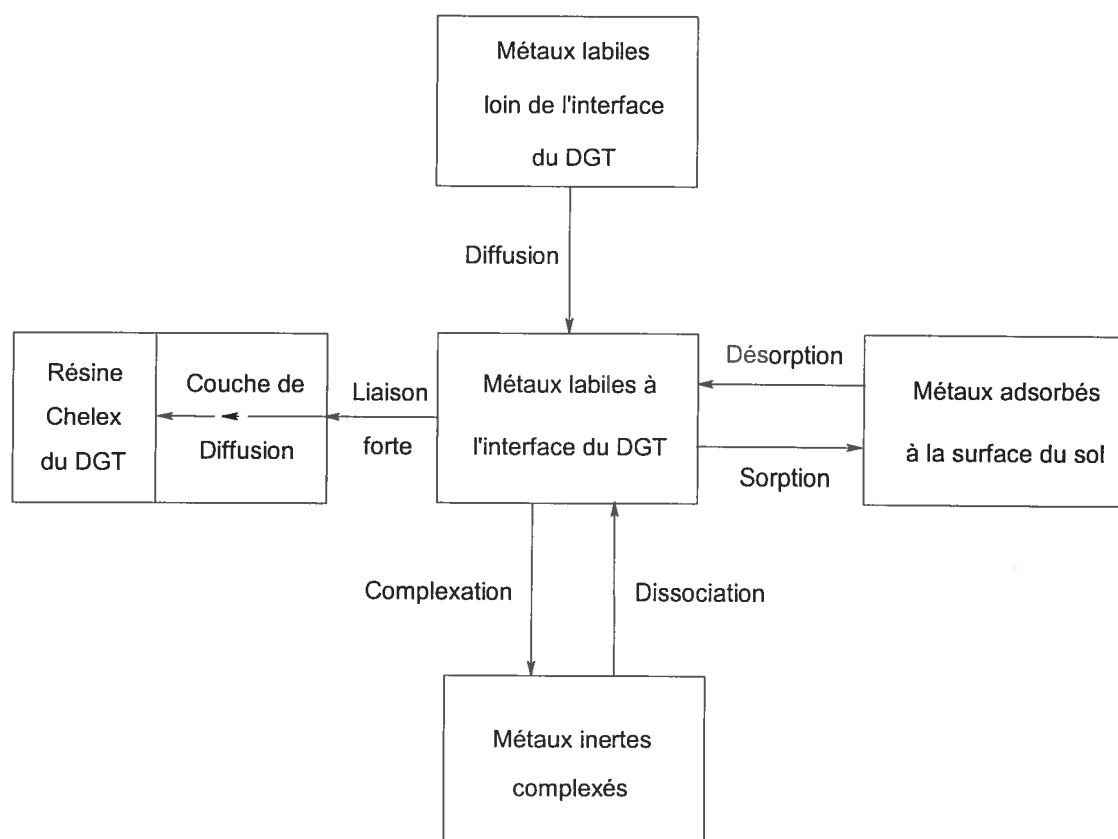
Figure 1-9 : Représentation schématique de la concentration d'un ion à travers un DGT dans le cas (a) d'un fort réapprovisionnement du sol vers la solution de sol et dans le cas (b) où la solution de sol est amoindrie proche de l'interface du DGT due à un réapprovisionnement plus faible du sol vers la solution de sol.



Le cas où le réapprovisionnement est inexistant n'a pas été évoqué mais il est sensiblement équivalent au cas (b) mais avec une concentration à l'interface (C_a) plus faible due à l'incapacité du sol à maintenir le pool de métal dans la solution de sol demandé par le DGT. Le flux est seulement dû au pool de la solution de sol.

Comme on l'a vu, le DGT impose une perturbation au sol en amoindrissant localement la concentration de la solution de sol. Un état de pseudo-équilibre va se créer. On peut visualiser les différentes perturbations, d'un point de vue spéciation, imposées sur le schéma suivant :

Figure 1-10 : Représentation des différents flux imposés par le DGT



On peut remarquer le nombre de réactions mises en jeu lesquelles dépendent du type de sol, des concentrations en métaux, en ligands organiques et inorganiques tel que discuté précédemment. La ressemblance avec les perturbations engendrées

par les racines des plantes et celles engendrées par le DGT semble intéressante comme outil d'évaluation de la biodisponibilité et la toxicité d'un sol.

La partie la plus importante du DGT, ou tout du moins celle qui doit être le mieux maîtrisée est la couche de diffusion. En effet, le coefficient de diffusion joue un rôle primordial et la connaissance de ce dernier est cruciale. Les gels de diffusion utilisés dans cette étude sont des gels de Fye et ont été synthétisés selon la procédure donnée par Alfaro-De la Torre et al. (24). Tous les gels sont hydratés avec de l'eau millipore pendant 24-h minimum avant leur utilisation. On sait que les propriétés de diffusion des hydrogels, et notamment des gels polyacrylamides, dépendent de nombreux paramètres comme de la concentration du monomère initial, de la concentration et de la composition de l'agent de réticulation, de la quantité d'initiateur et de catalyseur utilisée et de la température de polymérisation. On peut donc légitimement s'attendre à une variation des coefficients de diffusion entre des gels provenant de synthèses différentes (25). De plus, dans le cas précis du DGT, le transport des métaux à travers le gel de diffusion semble plus compliqué que la théorie originale dans le cas de solution avec de faibles concentrations cationiques. En effet, le coefficient de diffusion semble influencé par les concentrations, les gradients de concentration et les coefficients de diffusion des autres ions 'j' présents en solution incluant le cation d'intérêt 'i' (24).

Le coefficient de diffusion efficace ($D_{i,eff}$) de l'ion "i" est donné par la relation :

$$D_{i,eff} = D_i - D_i z_i C_i \times \frac{\left[\sum_{j=1}^n z_j D_j \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dC_j}{dx} \right) \\ \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \end{array} \right\} \right]}{\sum_{j=1}^n z_j^2 D_j C_j}$$

(Équation 7)

avec D_i et z_i le coefficient de diffusion et la charge de l'ion "i" respectivement.

Il y a de nombreuses études concernant la diffusion de molécules dans les hydrogels mais la littérature reste pauvre au sujet de la diffusion des métaux sous formes ioniques (26). De par ce manque de données, nous allons principalement discuter des résultats de flux de cadmium plutôt que de la concentration moyenne à l'interface du DGT.

Le DGT connaît plusieurs domaines d'utilisation. Il a été utilisé avec succès dans les eaux (23, 27, 28, 29, 30) les sédiments (29, 31, 32) et les sols (8, 18, 22, 33, 34). La recherche concernant le domaine de l'eau est la plus abondante.

L'utilisation du DGT dans les eaux a permis d'évaluer la biodisponibilité de métaux traces et ce dans les lacs, les rivières, les estuaires et les eaux profondes.

La plupart des eaux peuvent être étudiées avec seule condition d'avoir une force

ionique supérieure à 0.2 mmol.L^{-1} pour pouvoir négliger l'influence du flux inverse des contre ions Na^+ de la résine (24). Il est de plus possible de différencier les espèces organiques et inorganiques en jouant sur la taille des pores du gel de diffusion. Le DGT est même devenu un outil de contrôle et de surveillance des sites contaminés. Au niveau des sédiments, le DGT a aussi été utilisé pour mesurer le flux d'espèces labiles. Il a pu être déployé directement *in situ* à l'aide de bandes submersibles ou après prélèvements avec des carottes. Les principaux travaux ont été sur les métaux traces (31), sur la mesure du phosphate (29) et du sulfure (32). Il a de plus été possible d'obtenir des valeurs constantes de réapprovisionnement et de coefficient de distribution (K_{di}) du pool labile de la phase solide en déployant les DGT pendant différents temps et en mesurant séparément la concentration des métaux de la solution. Le DGT a aussi trouvé des applications dans les sols possédant un taux d'humidité connue et donc avec un volume de solution de sol extrapolable. Le DGT est enfoncé légèrement dans le sol suffisamment humide et permet la mesure du flux de métal labile. Le DGT peut être utilisé *in situ* mais les résultats sont plus représentatifs dans des sols bien homogénéisés. De plus, les chercheurs Zhang et al. (18) ont aussi obtenu une bonne relation entre la valeur obtenue par DGT et le cuivre capté par les racines des plantes dans un sol. Cette corrélation était meilleure qu'avec les autres données obtenues dans cette expérience, soit le cuivre total de la solution de sol, le cuivre extrait à l'EDTA et l'activité du cuivre libre. Il devient donc intéressant de corréler les valeurs obtenues par DGT avec l'influence de paramètres comme le pH du sol, la concentration en matière organique et d'autres caractéristiques de sol.

2 EFFETS DU pH

2-1 Introduction *

Comme mentionné précédemment, de nombreux paramètres influent sur la spéciation des métaux, donc sur leur biodisponibilité et donc sur leur toxicité.

L'intérêt sera porté lors de cette première partie du travail de recherche sur le pH.

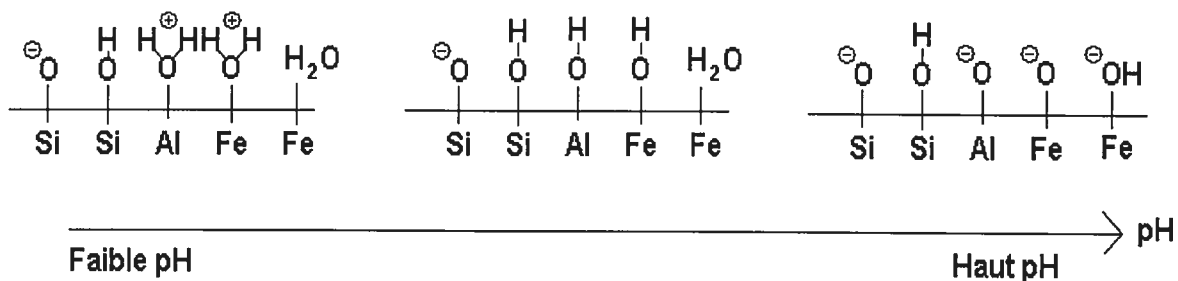
La littérature (2, 35) est en accord sur le fait que le paramètre ayant le plus d'influence et donc de conséquences sur la biodisponibilité des métaux est le pH du sol. Nous allons voir que ce paramètre va influencer sur la spéciation des métaux en jouant à la fois sur la complexation mais aussi sur la sorption et la désorption. Nous allons voir plus en détail ces phénomènes dans ce paragraphe.

Une des propriétés du sol pouvant être altérée par le pH est la densité de charge / surface. Celle-ci joue un rôle important en contrôlant la nature des interactions entre les métaux et la surface des sols. L'oxygène, la silice, l'aluminium et le fer représentent environ 90 % d'abondance des éléments de la croûte terrestre. C'est donc les oxydes de silice, d'aluminium et de fer qui sont les principales cibles d'un changement de pH.

* La bibliographie concernant ce paragraphe débute à la page 118.

Le schéma suivant illustre les variations majeures qui interviennent sur la surface d'un sol en fonction du pH :

Figure 2-1 : Effet du pH sur la variation de la charge de surface d'un sol (10)



On voit bien que les facteurs d'adsorption et de désorption vont être modifiés. Un affaiblissement du pH va entraîner une désorption des métaux vers la solution du sol alors qu'au contraire, une augmentation du pH va permettre plus facilement la sorption des métaux sur la surface du sol.

A faible pH, la concentration de la solution de sol en cations tels Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ va augmenter alors que la concentration en anions CrO₄²⁻, AsO₄³⁻ va diminuer due à leur adsorption. Ce processus s'inverse à pH plus élevé. Il a cependant été prouvé que la relation entre la sorption d'un métal sur un sol et les propriétés de ce sol ne sont pas extrapolables à un autre sol (10). En effet, les interactions entre les propriétés d'un sol et la sorption d'un métal ne sont pas clairement déterminées.

Pour le Cd, par exemple, certains articles (10, 36) révèlent une relation entre la sorption du cadmium et la teneur en Al, Fe total alors que d'autres (37) obtiennent une relation avec la capacité d'échange cationique (CEC), la matière organique ou encore la teneur en argile. Cependant le pH reste selon la littérature le paramètre ayant le plus d'influence.

On peut facilement comprendre que de nombreux paramètres entrent en jeu avec plus ou moins d'importance suivant les régions géographiques.

Quant à la différence de spéciation des métaux en fonction du pH, celle-ci peut être connue avec les constantes d'association et de dissociation des complexes possibles. Le cadmium possède plusieurs complexes pouvant se former à différents pH. Les plus répandus sont rassemblés dans le tableau suivant :

<i>Réaction</i>	<i>Constantes (log K°)</i>
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-10.10
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-20.30
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-33.01
$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdHCO}_3^+ + \text{H}^+$	-5.71

<i>Réaction</i>	<i>Constante (log K°)</i>
$\text{Cd}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdCO}_3^{\circ} + 2\text{H}^{+}$	-14.06

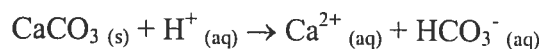
Tableau II-I : Principaux complexes de cadmium

et leurs constantes de formation (14)

On voit bien que le pH va influencer fortement sur la spéciation des métaux (le cadmium dans notre cas) en modifiant les caractéristiques du sol ou par des phénomènes de complexation.

Il semble donc intéressant de par les données précédentes d'augmenter le pH d'un sol. La concentration des métaux traces dans la solution de sol peut être fortement réduite en augmentant le pH par chaulage ou par d'autres techniques qui peuvent réduire la phyto-disponibilité de ces métaux (10).

L'effet de l'ajout de chaux est illustré selon la réaction suivante :



(Réaction 2)

Le chaulage est devenu une mesure commune dans les forêts Européennes notamment. Cette mesure est utilisée dans le but d'augmenter le

réapprovisionnement en calcium, en magnésium et autres éléments nutritifs, ainsi que de réduire l'acidité du sol. Depuis les années 1980, le chaulage s'est étendu énormément pour contrecarrer le déclin des forêts qui est principalement relié à l'accroissement des pluies acides (38).

Par ailleurs, le chaulage est essentiel dans certains cas, par exemple pour diminuer la prise de métaux traces par les plantes. Il a été prouvé que l'ajout de chaux à un sol permettait de réduire la chute de production de colza dans un sol contaminé au cadmium (39). Des études plus pointues concernant les effets du chaulage sur les lessivages des nutriments (38) et sur la composition chimique de la matière organique (40) ont permis de mieux comprendre son fonctionnement.

On constate bien que le pH peut avoir une influence directe sur la spéciation du métal ou plus indirectement en changeant la nature du sol ou tout du moins sa charge de surface. Le but de cette première partie est donc dans un premier temps la mesure quantitative par DGT d'un facteur de biodisponibilité avant et après chaulage d'un sol contaminé ainsi que la détermination du rôle du pH dans le contrôle de la biodisponibilité sur le sol étudié.

2-2 **Premier article** : ‘Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)-Induced Fluxes of Cadmium in Soils: Effects of pH’. **

Julien Rachou, William Hendershot, Sébastien Sauvé.

In press in Commun. Soil Sci. Plant Anal. (March 2004).

ABSTRACT

The emerging technique of DGT (diffusive gradients in thin films) can be used to measure porewater concentrations and remobilization fluxes of traces metals in soils. We report the fluxes from soil solids to solutions in a soil contaminated with different levels of Cd at the naturally acidic pH and after CaCO₃ treatment. The comparison of labile dissolved Cd, determined using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and the concentration obtained by DGT shows that pH has little effect on the complexation of Cd in solution and that the effect of liming is more pronounced on the sorption of Cd to the soil particles. The flux from soil to solution seems to be reduced by 10-50 times following liming from pH 5.6 to 7.0. The final concentrations of labile Cd

** La bibliographie concernant cet article débute à la page 63.

represent 70 to 95 % of the initial labile concentrations and the Cd fluxes varied from 2.8 to 54 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at pH=5.6 and from 0.6 to 5.5 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ at pH=7.0.

INTRODUCTION

By supporting plant growth, soils form the basis of agriculture and forestry. Because of this crucial role, soil chemists have been concerned with nutrient cycling and the relationship between elements in the soil and their uptake by plants. Much of the relevant literature indicates that the total quantity of metals in a soil is not a good measurement of its bioavailability (1) and toxicity. Indeed, only a small fraction of the total metal in the soil, as measured with concentrated acid digestions, is available for uptake by the roots of the plants (2). The bioavailability of metals in a natural media can be defined as the amount of metal that can be absorbed by soil organisms or that can cause a biological response (3). This bioavailability (i.e., reactivity) depends on the speciation of the metal which is a function of soil characteristics such as pH, concentration of ligands, quantity of dissolved organic matter (4), binding of metals with soil surfaces (5), the degree of saturation of the complexing sites (6), chloride concentration or salinity (7, 8) as well as phenomena of precipitation and complexation (6). Earlier studies have shown that the toxic form of trace metals is usually the cationic form (2, 9). Moreover, in regard to plants, metals need to be present in the soil solution to be

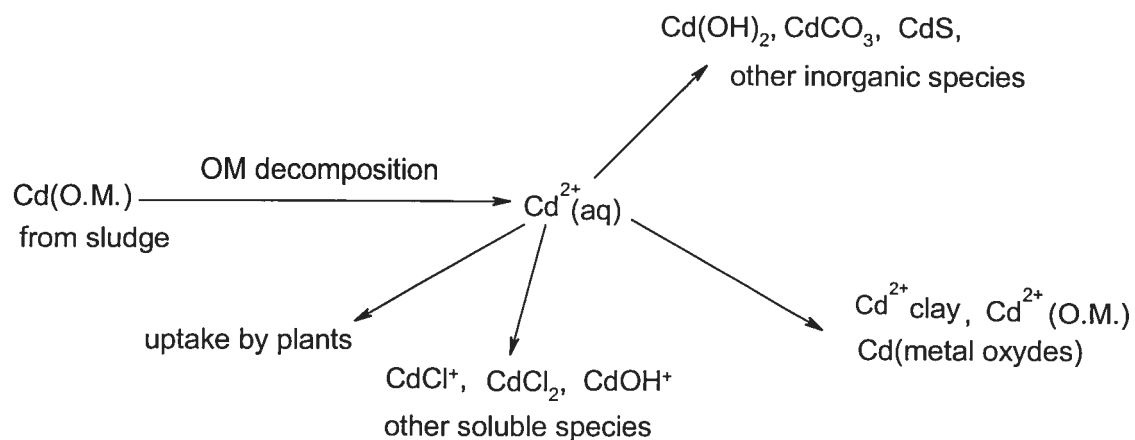
taken up by roots. The soil solution becomes the medium through which plants absorb trace metals as well as macronutrients (3). If the concentration in the soil solution is low, metals can be supplied through desorption from the solid phase (10) or through diffusion (11).

The evaluation of the bioavailability of toxic metals in soils needs to consider the chemical speciation in the soil solution, the mobility of the metals and their rates of release from complexed forms to free metal species in solution as well as release from the solid phase to the solution (12).

Cadmium is a toxic trace element which may accumulate in soils from various human activities, notably, applications of phosphate fertilizers, sewage sludge and industrial wastes. These activities could potentially increase the average soil Cd concentrations in many agricultural regions of the world (1). In Canada, the acceptable level is 3 mg Cd kg⁻¹ of dry soil for agricultural sites, 5 mg Cd kg⁻¹ for residential and park lands and 20 mg Cd kg⁻¹ in industrial areas (13) and the maximum permitted under current European Union guidelines is 3 mg Cd kg⁻¹ (14). Higher plants have no known metabolic requirement for Cd. In fact, Cd can disrupt the normal functioning of plant enzymes because plants will sometime mistake it for the essential element Zn (15). Nevertheless, in many instances, the concern for Cd is not one of phytotoxicity but rather a concern for the health of the consumers of plants products (human and animals). Furthermore, Cd exists in

many forms capable of different geochemical and biochemical reactions and all of these forms need to be considered.

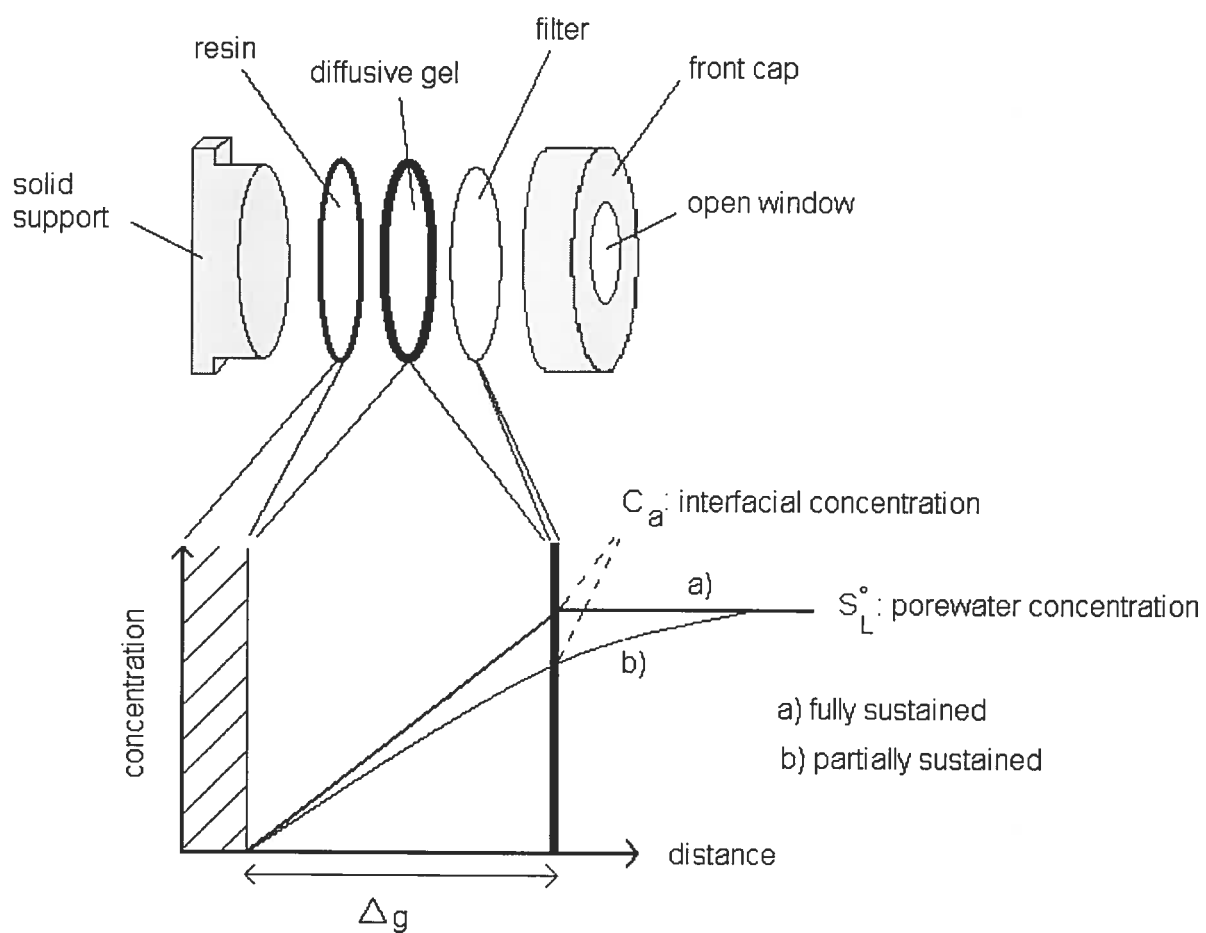
Figure 2-2: Cadmium biogeochemical reactions in soil after addition as a trace component in sewage sludge²²



A recently developed technique called DGT (diffusive gradients in thin films) accumulates metals on a well-defined resin surface (16). Like plants, DGT locally lowers metal concentrations in the soil solution and adsorbs metals supplied from labile species in solution and the pool of potentially labile metal in the solid phase. The guiding principle is that the target analyte is accumulated at a rate proportional to its external concentration (17). The DGT is made up of an exchange resin which will attract metals and a layer of diffusive gel which makes

it possible to limit the speed of ion transport to the resin, mimicking the speed of transport to plant root surfaces (Figure 2-3) (18).

Figure 2-3: Processes induced by DGT in the soil solution concentration



A filter with diffusion properties similar to the diffusive gel is placed at the interface between the gel and the soil sample (10). The theory of DGT is well

explained by Zhang et al. (10, 12, 20), therefore only the general aspects and principal relations will be introduced here. The DGT technique is based on Fick's first law of diffusion. An ion-exchange resin layer is separated from the bulk solution by an ion-permeable hydrogel membrane. Metal ions diffuse through the gel membrane and are bound by the resin. Thus, the flux (F) of ions diffusing through the gel layer can be obtained by the equation:

$$F = \frac{D \cdot C_a}{\Delta g} = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

So, the interfacial concentration C_a can be obtained by:

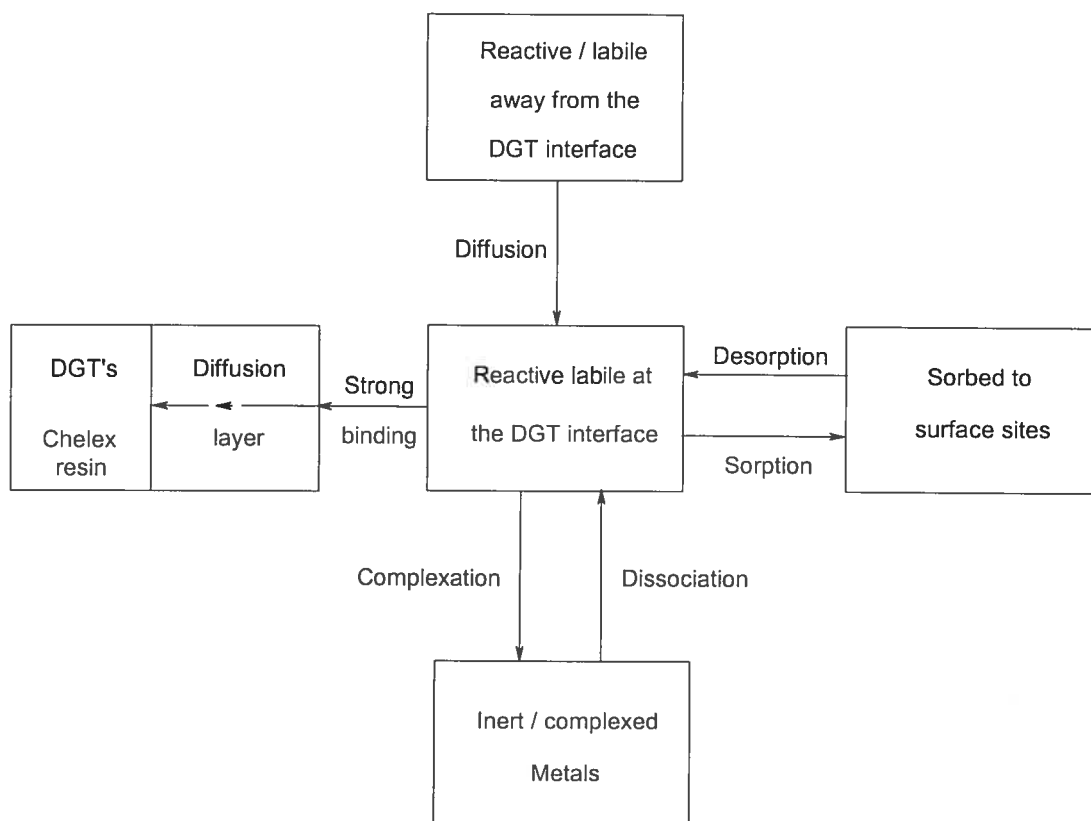
$$C_a = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

The mass (M) of metal adsorbed by the resin is determined using equation 3:

$$M = \frac{C_e (V_{HNO_3} + V_{gel})}{f_e} \quad (3)$$

The DGT imposes a disturbance on the soil sample by depleting local metal concentrations. The DGT is supplied by a diffusive flux of the soil solution that causes the dissociation of complexed metals and/or the diffusion of metals and thus decreases the metal concentration in the soil solution at the DGT interface (Figure 2-4).

Figure 2-4: Model of metal fluxes to the DGT device



The rate of decrease or flow is controlled by the properties of the hydrogel in the DGT device and the ion exchange resin in the DGT acts as sink for metal sorption, thus allowing the analytical determinations of flux rates. The local reduction in the solution metal concentration generates a chemical disequilibrium that is counterbalanced by metal desorption from the solid phase; this process should remain in steady state until the solid phase pool is significantly reduced (10). Moreover, the DGT approach has several interesting characteristics: it is easy to

use and information on the species measured are given (i.e., a distinction between organic and inorganic labile species) by varying the thickness and the diffusive properties of the hydrogel (4). It can also be used *in situ* and it is able to measure several metals simultaneously (19). Zhang et al. (2) have also shown a significant relationship between Cu measured on the resin and Cu uptake by plant roots in the soil, which makes it possible to correlate the various values obtained by measurements of the DGT and the influence of parameters like the pH of the soil, the concentration of organic matter and possibly other soil characteristics.

Our objective was to study the effect of pH on the speciation and mobility of Cd in a soil by evaluating the impact of liming on DGT-measured Cd fluxes. We specially want to compare the differences among dissolved metal, DGT-measured metal, electrochemically-labile metal, both before and after exposure to the DGT under acidic and neutral pH conditions. Because of the complexity of the interactions between mechanisms, we have chosen to use a single soil, spiked to different levels of Cd, thus normalizing many soil-dependent parameters and allowing us to focus our comparisons.

EXPERIMENTAL

Gel Preparation

The diffusion gels (restricted gels) were purchased from DGT Research Ltd (Lancaster, UK) (21). The resin gels, on the other hand, were made using a gel

stock solution of 25.1%T and 5%C (where T and C correspond respectively to the volume percent of monomer and the mass percent of cross-linker) which consists of 23.8 g of acrylamide with 63 mL of bis-acrylamide 2 % (w/v) completed to 100 mL with MQ water. A 90- μ L aliquot of freshly prepared, ammonium persulfate (10 % w/v), 30 μ L of TEMED (N, N, N', N' tetramethylethylenediamine) catalyst, 5.85 mL of MQ water and 3 g of Chelex-100 chelating/complexing resin (Na form, 100-200 wet mesh BIORAD, Hercules, Canada) were added to each 9 mL of stock solution. The solution was immediately cast between two fiberglass plates separated by rubber spacers to make gels with thickness near 1 mm and allowed to set at room temperature for about 2 hours. The resin gels were stored in MQ water. The Chelex capacity of a DGT device is estimated as 1.6 μ mol of divalent ions / cm^2 (22). This value has been checked and we obtained a very similar value (1.5 ± 0.2). However, this is not critical given that the quantity of metal available for sorption during the exposition time is considerably less than the capacity of the resin. The DGT holding devices were obtained from DGT Research Ltd (Lancaster, UK). The DGT sampler is based on a simple tight fitting piston design. It consists of a backing cylinder and a front cap with a 2.0 cm diameter window. A layer of resin gel is placed on the base with the side containing the resin facing upward. A layer of diffusive gel is placed directly on top. To prevent soil particles adhering to the gel surface, a 0.45- μ m pore size membrane (cellulose nitrate and cellulose acetate mixture) (Fisher Scientific, Ottawa, Ont., Canada) was placed on top of the diffusive gel.

Soil Sample and Soil Treatment

The soil was collected near Saint-Michel-des-Saints (200 km north-west of Montreal, Québec, Canada). This is a sandy soil and its basic properties are pH=5.60 (1), soil organic matter (SOM)=22 g C kg⁻¹ (24), cation exchange capacity (CEC)=1.7 cmol(+).kg⁻¹ (25), water holding capacity (WHC)=30 % (26). The analytical methods are described in the corresponding paragraph.

The soil was sieved to < 2mm and the initial moisture content was 17 % (weight water/weight dry soil). The soil was dried in a forced-air oven at 60°C. For our experiment, we used a moist soil mass of 500 g, or 427 g of dry soil. We contaminated the soil samples using hydrated CdCl₂ (CdCl₂, 2.5·H₂O) dissolved in MQ water to obtain total soil concentrations ranging between 0 and 40 mg·kg⁻¹ (nominally 0, 2, 7, 15, 20, 40 mg·kg⁻¹ dry soil). We also added potassium chloride to normalize chloride concentrations in each treatment. We set [Cl⁻] to 1.06·10⁻³ mol Cl⁻ kg⁻¹ of dry soil, based on the highest CdCl₂ spike. The different soils were left to equilibrate for about 1 month with occasional mixing using a glass rod and for a total of 5 cycles of moistening-drying. A second series of soil spikes was prepared in the same way except that we added a 1 % (w/w) calcium carbonate treatment to neutralize the pH of the soils (4.3 g of CaCO₃ for 427 g of dry soils) prior to the equilibration procedure. Appropriate amounts of MQ water were added to obtain a moisture content of about 40% (w/w) and the soils were kept at room temperature for 24 h prior to the installation of the DGT sampling devices. This was done to allow the equilibration of the soil solution with the soil solids. The

moisture must be kept constant throughout the experiment because metals fluxes show a strong dependence on soil moisture. Davison et al. (18) have shown that the flux measured by DGT varies according to moisture content in a pattern similar to the response of plant uptake.

DGT installation and retrieval

DGT units were pushed gently onto the surface of the soil, making sure there were no air bubbles between the soil solution and the DGT device. After 24 h at room temperature (~ 22 °C) the DGT units were retrieved from the soil and rinsed with MQ water to wash away the soil particles adhering on the filter membrane. An exposure time of 24 h was used to ensure that slower processes do not contribute significantly to the metal resupply and that pseudo steady state may be attained with a layer thickness lower than 2 mm (near 1 mm in our case) (10). The resin gel was retrieved and metals were eluted with immersion in a beaker with 1 or 2 mL of 1 M HNO_3 (trace metal grade, Fisher, Ottawa, Ont., Canada) for 24 h. The concentration of eluted resin-bound metal was then measured by ICP-AES (Inductively, coupled plasma – atomic emission spectroscopy). For an open structured gel, D has been found to be equivalent to the molecular diffusion coefficient in water, D_0 (10), however it is clear that the soil solution is not pure water. The Cd diffusion coefficient of the diffusion gel is reported to be $0.609 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ by Zhang et al. (21) and $0.613 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ by R. Goulet (personal communication). We arbitrarily used a mean value of $D = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for our

calculations. Therefore, the influence of this diffusion coefficient constant will not be evaluated specifically within this study because the diffusion coefficient is known to be dependent on many parameters such as pH, ionic strength, temperature (20), concentrations, concentration gradients and diffusion coefficients of all ions present in the media (19). We assumed that the diffusion coefficient was constant in all the experiments thus allowing the comparison of the flux values. The data illustrated in figure 5 tend to confirm this assumption. We presume that the filter and the diffusive gel have the same properties in terms of solute diffusion. The thickness of this diffusion layer is the sum of diffusive gel layer plus filter thickness and is around 0.09 cm ($=0.08 + 0.01$). We checked the elution factor (ratio eluted / adsorbed metal on the resin) using nitric acid (1 M) and we obtained 0.80 ± 0.04 , almost identical to the value of 0.8 reported by Zhang et al. (12). The volume of the resin gel is typically 0.15 mL.

Analytical Methods

Total-recoverable soil Cd was determined using a 1 h reflux digestion of 0.5 g of powdered soil in 10 mL of concentrated HNO_3 (68-71% w/w trace metal grade, Fisher, Ottawa, Ont., Canada). After filtration, the digests were made up to 100 mL and analysed by ICP-AES using an Iris advantage/1000 instrument from Jarrell Ash Corporation (Franklin, MA). The Cd determinations were done at $\lambda = 226.502$ nm.

A mixture of 10 g of soil and 20 mL of KNO_3 0.01M was shaken overnight. Soil solutions were extracted with syringes from the supernatant liquid (without centrifugation) of the soil samples and filtered through 0.45- μm cellulose nitrate membranes. The pH was determined in the extracted solution using a Fisher Model 620 pH-meter and a double junction pH-electrode. The determination of labile Cd was quantified with differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) on a MDE 150 Model (Radiometer Analytical) with a hanging mercury drop electrode (MDE 150). The samples were prepurged for 5 minutes with $\text{N}_{2(g)}$ to remove dissolved oxygen. We used a -0.7 V reducing potential for a deposition step of 1 mn (with stirring) followed by a 30 s homogenization period (without stirring). We then carried out metal stripping using current ranges between 0.1 μA and 50 mA. The ASV-labile Cd was quantified using peak height calibration of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ salts. This technique is recognized to measure the labile Cd including easily dissociated inorganic complexes and excluding strong organic complexes (1). The sensitivity of the electrode to a portion of the Cd bound to low molecular weight organic ligands is considered negligible in the case of Cd (27). Total dissolved Cd is obtained with ICP-AES after acidification using 200 μL of concentrated HNO_3 for 10 mL of sample. The analyses on the soil solution extracts were done at the beginning and at the end of the DGT experiment. For determining the mass of metal in the resin gel (M), the resin HNO_3 elution extracts were analysed by ICP-AES. The mass of metal in the resin gel (M) was then calculated using equation 3.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Table II-II and II-III report results for pH, total soil Cd, total dissolved Cd and labile Cd in the soil, initial and final porewater, as well as DGT values calculated using equations 1, 2 and 3.

SOIL CHARACTERISTICS						
[Cd] tot (mg.kg ⁻¹)	0.3	2.2	6.4	15.6	20.2	37.1
pH	5.58	5.66	5.59	5.60	5.63	5.68
DEPLOYMENT TIME						
t (s)	90000	90000	90180	90300	90360	90480
t (h)	25	25	25.05	25.08	25.1	25.13
INITIAL SOIL SOLUTION						
S ^o _L (μg.L ⁻¹)	ND*	14.3	64.45	160.1	209.9	335.7
S ^o _T (μg.L ⁻¹)	ND*	35.0	176.8	442.3	540.7	950.6
FINAL SOIL SOLUTION						
S ^f _L (μg.L ⁻¹)	ND*	10.7	49.7	139.9	164.7	270.0
S ^f _T (μg.L ⁻¹)	ND*	36.9	178.8	444.9	542.9	950.9
RESIN EXTRACTION						
C _e (mg.L ⁻¹)	ND*	0.154	0.730	1.565	2.073	2.961
M (ng)	NA**	221.4	1049.4	2249.7	2980.0	4256.4
F x 10 ⁻³ (μg.cm ⁻² .h ⁻¹)	NA**	2.82	13.35	28.57	37.81	53.94
C _a (μg.L ⁻¹)	NA**	11.7	55.7	119.4	158.2	226.1
R	NA**	0.82	0.86	0.75	0.75	0.67

Table II-II: Dataset with soil at natural pH

ND* Not detected (detection limits : DPASV: 2 μg.L⁻¹, ICP-AES: 1 μg.L⁻¹)

NA** Not available

SOIL CHARACTERISTICS						
[Cd] tot (mg.kg ⁻¹)	0.3	2.2	6.4	15.6	20.2	37.1
pH	7.03	7.01	7.06	7.05	7.01	7.03
DEPLOYMENT TIME						
t (s)	86700	86700	86820	86820	86940	86940
t (h)	24.08	24.08	24.12	24.12	24.15	24.15
INITIAL SOIL SOLUTION						
S _L ^o (μg.L ⁻¹)	ND*	ND*	2.75	10.06	11.33	26.66
S _T ^o (μg.L ⁻¹)	ND*	ND*	7.9	23.0	28.4	63.1
FINAL SOIL SOLUTION						
S _L ⁱ (μg.L ⁻¹)	ND*	ND*	2.04	8.41	8.74	25.38
S _T ⁱ (μg.L ⁻¹)	ND*	1.5	4.5	12.5	16.9	33.0
RESIN EXTRACTION						
C _c (mg.L ⁻¹)	ND*	ND*	0.018	0.022	0.036	0.154
M (ng)	NA**	NA**	48.4	59.1	90.0	413.9
F x 10 ⁻³ (μg.cm ⁻² .h ⁻¹)	NA**	NA**	0.64	0.78	1.28	5.46
C _a (μg.L ⁻¹)	NA**	NA**	2.7	3.3	5.3	22.7
R	NA**	NA**	0.96	0.32	0.47	0.85

Table II-III: Dataset with limed soil

ND* Not detected (detection limits : DPASV: 2 μg.L⁻¹, ICP-AES: 1 μg.L⁻¹)

NA** Not available

The initial soil pH was 5.62 ± 0.04 and the soil pH after liming was 7.03 ± 0.02 . The soil solution concentrations (S) present in Tables II-II and II-III are an average of duplicate analyses but all the replicates values are illustrated in Figure 2-5.

Knight et al. (14) expected the proportion of metals in the soil solution to be much greater in artificially amended soils compared with soils polluted by industry over long periods of time but, in the case of Cd in sewage sludge, their results surprisingly showed the reverse. The total soluble and free ion concentrations of Cd were much higher in soils to which metal-amended sewage sludge had been added some 36 years earlier, compared with a one-time CdSO_4 addition. It is possible that organic matter contributed to retain the Cd in the soil, preventing its leaching out of the soil system or increasing its solubility through the formation of dissolved organic matter complexes. The effects of organic matter seem to be potentially contradictory. In fact, oxidation and mineralization processes should have reduced organic carbon over time and thus OM-bound metals should have been released, weakening this hypothesis.

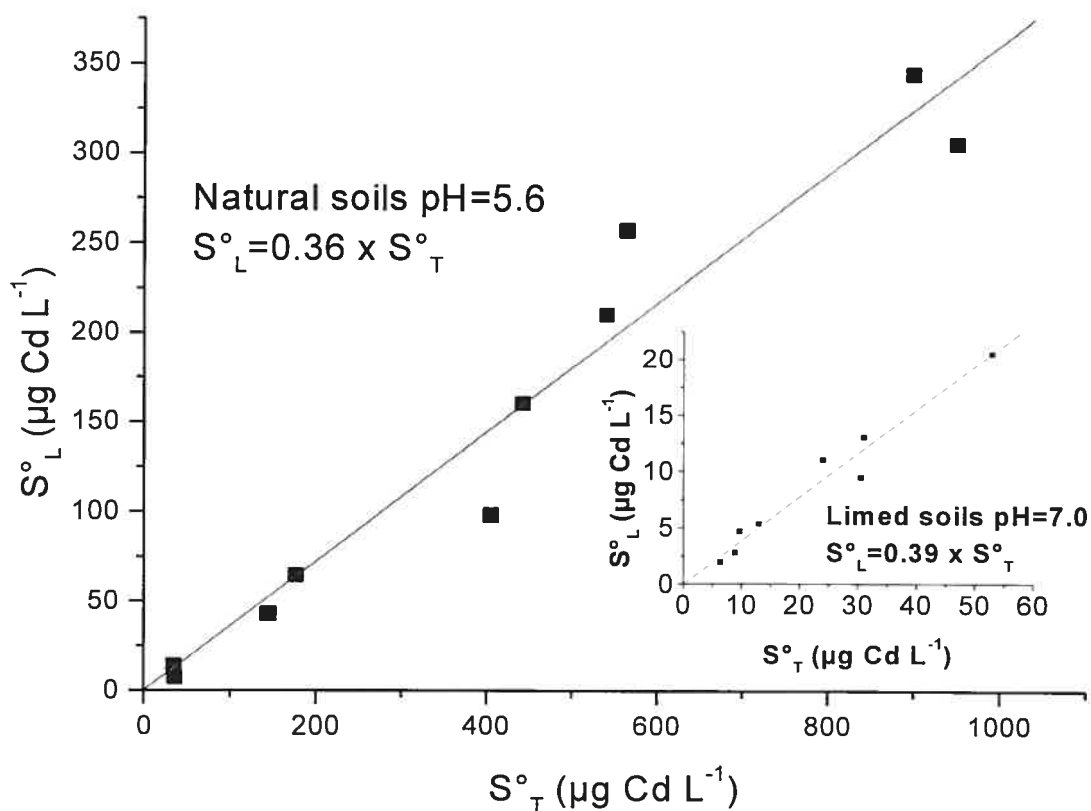
We calculated the approximate uncertainties for the main DGT-measured variables, i.e., $C_e \pm 2\%$, $M \pm 5\%$, $C_a \pm 20\%$ and $F \pm 8\%$ (Tables II-II and II-III). The value of C_a gives the largest variability because of the many parameters

considered in its determination (eq 2). Also, the ratio of the interfacial Cd concentration over its initial labile concentration (R) is dependent on the deployment time of the DGT device in the soil; if deployment time is less than 24-h, this is considered insufficient to establish a pseudo steady state and if the deployment time is extended beyond 24-h, the solid phase is more likely to become depleted and so C_a and R diminish with time (10). We chose to focus on the flux (F) data which is less variable and which is most interesting in its capacity to represent transfer rates and potential metal exposure of soil organisms.

Concentrations in Soil Solution

In the soil at natural acidic pH, there is good agreement between the labile Cd in the soil solution and the total dissolved Cd in the same solution. An average of about 36 % of dissolved Cd is labile at $t=0$ in the soil solution (Figure 2-5). The same relationship is obtained in the limed soil where the proportion of labile Cd is 39 % of dissolved Cd. Despite the effect of lime addition on pH and organic matter solubility, this result is still surprisingly close to the 36 % we obtained at pH=5.6 (Figure 2-5).

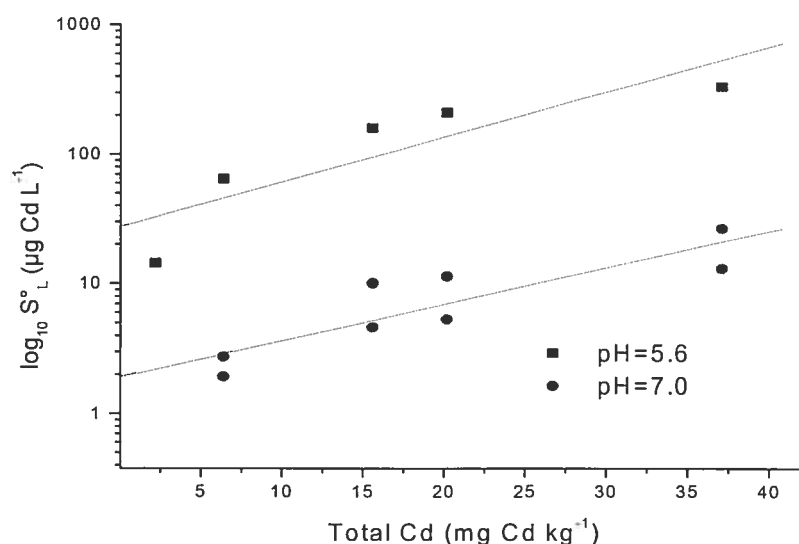
Figure 2-5: Soil solution concentration of labile Cd as a function of total dissolved Cd



For our soil and experimental conditions, liming from pH=5.6 to 7.0 does not seem to have a significant effect on the *proportion* of labile Cd in the soil solution. However, we can note the strong decrease in the absolute concentrations of labile Cd following an increase in pH from 5.6 to 7.0. So, the effect of liming is more pronounced on the sorption (liquid to solid) of Cd than through modifications of labile proportions in the porewater solution. However, we cannot say that there is

no change in the chemical speciation because we have not determined the concentration of each component of the labile fractions made up of free Cd and inorganic complexes. If there were a shift from free Cd^{2+} to inorganic complexes this could have an effect on bioavailability but not on the amount of labile metal.

Figure 2-6 Concentration of the initial labile Cd in the soil solutions as a function of total soil Cd

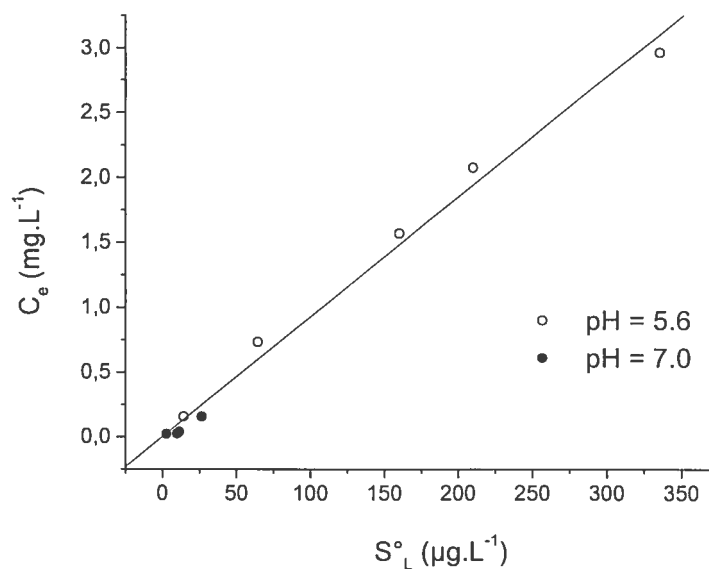


On the other hand, we note that the final concentrations of labile Cd in soil solutions are very close to the initial concentrations (Tables II-II and II-III). The same is noted for total dissolved concentrations. The effect of a decrease in soil solution pH seems to emphasize desorption of Cd from the solid phase to the solution and has little impact on the extent of complexation or the ratio of labile vs. total dissolved concentrations (Figure 2-5).

Concentrations Measured by DGT

To compare the values obtained by DGT, we have to validate that diffusion in the different samplers are comparable. It is known that the diffusion coefficient is a function of parameters such as pH, temperature (20) and probably ionic strength because of the co-diffusion of other ions through the diffusive layer not taken into account explicitly in the DGT theory (19). It is therefore necessary to evaluate if the results obtained at pH 7 can be compared with those at 5.6. However, there is a good agreement between the initial concentration of labile Cd in the soil solution and the concentration of Cd in the elution solution (Figure 2-7).

Figure 2-7: Concentration of Cd in the elution solution as a function of the concentration of labile Cd in initial soil solution

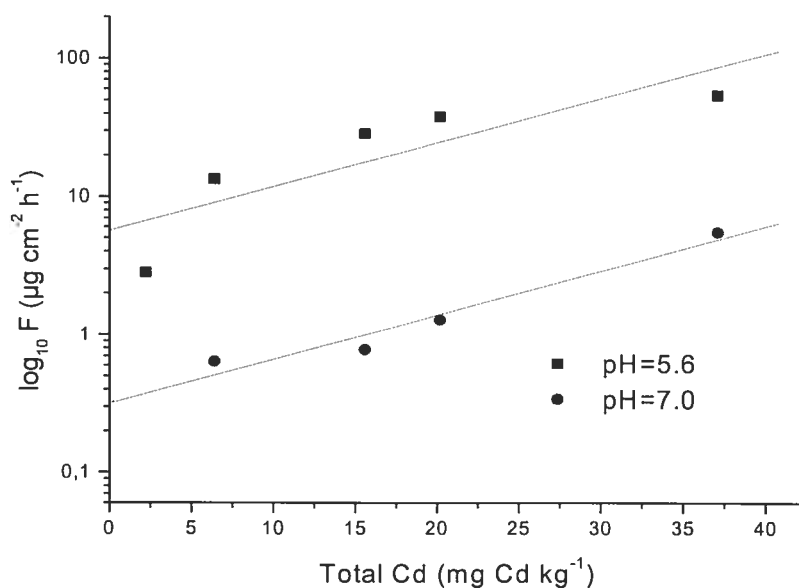


This result allows two conclusions: the first is that we can compare the flux at the two different pH values and the second is that the soil is well buffered at pH=5.6 because the mass of Cd (or the concentration in the elution solution) is proportional to the external concentration which is in this case the initial soil solution. For this study, we have assumed that the variation in the diffusion coefficients obtained after addition of CaCO_3 is small relative to the drastic impacts of changing pH by one and a half units.

Flux from soil to solution

The flux rate is calculated using Equation 1 and the appropriate exposure period (Figure 2-8).

Figure 2-8: Flux variations as a function of total soil Cd



The final concentrations of labile Cd in the soil solutions represent 70 to 95% of the initial concentrations of labile Cd. This suggests that the soil solution is relatively well buffered so the porewater to resin flux can be interpreted as a flux from the solid phase to the solution. The comparison of DGT-derived concentrations (C_a) with soil solution concentrations suggests that the metals in the soil solution are partially sustained by resupply fluxes from the solid phase. Therefore, the flux from the solution to the DGT unit were calculated using eq.1 and attributed to net DGT-induced fluxes from the solid phase to the solution.

Figures 2-5 to 2-8 show the effects of pH on a soil. Given the logarithmic scale of Figure 2-8, the flux (F) seems to be reduced by at least an order of magnitude (10-50 times) following liming from pH 5.6 to 7.0. These results suggest that an increase in pH decreases the rate of metal ion transport from the soil solid phase to the solution. By comparing the time-averaged value of the interfacial concentration (C_a) and the ratio of C_a and S°_L , we can note that C_a is slightly lower than S°_L but relatively close. We can conclude that there is a fair Cd resupply from the solid phase to the solution. The ratio R represents the ratio of the DGT measured concentration (from Eq 2) to the initial labile porewater concentration (S°_L). So, R can be interpreted as a measure of the extent to which porewater concentrations adjacent to the DGT device are sustained despite local depletion induced by the DGT sink (10). In the first set (pH=5.6), R is constant at around 0.77 but it is very variable in the limed dataset. The average is however lower ($R=0.65$) which suggests that resupply is overall more difficult at neutral pH. Our

data also suggest that there is resupply of ions from the soil to the solution but it is insufficient to fully sustain the initial bulk solution concentrations and to fully satisfy the DGT demands over a 24-h laboratory exposure of saturated soils.

Cadmium resupply

DGT permits the quantitative determination of the potential flux of Cd from the soil to the solution. We can show that the soil used in this study is well buffered by resupply from the solid phase to solution and this at natural pH and with carbonate treatment. However, the flux decreases with higher pH because of the low concentration of labile Cd in soil solution and not because there is no resupply. The resupply exists but is too poor to fully sustain the DGT demand. This confirms the importance of the labile pool size in the solid phase for controlling supply to a sink (22).

These experiments allow some quantification of the role of pH. Increasing pH from 5.6 to 7.0 decreases the concentration of Cd in the soil solution by about 90%. These results are in agreement with previous findings reporting that pH is the most important factor controlling metal solubility in soils (1, 14).

Zhang et al. have derived an *effective concentration* by DGT that is linearly related and highly correlated with Cu plant tissue concentrations (2). We have not verified this point so we cannot evaluate the link between the resupply to the DGT and the uptake by a plant. It is also likely that the uptake of micronutrients such as Cu is

different from that of Cd, a toxic trace element with no known biological function. Chemically, the kinetics of the Cu reactions are also likely to be quite different from those of Cd.

However, a quantitative measure of flux yields an estimate of the resupply rate in different soils. Linking DGT measurements and biological uptake seems to be the ultimate application of this device although the rate of removal may vary in nature (growth condition, different plant species, soil characteristics, etc.) (12). Nevertheless, as DGT can be readily deployed in soils, it offers the possibility of obtaining kinetic information directly in such systems. We are also hopeful that the flux characteristics of soils can eventually be modelled according to their physico-chemical characteristics. However, our studies have been done in the laboratory with controlled conditions (especially humidity and temperature) but we assume that the method is equally applicable to field soils.

CONCLUSION

To conclude, we can note the link between labile and total initial dissolved Cd and the influence of pH on desorption of Cd from the solid phase to the solution. We have observed that flux depends on total soil Cd and pH and the relationship is surprisingly similar to that of labile Cd (Figure 2-6 and 2-8).

The flux from soil to solution has been quantified and it was reduced by 10-50 times following liming from pH 5.6 to 7.0. It has also been shown that Cd in soil solutions in the soil used in this study was well buffered by resupply from solid phase to the solution.

DGT is a simple experimental device that initiates a controlled perturbation in situ and automatically monitors the response. This study has focused on fluxes of Cd in soil and the results have permitted us to obtain quantitative flux values as well as providing some default parameter values for root uptake models.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank A. Tessier and R. Goulet for their help with the gels. We also wish to thank the Université de Montréal, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Metals in the Environment Research Network (MITE-RN) for their financial support.

2-3 Conclusion *

Cette première étude a permis de comprendre les principes fondamentaux du DGT et d'obtenir certaines données analytiques. Il est évident que l'étude présente certaines limites puisqu'elle concerne un seul sol contaminé artificiellement et la plupart des paramètres ont été uniformisés. Cependant la mesure du flux a pu être assimilée, dû au bon tamponnage en cadmium de la phase liquide, comme un flux de la phase solide vers la solution de sol. Cette valeur peut être considérée comme une donnée représentative de la biodisponibilité d'un métal puisque celle-ci prend en compte la spéciation du métal ainsi que les phénomènes de sorption - désorption et de diffusion. Il serait intéressant de corréliser ces données avec des teneurs en cadmium d'espèces vivantes sur ces mêmes sols.

Les calculs concernant la concentration moyenne à l'interface du DGT (C_a) ont été effectués mais ces derniers ont été peu commentés. En effet, la question de la reproductibilité du coefficient de diffusion et de l'utilisation d'une valeur constante pour cette valeur est soulevée (24).

Des conclusions ont toutefois pu être émises concernant le rôle du pH sur ce sol. Il a été démontré clairement qu'une augmentation de celui-ci réduisait considérablement le flux de cadmium en réduisant fortement la teneur en cadmium de la solution de sol et ce en agissant principalement sur le phénomène de sorption.

Des données quantitatives ont été obtenues avec une reproductibilité intéressante. La question qui se pose maintenant est : « ces données sont-elles comparables avec

* La bibliographie concernant ce chapitre débute à la page 118.

des valeurs provenant d'autres expériences ou ne sont-elles comparables qu'intrinsèquement ? ».

Il nous a par la suite semblé intéressant d'étudier un autre paramètre important des sols qui est la concentration en matière organique. Cette étude est le sujet du deuxième chapitre de ce mémoire et est basée sur la même méthodologie que cette première partie.

2-4 Bibliographie

- 1 Sauvé, S.; Norvell, W.A.; McBride, M.; Hendershot, W. *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, 291.
- 2 Zhang, H.; Davison, W.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2602.
- 3 Ge, Y.; Murray, P.; Sauvé, S.; Hendershot, W. *Environ. Toxicol. Chem.* 2002, **21**, 954.
- 4 Zhang, H.; Davison, W. *Anal.Chem.* 2000, **72**, 4447.
- 5 Knight, B.; McGrath, S. *Environ. Toxicol. Chem.* 1995, **14**, 2033.
- 6 Hughes, M.N.; Poole, R.K. *Gen. Microbiol.* 1991, **137**, 725.
- 7 Smolders, E.; Lambregts, R. M.; Mclaughlin, M. J.; Tiller, K. G. *J. Environ. Qual.* 1998, **27**, 426.
- 8 Bingham, F. T.; Strong, J. E.; Sposito, G. *Soil Sci.* 1983, **135**, 160.
- 9 Angle, J.S.; McGrath, S.P.; Chaudry, A.M. *Water, Air, Soil Pollut.* 1992, **64**, 627.
- 10 Harper, M.P.; Davison, W.; Zhang, H.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998, **62**, 2757.
- 11 McLaughlin, M. Bioavailability of metals to terrestrial plants, *In* H. Allen, ed. Bioavailability of metals in terrestrials ecosystems. SETAC, Pensacola, FL, 2001, pp. 39-68.

- 12 Zhang, H.; Davison, W.; Knight, B.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, 704.
- 13 Review and Recommendations for the Canadian Interim Environmental, Quality Criteria for Contaminated Sites, Ottawa, Ontario, 1991.
- 14 Knight, B.P.; Chaudry, A.M.; McGrath, S.P.; Giller, K.E. *Environ. Pollut.* 1998, **99**, 293.
- 15 Effects of Cadmium in the Canadian Environment, National Research Council Canada, 1979, pp. 47.
- 16 Davison, W.; Zhang, H. *Nature* 1994, **367**, 546.
- 17 Twiss, M.R.; Moffet, J.W. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 1061.
- 18 Davison, W.; Hooda, P.S.; Zhang, H.; Edwards, H.C. *Adv. Environ. Res.* 2000, **3** (4), 550.
- 19 Alfaro-De la Torre, M.C.; Beaulieu, P.Y.; Tessier, A. *Anal. Chim. Acta* 2000, **418**, 53.
- 20 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 1995, **67**, 3391.
- 21 Zhang, H. 1997, *DGT for measurements in water, soils and sediments* website: www.dgtresearch.com, (last accessed 2002-11-20).
- 22 Ernstberger, H.; Davison, W.; Zhang, H.; Tye, A.; Young, S. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 349.
- 23 VanLoon, G.W.; Duffy, S.J. *Environmental Chemistry, a global perspective*, Oxford University Press, 2000, 492p.
- 24 Tiessen, H.; Moir, J.O. *Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1993, **21**, 187.

- 25 Hendershot, W.H.; Lalande, H.; Duquette, M. *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1993, **19**, 167.
- 26 OECD. OECD Guideline for the testing of chemicals, Proposal for a new guideline - Earthworm reproduction test (*Eisenia fetida/andrei*) OECD, Paris, France, 2000.
- 27 Saar, R.A.; Weber, J.H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980, **44**, 1381

3 EFFETS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

3-1 Introduction *

La littérature recense un facteur important pouvant aussi influencer la biodisponibilité des métaux dans les sols. Ce dernier est la teneur en matière organique (41, 42, 43, 44). L'étude de son effet sur les sols a été bien analysé et il semble que son rôle puisse être contradictoire à l'occasion (43, 45). En effet, la matière organique a la capacité de désorber les métaux de la phase solide mais a aussi le pouvoir de complexer fortement ces derniers dans la solution de sol.

La matière organique a une grande importance biologique pour diverses raisons, elle est essentielle au bon fonctionnement des sols, à la fertilité, à la nutrition et à la rétention d'eau. De plus, elle peut interagir avec les espèces inorganiques présentes dans les sols. La matière organique provient principalement de deux sources, une naturelle obtenue par la décomposition microbologique des débris de plantes et des microorganismes et une autre anthropogénique, provenant de la décomposition des déchets des êtres humains et de leurs activités. Son temps de vie peut varier de l'heure à plusieurs milliers d'années. La principale source de la matière organique dissoute (DOM) est la photosynthèse. Cela comprend à la fois la photosynthate récente (litière, racines) ainsi que la décomposition de la matière organique solide (SOM) plus vieille par procédés microbiens (46).

* La bibliographie concernant ce paragraphe débute à la page 118.

Cependant, la littérature (46) soulève des contradictions quant à l'importance de ces deux sources. Un manque de connaissance sur les différentes sources et sur leur rôle exact est révélé par W.H. McDowell (46) qui recommande le développement de nouvelles méthodes analytiques permettant une approche conceptuelle intégrant les interactions entre la matière organique solide, les microorganismes et la matière organique dissoute.

La majeure partie de la matière organique dans les sols peut être classifiée en trois catégories :

- (a) l'acide fulvique représentant les substances organiques solubles en solution aqueuse à tout pH,
- (b) l'acide humique représentant les substances humiques insolubles à $\text{pH} < 2$,
- (c) l'humine caractérisant les substances humiques insolubles à tout pH.

Les substances humiques sont reconnues pour jouer un rôle important dans la spéciation chimique des eaux, des sédiments et des sols (47). Solubles ou non, elles peuvent complexer par liaisons covalentes ou par chélation les métaux grâce à leurs groupes fonctionnels (-OH, -NH₂, -COOH...). Cette complexation est

fonction de facteurs comme la charge du métal, le pH, la force ionique ou encore la disponibilité des groupes fonctionnels.

Tout comme le pH, il est prouvé que l'ajout de matière organique, sous forme de compost ou autre, peut réduire le niveau de toxicité du cadmium dans un sol contaminé et peut neutraliser l'effet nocif de ce dernier dans des productions d'aliments de base (39).

Une étude similaire au premier chapitre a été effectuée pour déterminer le rôle de la matière organique sur ce sol. La mesure d'un flux de cadmium veut être mesuré sur trois sols de différentes textures, contaminés à un même taux de cadmium mais possédant différentes teneurs en matière organique. Le rôle de la matière organique, au niveau des phénomènes de sorption et de désorption ainsi que la complexation, sera évalué.

La différence notable avec la première partie est l'utilisation de gels de diffusion synthétisés au laboratoire. Ces derniers seront synthétisés selon la procédure donnée dans la littérature (24).

3-2 **Deuxième article:** ‘Soil Organic Matter Impacts upon Fluxes of Cadmium in Soils measured using Diffusive Gradients in Thin Films’ ***

Julien Rachou,[†] William Hendershot,[‡] Sébastien Sauvé,^{*,†}

In preparation.

ABSTRACT

The technique of diffusive gradients in thin film (DGT) accumulates metals in a well-defined geometry that allows quantification of the supply from the solid phase and remobilizations fluxes of traces metals in soils. We report DGT-measured fluxes from soil solids to solutions in three different soils contaminated in cadmium but with different levels of soil organic matter. The comparison of solution labile cadmium, determined using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) against the concentration of the solution total cadmium obtained by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) shows that the soil organic matter (SOM) affects the complexation of cadmium in the soil solution and the values obtained by DGT demonstrate that the sorption of the cadmium to the solid phase is also affected. The

fluxes are decreased when we add organic matter to the soils and they are also decreased when we reduce soil organic matter using H_2O_2 .

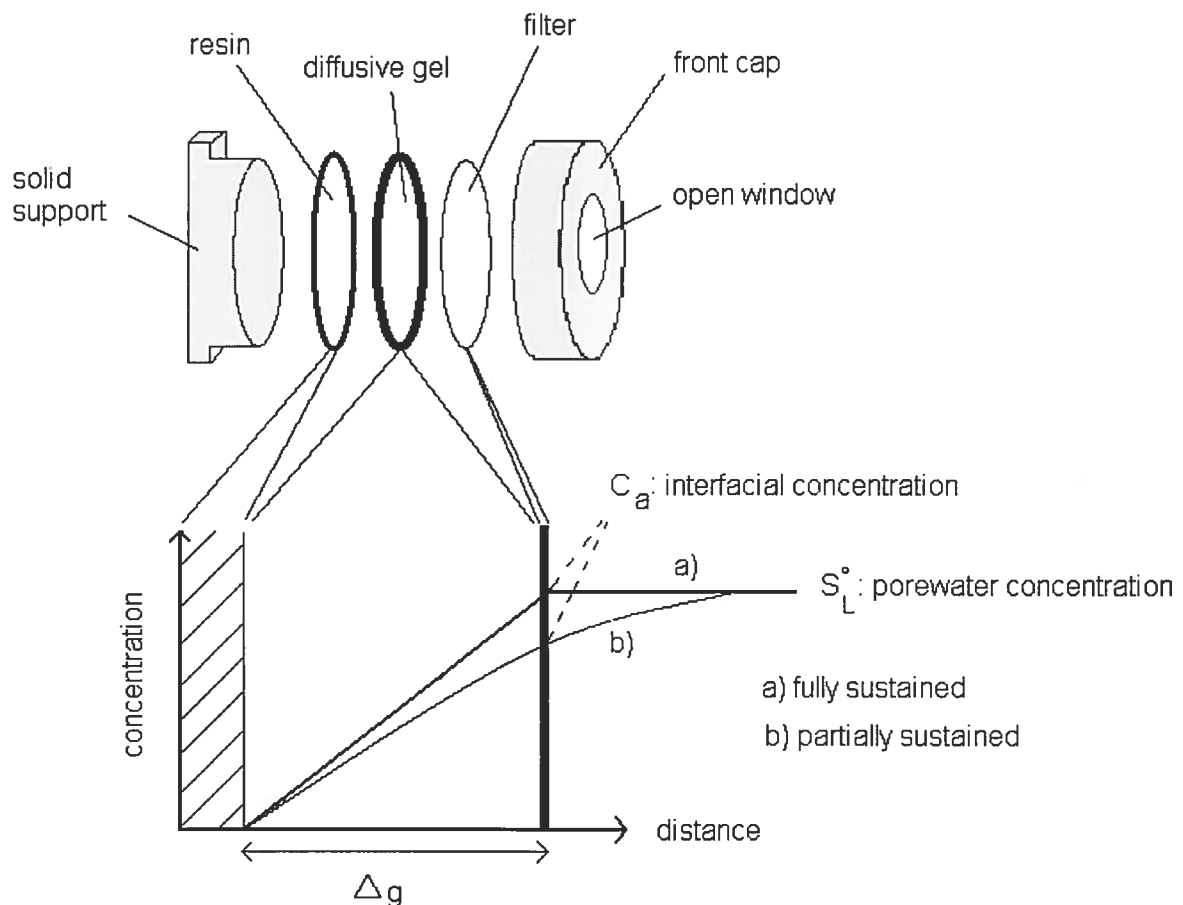
INTRODUCTION

The current literature agrees that total soil metal is not a good predictor of bioavailability or potential risk from soil contamination (1, 2, 3). However, the toxicity evaluation of trace elements in soils, that is to say its bioavailability, is difficult to perform and no universal methods exist for his achievement. Analytical measurements from soil solution, like Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), evaluate the size of labile pool size in the soil solution extract but do not consider mobilization from soil solids. Conventional measurements of bioavailability are unable to measure directly or fully quantify the flux from the solid phase to the solution. Moreover, no single extractant has been found universally useful for giving good correlation between chemically extracted quantities and plant uptake (1). So, a method which considers metal speciation and metal interactions with the physicochemical properties of the soils is necessary.

The technique of DGT (diffusive gradients in thin films) seems to have good advantages for the measurements of the bioavailability of trace metals in water (4-8), sediments (9, 10) and soils (11-14). A recent article reports the correlation between copper plant uptake and values obtained by different analytical techniques (DPASV, EDTA extracted, total soil Cu...) and it shows the DGT measurements are better

correlated with plant Cu uptake across a wide range of copper concentrations and soil types (15). A DGT unit (Figure 3-1) is made up of an exchanging resin which will attract and bind strongly metals and a layer of diffusive gel which makes possible to limit the speed of ion transport to the resin.

Figure 3-1: Processes induced by DGT in the soil solution concentration



A filter with properties similar, in term of solute diffusion, to the diffusion gel is placed at the interface between the gel and the soil sample (12). The discrimination of labile species by DGT is believed to operate in a fashion similar to voltammetry (4). The resin can bind only free metal ion and so, the measurement of metal complex (ML) occurs if there is dissociation during the measurement period (4). The inert complexes are not considered to be measured under those conditions.

The theory of DGT depends principally on diffusive layer. The Fick's first law of diffusion is applicable and so, fluxes and interfacial concentrations measurements are available.

The flux (F) of ions diffusing through the gel layer of thickness Δg can be obtained by the following equation:

$$F = \frac{D \cdot C_a}{\Delta g} = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

with D: the diffusion coefficient of the target metal, C_a : the interfacial concentration, M: the mass of metal trapped onto the resin, A: the surface of DGT in contact with the soil and t: the deployment time.

The time average value of the interfacial concentration C_a can then be obtained by:

$$C_a = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

The mass (M) of metal adsorbed to the resin is determined using equation 3:

$$M = \frac{C_e (V_{HNO_3} + V_{gel})}{f_e} \quad (3)$$

with C_e : the concentration of the elution solution, V_{HNO_3} : the volume of HNO_3 1M used for the extraction, V_{gel} : the volume of the resin gel.

Cadmium is a toxic trace element which may accumulate in soils from various human activities, notably, applications of phosphate fertilizers, sewage sludge products and industrial wastes. These activities could potentially increase the average soil cadmium concentrations in many agricultural regions of the world (1). In Canada, the acceptable level is at 3 mg Cd kg^{-1} for agricultural sites, 5 mg Cd kg^{-1} for residential and park lands and at 20 mg Cd kg^{-1} in industrial areas (16) and the maximum permitted under current European Union guidelines is 3 mg Cd kg^{-1} (17). Higher plants have no known metabolic requirements for cadmium. In fact, cadmium can disrupt the normal functioning of plant enzymes because plants will sometime mistake it for the essential zinc (18). Nevertheless, in many instances, the concern for cadmium is not one of phytotoxicity but rather a concern for the health of the consumers of plants products (human and animals). Furthermore, cadmium exists in many forms with different geochemical and biochemical reactions and all of these forms need to be considered (19). As mentioned earlier, it is important to know the speciation of a metal in a matrix, so we can determine the bioavailability arising under undisturbed natural conditions. With the DGT, these *in situ* measurements depend on labile trace metal concentrations in soil solution and their resupply from the solid phase. Lots of parameters, often dependent on each other, influence the speciation of trace metals in the soil and the response of the soil to an external perturbation is also affected. It is known (20) that the processes of precipitation, adsorption and complexation are important in controlling trace metal

speciation in soils and that soil organic matter has a pronounced impact on the solubility and the adsorption of soil metals.

Moreover, it has been shown that dissolved organic matter (DOM) can strongly bind trace metals such as Cd in the soil solution (21). It is therefore important to consider the effects of DOM on the mobilization and transport of trace metals in the risk assessment of contaminated sites. Soil organic matter affects soil fertility, soil water retention, toxic metal speciation, it can promote soil structure and has a high binding capacity for cationic and organic contaminants (22). Prior research suggests that soil organic matter can either enhance or inhibit adsorption of trace metals depending on other soil properties such as pH, salinity, calcium content and other competing and sometimes contradictory effects (23).

Our objective is to study the effect of organic matter on the speciation and mobility of Cd in three different soils by evaluating the impact of SOM and DOM upon DGT-measured Cd fluxes. We especially want to compare the differences among solution dissolved metal, DGT-measured metal, electrochemically-labile metal under different organic matter concentrations. Because of the complexity of the mechanisms in interaction, we have chosen to use soils spiked to the same levels of Cd but with different levels of organic matter, thus normalizing many soil-dependent parameters and allowing us to focus our comparisons on the effects of organic matter.

Experimental

Gel Preparation

The diffusion gels were made using a gel stock solution of 25.1%T and 5%C (where T and C correspond respectively to the volume percent of monomer and the mass percent of cross-linker) which consists of 23.8 g of acrylamide with 63 mL of bis-acrylamide 2% (w/v) completed to 100 mL with MQ water. A 100 μ L aliquot of freshly prepared, ammonium persulfate (10% w/v), 20 μ L of TEMED (N, N, N', N' tetramethylethylenediamine) catalyst and 3.9 mL of MQ water were added to each 6 mL of stock solution. The solution was immediately cast between two fiberglass plates separated by 1.0 mm rubber spacers and allowed to set at room temperature for 2 hours.

The resin gels consisted of 3 g of Chelex-100 complexing / chelating resin (Na form, 100-200 wet mesh BIORAD, Hercules, Canada) which is added to 5.85 mL MQ water and 9 mL of stock solution. Less ammonium persulfate and TEMED were used to prolong the setting process and to allow the resin to settle by gravity on one side of the gel. The Chelex capacity of a DGT device is estimated as 1.6 μ mol of divalent ions / cm^2 (13). We verified this and we obtained a very similar value (1.5 ± 0.2). However, this is not critical given that the quantity of metal available for sorption during the exposition time is considerably less than the capacity of the resin.

All gels were hydrated with MQ water for at least 24 h before use.

The DGT holding devices were obtained from DGT Research Ltd (Lancaster, UK). The DGT sampler (Figure 3-1) is based on a simple tight fitting piston design. It consists of a

backing cylinder and a front cap with a 2.0 cm diameter window. A layer of resin gel is placed on the base with the side containing the resin facing upward. A layer of diffusive gel is placed directly on top. To prevent soil particles adhering to the gel surface, a 0.45- μm pore size membrane (cellulose nitrate and cellulose acetate mixture) (Fisher Scientific, Ottawa, Ont., Canada) was placed on top of the diffusive gel.

Soil Sample and Soil Treatment

The soils are collected in three different regions of Quebec and present different properties. The soils were sieved to $< 2\text{mm}$ and each soil is divided in 6 samples of similar mass.

The first two soils are poor in organic matter whereas the third one that is an organic-rich soil. So, for the two first soils, the soil organic treatments resulted in an increase in soil organic matter after addition of different amounts of natural organic matter (ground LFH surface horizon) to obtain SOM in the range of 6 to 28 g C kg^{-1} of dry soil. The LFH organic matter amendment used was sampled near the first soil site. We used organic soil improvements that consist to the organic horizon soil were the soil has been taken (LFH: litter, fibric, humic). This horizon is formed of tree litter at different humidification degree. The organic matter is grinded beforehand and the mass added was corrected for its moisture content.

For the third (organic) soil, we have made different hydrogen peroxide (H_2O_2) additions, resulting in incremental decreases of the soil organic matter.

The first soil was collected near Saint-Michel-des-Saints (200 km north-west of Montreal, Québec, Canada). This is a sandy soil and its principal properties are pH=5.60 (1), S.O.M.=24 g kg⁻¹ (24), CEC=1.7 cmol.kg⁻¹(25), WHC=30 % (26). The second soil was collected near Montreal (Québec, Canada). This is a clay soil and its principal properties are pH=7.88, S.O.M.=10.7 g.kg⁻¹, WHC= 40 %. The third soil was collected in a local tree nursery (Québec, Canada). This is a organic soil and its principal properties are pH=7.69, S.O.M.=238.9 g.kg⁻¹, WHC=50 %. We contaminated the soil samples using hydrated Cd chloride (CdCl₂, 2.5·H₂O) dissolved in MQ water to obtain a total soil concentration around 17 mg Cd kg⁻¹ for each soil. For the organic soil, we added between 0 and 15 mL of 30% H₂O₂ for 75 g of dry soils. All the soils were left to equilibrate for about 1 month with occasional mixing using a glass rod and for a total of 5 cycles of moistening-drying. Appropriate amounts of MQ water were added to obtain a moisture content of about 40% and the soils were kept at room temperature for 24-h prior to the installation of the DGT sampling devices. This was done to allow the equilibration of the soil solution with the soil solids. The moisture must be kept constant throughout the experiment because metals fluxes show a strong dependence on soil moisture. Davison et al. (14) have shown that the flux measured by DGT varies according to moisture content in a pattern similar to the response of plant uptake.

DGT installation and retrieval

DGT units were pushed gently onto the surface of the soil, making sure there were no air bubbles between the soil solution and the DGT device. After a 24-h exposure at room

temperature (~ 22 °C) the DGT units were retrieved from the soil and rinsed with MQ water to wash away the soil particles adhering on the filter membrane. An exposure time of 24-h was used to ensure that slower processes do not contribute significantly to the metal resupply and that pseudo steady state may be attained with a layer thickness lower than 2 mm (around 1 mm in our case) (12). The exact time of exposure was recorded to include in the flux calculations. The resin gel was retrieved and metals are eluted with immersion in a beaker with 2 mL of 1 M HNO_3 (trace metal grade, Fisher, Ottawa, Ont., Canada) for 24-h. The concentration of eluted resin-bound metals was then measured by ICP-AES.

The diffusion coefficient of the diffusion gel (D) for the cadmium used for Fye's gels in recent paper is $D = 4.43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (2). However, we can not assume that the diffusive gels are identical to the restricted gels purchased from DGT Research Ltd (Lancaster, UK). Moreover, a comparison of D was done with a diaphragm cell in the steady state mode according to the method given by Zhang et al. (27) (see Chapter 3). The diffusion coefficients seem to be close but not identical to the given value. Therefore, the influence of this diffusion coefficient constant will not be evaluated specifically within this study because the diffusion coefficient is known to be dependent on many parameters such as pH, ionic strength, temperature (5), concentrations, concentration gradients and the diffusion coefficient of other ions present in the media (28). As in previous papers (4, 11, 15), we have supposed that the diffusion coefficient was constant in all the experiments that make possible the comparison of the flux's values, but the ensuing calculations (like interfacial concentrations) using this constant value were not performed.

The filter and the diffusive gel layers have the same properties in terms of solute diffusion (12). The thickness of this diffusion layer is the sum of diffusive gel layer plus filter thickness and is around 0.1 cm. We checked the elution factor using nitric acid (1 M) and we obtained a factor of 0.80 ± 0.04 , almost identical to the value of 0.8 reported by Zhang et al. (11). The volume of the resin gel is typically 0.15 mL.

Analytical Methods

Total-recoverable soil cadmium was determined using a 1-h reflux digestion of ~ 0.5000 g of powdered soil in 10 mL of concentrated HNO₃. After filtration, the digests were made up to 100 mL and analysed by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) using an Iris advantage/1000 instrument from Jarrell Ash Corporation (Franklin, MA). The cadmium determinations were done at $\lambda = 226.502$ nm. A mixture of 10 g of soil and 20 mL of KNO₃ 0.01M was shaken overnight. Soil solutions were extracted from the supernatant liquid (without centrifugation) of the soil samples with syringes and filtered through 0.45- μ m cellulose nitrate membranes. The pH was determined in the extracted solution using a Fisher Model 620 pH-meter and a double junction pH-electrode. The determination of labile cadmium was quantified with differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) on a MDE 150 Model (Radiometer Analytical) with a hanging mercury drop electrode (MDE 150). The samples were prepurged for 5 min with N_{2(g)} to remove dissolved oxygen. We used a -0.7 V reducing potential for a deposition step of 1 min (with stirring) followed by a 30 s homogenization period (without stirring). We then carried out metal stripping using current ranges between 0.1 μ A and 50 mA. The ASV-labile Cd was quantified using peak

height calibration of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ salts. This technique is known (1) to measure the labile cadmium including easily dissociated inorganic complexes and excluding strong organic complexes. The sensitivity of the electrode to a portion of the Cd bound to low molecular weight organic ligands is considered negligible in the case of cadmium (29).

Total cadmium is obtained with ICP-AES after acidification using 200 μL of concentrated HNO_3 for 10 mL of sample. These analyses were done on the soil solution extracts at the beginning and at the end of the DGT experiment. For determining the mass of metal in the resin gel (M), the resin HNO_3 elution extracts were analysed by ICP-AES. The mass of metal in the resin gel (M) was then calculated using equation 3. Soil organic matter (SOM) was measured using a colorimetric determination according to modified Walkley-Black procedure (30, 31) with approximate factor of 1.7 to convert mass value from organic carbon to organic matter (32). Dissolved organic carbon (DOC) was measured using a total organic carbon analyzer model TOC-5000 (Shimadzu, Montreal, QC, Canada) using combustion tube at 680°C and a infrared detector. The detection range varies from 4 μg to 4000 mg of C per liter of solution. The data acquisition and treatment of the results are done using the TOC-control V software module (Shimadzu, Montreal, QC, Canada).

Results and Discussion

Tables III-I, III-II and III-III reports the average of the results for pH, total Cd, total dissolved Cd and labile Cd in the initial porewater, as well as flux values, obtained by DGT and calculated using equation 1.

SOIL CRITERIAS						
[Cd] tot (mg·kg ⁻¹)	17.2	16.8	17.2	17.5	17.6	17.1
pH	4.99	5.03	5.32	5.50	5.55	5.61
SOM (g·kg ⁻¹)	24	26.5	29	34.5	40	47.7
DOC (mg L ⁻¹)	23.09	27.78	31.67	43.78	76.76	94.23
DOM (mg·L ⁻¹)	39.25	47.23	53.84	74.43	130.49	160.19
SOIL SOLUTION						
S [°] _L (ppb)	990.5	944.9	641.8	100.7	76.6	35.0
S [°] _T (ppb)	2374.1	2149.5	1848.5	322.4	257.6	134.8
(S [°] _L /S [°] _T) x 100	41.7	44.0	34.7	31.2	29.7	26.0
DGT OBTAINED VALUES						
F (ng·Cd cm ⁻² ·h ⁻¹)	53.17	47.95	24.74	5.29	4.23	1.98

Table III-I: dataset with the first soil

SOIL CRITERIAS						
pH	7.87	7.87	8.03	7.91	7.78	7.86
SOM (g.kg ⁻¹)	10.7	13.1	14.1	19.1	25.2	26.4
DOC (mg L ⁻¹)	11.2	16.0	14.9	15.6	17.1	23.1
DOM (mg L ⁻¹)	19.0	27.3	25.3	26.5	29.1	39.3
SOIL SOLUTION						
S [°] _L (ppb)	2.1	1.95	ND*	1.90	1.77	1.70
S [°] _T (ppb)	2.56	2.10	ND*	2.60	2.06	2.93
(S [°] _L /S [°] _T)x100	82	92	NA**	73	86	58
DGT OBTAINED VALUES						
F (ng·Cd cm ⁻² ·h ⁻¹)	3.23	2.84	2.95	2.92	2.73	2.33

Table III-II: Dataset with the second soil

ND* Not detected (detection limits: DPASV: 2 µg·L⁻¹, ICP-AES: 1 µg·L⁻¹)

NA** Not available

SOIL CRITERIAS						
pH	7.67	7.74	7.70	7.72	7.70	7.71
SOM (g kg ⁻¹)	238.3	238.1	237.7	218.9	217.1	185.0
DOC (mg L ⁻¹)	112.0	93.3	106.5	121.3	102.3	87.1
DOM (mg L ⁻¹)	190.4	158.6	181.1	206.2	173.9	148.1
SOIL SOLUTION						
S ^o _L (ppb)	0.84	0.87	1.97	2.02	4.08	6.34
S ^o _T (ppb)	2.91	3.29	6.39	9.84	11.21	14.01
(S ^o _L /S ^o _T)x100	29	26	30	21	36	45
DGT OBTAINED VALUES						
F (ng·Cd cm ⁻² ·h ⁻¹)	2.25	2.41	2.32	2.16	2.17	2.05

Table III-III: Dataset with the third soil

We calculated the approximate uncertainties, with relative uncertainty of each parameter implied, for the main DGT-measured variables, i.e., $C_e \pm 2\%$, $M \pm 5\%$, $C_a \pm 20\%$, $F \pm 8\%$. The value of C_a gives the largest variability because of the many parameters considered in its determination (eq 2). Also, the ratio of the interfacial Cd concentration over its initial labile concentration (R) is dependent on the deployment time of the DGT device in the soil. A deployment time below 24-h is considered insufficient to establish a pseudo steady-state and if the deployment time is extended beyond 24-h, the solid phase is more likely to become depleted and so C_a and R would diminish with time (12). So, we chose to focus on the flux (F) data which is less variable and which is most interesting in its capacity to represent transfer rates and potential metal exposure of soil organisms.

The pH of the three soils was, after Cd amendments and different organic matter additions, in a range of 4.99 to 8.03. At this higher pH, the activity of Cd can be controlled principally by sorption processes on the soil solid phase or, to a lesser extent, by the precipitation of octavite ($CdCO_{3(s)}$) (33) which explain the non available (below detection limits) value at this pH by the two analytic measurements. More, the clayed and organic soils present pH between 7 and 8 which make low values of soluble Cd but some interpretations can be done.

Solid organic matter (SOM) and dissolved organic matter (DOM)

Furthermore, these results confirm that only a small portion of the organic matter is present as DOM (34). The bulk of the organic matter is present in the solid phase and not in solution. Organic matter retained in the solid phase can be present in various states: (a) macromolecular insoluble complexes, (b) protonated complexes, (c) molecules adsorbed on clay or oxide surfaces, or (d) in the interlayers of expanding-type clay minerals (22). On the other hand, the dissolved organic matter is a complex mixture of many small molecules and is usually operationally defined as the organic matter that passes a 0.45- μm filter. Humic (organic matter soluble at a soil $\text{pH} > 2$) and fulvic (organic matter soluble at all soil pH) acid are major components and represent up to 70% of DOM (20). Humic substances are ubiquitous in the environment and potentially have important effects on the speciation of cations in both soils and natural waters (35).

Concentrations in Soil Solution

In the tables III-I, III-II, III-III and in the figures 3-2, 3-3, 3-4, we can note that an increase in the solid organic matter (and DOM) decreases the total and the labile Cd concentrations in the soil solution.

Figure 3-2: Soil solution concentration of labile cadmium as a function of total organic matter concentration in soil. Sandy soil with organic matter amendment

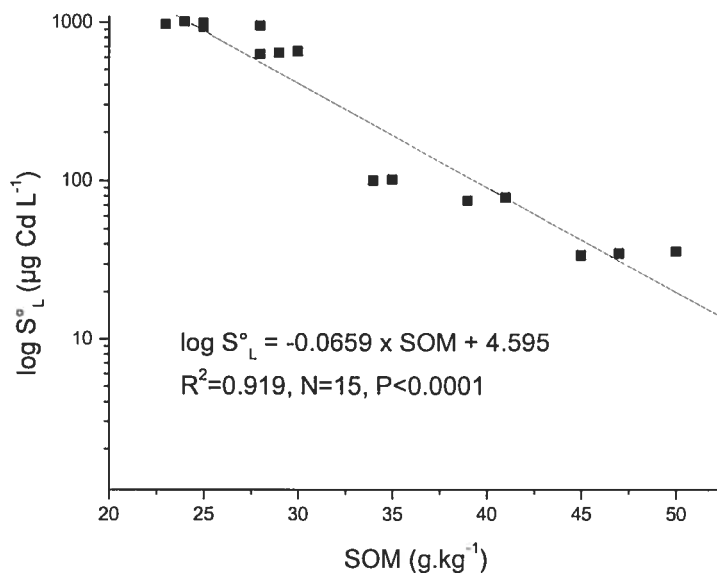


Figure 3-3: Soil solution concentration of labile cadmium (S°_L) (DPASV determination) as a function of total organic matter concentration in the soil.

Clay soil with organic matter amendment

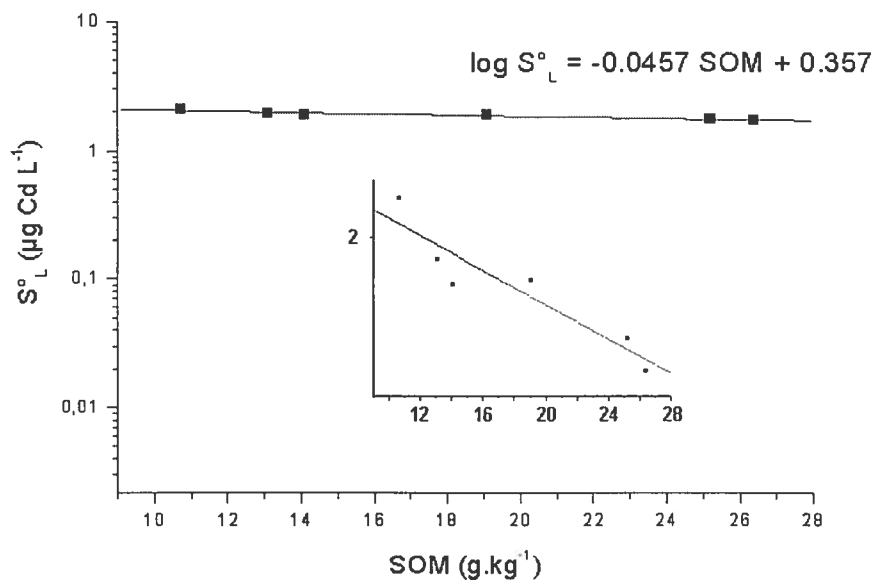
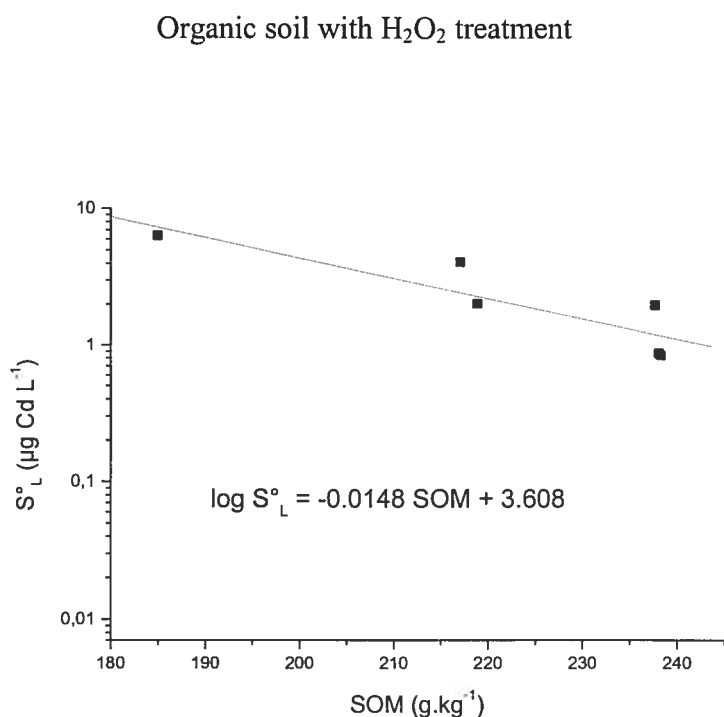


Figure 3-4: Soil solution concentration of labile cadmium (S°_L) (DPASV determination) as a function of total organic matter concentration in the soil

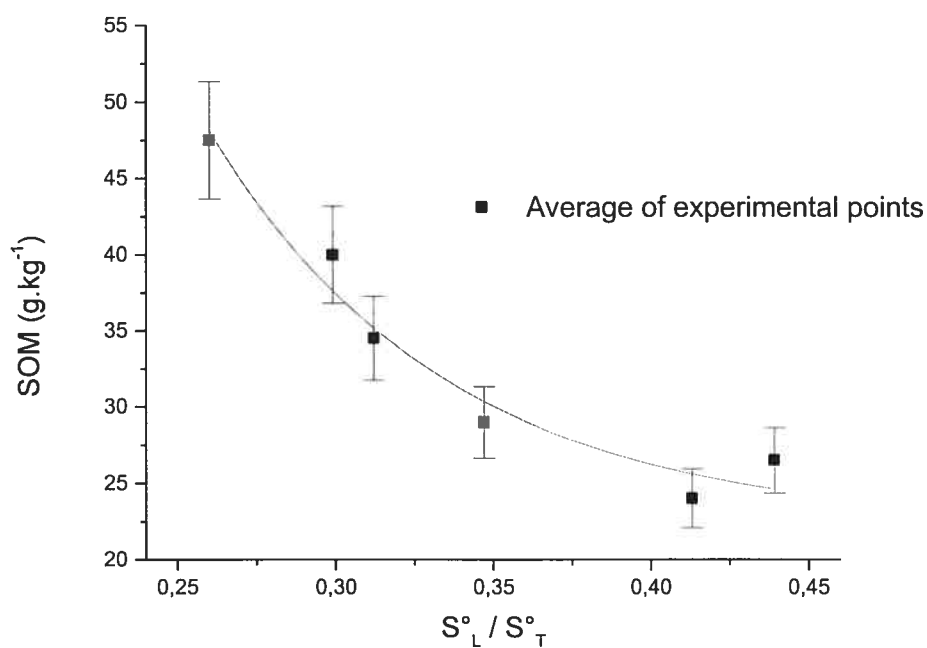


The decrease in the total Cd concentration in the soil solution indicates that organic matter brings about the sorption of the metal. It is not possible to discriminate between sorption onto the soil organic matter or onto the soil's solid surfaces. It seems more realistic that the sorption is on the SOM since the pH does not vary much following the addition of organic matter and would therefore not significantly change the soil surface charges.

In the first soil, the ratio labile/total Cd in the soil solution decreases from 42 to 25% with the increase of dissolved organic matter (Figure 3-5).

Figure 3-5: Soil organic matter concentration as a function of the ratio of the initial labile cadmium and the total cadmium in the soil solutions

Sandy soil with organic matter amendment



There is a complexation between the cationic cadmium form (Cd^{2+}) and the dissolved organic matter (humic and fulvic acids) to form stable (non-labile) complex. It seems that the concentration of dissolved organic matter in this soil decreases the proportion of labile Cd in the soil solution. The ratio labile/total Cd follows the same trend with the other two soils but the lowest values show a lower correlation.

These values concurs with Babich et al. (36) who demonstrated that organic matter added to artificial media could bind trace metals and thus reduce toxicity because metals complexed with organic compounds are generally less toxic to higher plants.

Soil organic matter (and so DOM) have a pronounced effect on the sorption (liquid to solid) of Cd and also modifies the speciation variation in the porewater solution.

If we compare the results to those obtained following liming experiments (19), we can see that the effect of pH is more important and particularly on the absolute concentrations of Cd in the soil solution. Knight et al. (17) have shown that increasing soil pH is more effective at reducing trace metal availability in contaminated soils compared with various organic matter amendments. Furthermore, our results are also in agreement with Naidu et al. (37) who showed that the concentration of trace metals in the soil solution could be markedly reduced by increasing soil pH through liming or other amendment strategies thus reducing both phytoavailability and leaching of trace metals. We are also aware that the relationship between Cd sorption and soil properties for one geographical region may not be applicable to another (37).

Flux from soil to solution

The flux rate is calculated using Equation 1 (Figure 3-6, 3-7 and 3-8).

Figure 3-6: Flux variation as a function of total soil cadmium

Sandy soil with organic matter amendment

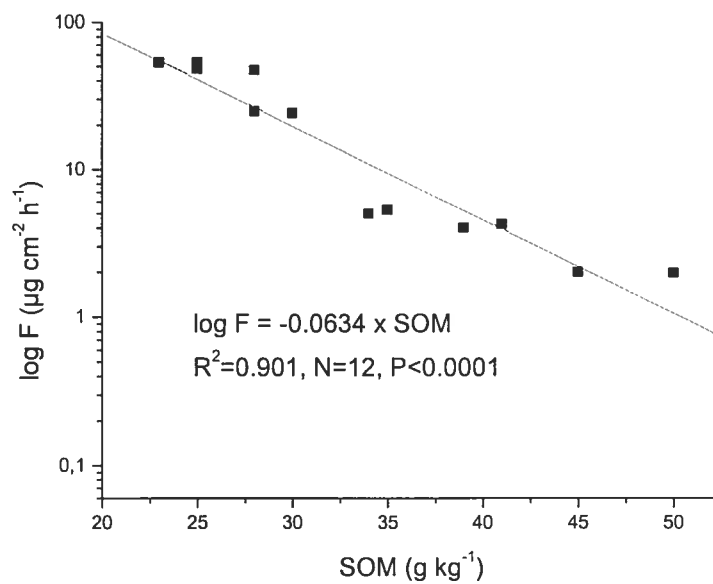


Figure 3-7: Flux variation (DGT values) as a function of soil organic matter (SOM)

Clay soil with organic matter amendment

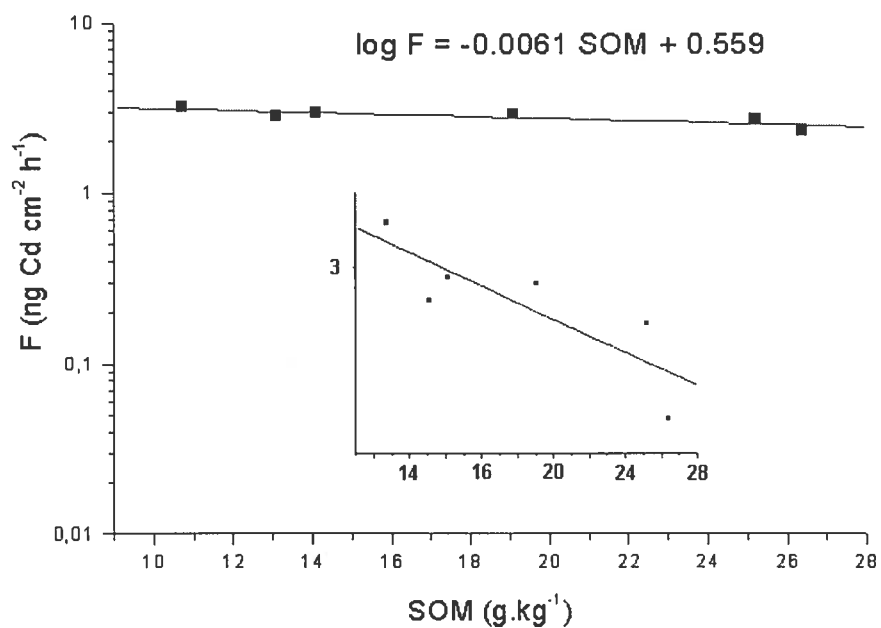
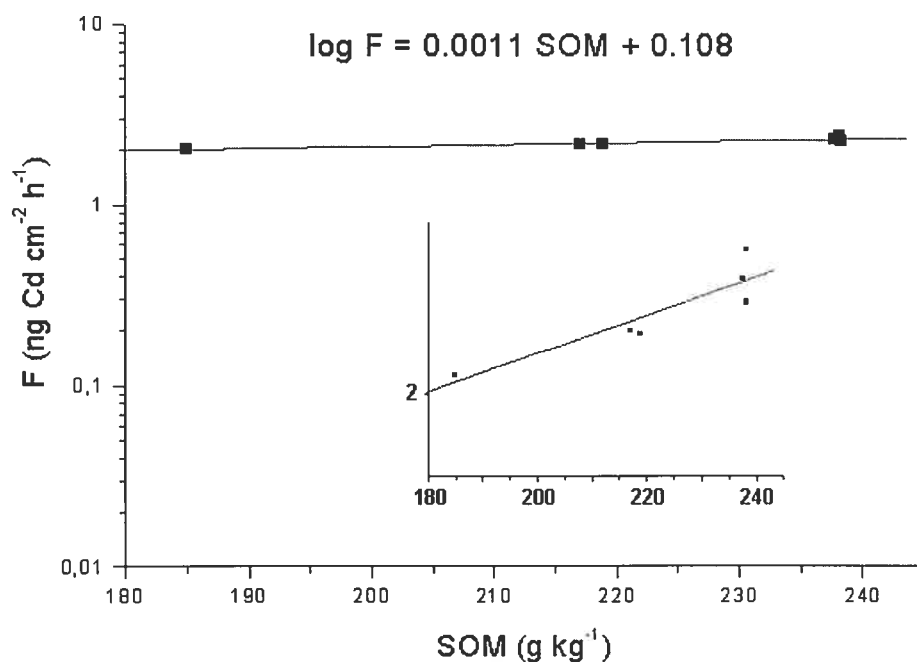


Figure 3-8: Flux variation as a function of soil organic matter (SOM)Organic soil with H₂O₂ treatment

The results of the final concentrations of labile Cd (not mentioned) closed to the initial one suggest that the soil is well buffered, so the porewater to resin flux can be interpreted as a flux from solid phase to solution. In other words, the flux from the solution to the DGT unit was calculated using eq.1 and considered as a net DGT-induced flux from the solid phase to the solution.

Figures 3-6, 3-7 and 3-8 show the effects of organic matter addition in a soil.

Given the logarithmic scale of figure 3-6, the flux (F) is reduced by more than an order of magnitude (27 times) following SOM concentrations from 24 to 48 mg.kg⁻¹. This leads us

to conclude that increasing in SOM strongly decreases the rate of metal ion transport from the soil solids to the solution.

Figure 3-7 shows that the flux is reduced by an order of magnitude (1.4 times) following SOM concentrations from 10.7 to 26.4 mg.kg⁻¹. The decrease in the rate of metal ion transport from the soil solids to the solution is lower than with the first soil and this is caused by differences in the soil properties.

In contrast to the two previous soils, figure 3-8 shows an increase in the flux from soil to solution with an increase of the SOM. Different suppositions are possible. First, the addition of H₂O₂ to the soil increases the labile Cd soil solution and the ratio labile/total by decreasing the SOM. However, H₂O₂ also affects and the surface-reactive organic matter and it is possible that this exposed mineral surfaces that were previously inactivated or inert because of organic matter sorption. Cleaning those surfaces would provoke a higher sorption of metals and therefore reduce metal resupply from soil to solution following and apparent concomitant decrease in SOM. A second hypothesis is that the third soil has a different soil organic matter quality and different physicochemical parameters from the first soil. Sauv e et al. (2) have proved that the quality of the soil organic matter and not only its total amount is important and, as such, some of the differences among the soils may have been due to differences in the properties of the soil organic matter.

Those three analyses allow showing that there is a non linear relation between the DPASV measurements (labile pool size of the soil solution) and the DGT values. The DGT take account more parameters than DPASV like diffusion and labile metal release

from the solid phase. These kinetically perturbations of solute concentrations in the soil system are most likely similar to that occurring during plant uptake (15).

We are well aware that the relationship between SOM and dissolved or labile Cd is specific for the soils we have used and the type of organic matter we are looking at. This cannot be considered universal. The results are interesting to look at the relative contribution of soil organic matter vs. dissolved organic matter for controlling bioavailability, solubility and fluxes of cadmium in soils.

Conclusion

We have used DGT to quantify the potential flux of Cd from the soil solid phase to the solution. We have shown that the soils we have used in this study are well buffered with respect to cadmium and they demonstrate a sufficient resupply from the solid phase to the soil solution and this at various organic matter concentrations.

However, the increase in SOM concentration decreases the total concentration, the labile concentration and the proportion of labile Cd in the soil solution. Therefore, the flux from the soil solid phase to the soil solution does not vary according to the labile soil solution pool. It confirms that the DGT values integrate more soil properties than classic analytical measurements.

These experiments allow some quantification of the role of organic matter both on the soil solution than on the solid phase.

Acknowledgments

We thank A. Tessier and R. Goulet for their help with the gels. We also wish to thank the Université de Montréal, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canadian Foundation for Innovation and the Metals in the Environment Research Network (MITE-RN) for their financial support.

3-3 Conclusion *

Cette deuxième partie de l'étude nous a permis d'établir plusieurs conclusions. Dans un premier temps, des observations intéressantes sur le rôle de la matière organique dans un sol et dans la solution de sol ont pu être observées. Il est apparu que l'ajout de matière organique réduisait la concentration en cadmium labile de la solution de sol. Cette diminution est due à la fois à un phénomène de complexation du cadmium dans la solution de sol ainsi qu'à un phénomène de sorption du cadmium sur la phase solide.

De même que dans le premier chapitre, des données quantitatives de flux ont été obtenues à l'aide du DGT. Ces données sont intéressantes puisqu'il est émerge une divergence entre les valeurs mesurées par DGT et les concentrations en cadmium labile obtenues par DPASV. Le DGT semble intégrer davantage de paramètres que la méthode polarographique et les perturbations cinétiques infligées au niveau de la solution de sol s'avèrent être plus proches de la réalité environnementale. À la fin de cette étude, il nous semblait intéressant de compiler ces derniers résultats avec les données obtenues dans le premier chapitre concernant l'étude du pH. Cependant, à cause des différences méthodologiques sur la provenance et la préparation des gels diffusifs, nous observons une certaine variation des données obtenues ne permettant pas une comparaison objective des concentrations moyennes à l'interface du DGT (C_a).

* La bibliographie concernant ce paragraphe débute à la page 118

Les suspicions se sont portées sur la valeur constante utilisée du coefficient de diffusion. La littérature (24) a déjà mentionnée déjà l'idée que le coefficient de diffusion d'un métal dans un gel était fonction de nombreux paramètres et qu'il semblait difficile d'employer une valeur constante, calculée dans l'eau, pour un système aussi complexe que la solution de sol.

J'ai donc décidé d'étudier, dans une troisième partie, la reproductibilité du coefficient de diffusion de ces gels pour le cadmium à travers une même batch de synthèse et à travers diverses batch provenant de différentes synthèses et de différents laboratoires.

Les résultats obtenus sont présentés dans le quatrième chapitre.

3-4 Bibliographie

- 1 Sauvé, S.; Norvell, W.A.; McBride, M.; Hendershot, W. *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, 291.
- 2 Sauvé, S. ; Dumestre, A. ; McBride, M. ; Gillet, J.W. ; Berthelin, J. ; Hendershot, W. *Appl. Soil Ecol.* 1999, **12**, 29.
- 3 Tack, F.M.G. ; Verloo, M.G. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1995, **59**, 225.
- 4 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 2000, **72**, 4447.
- 5 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 1995, **67**, 3391.
- 6 Zhang, H.; Davison, W.; Gabi, R.; Kobayashi, T. *Anal. Chem. Acta* 1998, **370**, 29.
- 7 Murdock, C.; Kelly, M.; Chang, L-Y.; Davison, W.; Zhang, H. *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 4530.
- 8 Gimpel, J.; Zhang, H.; Davison, H.; Edwards, A.C. *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 138.
- 9 Davison, W.; Fones, G.R.; Grime, G.V. *Nature* 1997, **387**, 885.
- 10 Fones, G.R.; Davison, W.; Holby, O.; Jorgensen, B.B.; Thamdrup, B. *Limnol. Oceanogr.* 2001, **48**, 982.
- 11 Zhang, H.; Davison, W.; Knight, B.; McGrath, S. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, 704.
- 12 Harper, M.P.; Davison, W.; Zhang, H.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998, **62**, 2757.

- 13 Ernstberger, H.; Davison, W.; Zhang, H.; Tye, A.; Young, S. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 349.
- 14 Davison, W.; Hooda, P.S.; Zhang, H.; Edwards, H.C. *Adv. Environ. Res.* 2000, **3** (4), 550.
- 15 Zhang, H.; Zhao, F.J.; Sun, B.; Davison, W.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2602.
- 16 Review and Recommendations for the Canadian Interim Environmental, Quality Criteria for Contaminated Sites, Ottawa, Ontario, 1991.
- 17 Knight, B.P.; Chaudry, A.M.; McGrath, S.P.; Giller, K.E. *Environ. Pollut.* 1998, **99**, 293.
- 18 Effects of Cadmium in the Canadian Environment, National Research Council Canada, 1979, pp. 47.
- 19 Rachou, J.; Hendershot, W.; Sauvé, S. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* In press.
- 20 Weng, L.; Temminghoff, E.J.M.; Loftis, S.; Tipping, E.; Van Riemsdijk, W.H. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 4804.
- 21 Sauvé, S.; McBride, M.B.; Hendershot, W. *Environ. Pollut.* 1997, **98**, 149.
- 22 Stephan C. personal communication
- 23 Sauvé, S.; Martinez, C.E.; McBride, M.; Hendershot, W. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000, **64**, 595.
- 24 Tiessen, H.; Moir, J.O. *Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1993, **21**, 187.
- 25 Hendershot, W.H.; Lalande, H.; Duquette, M. *Soil Sampling and Methods of Analysis*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1993, **19**, 167.

- 26 OECD. OECD Guideline for the testing of chemicals, Proposal for a new guideline - Earthworm reproduction test (*Eisenia fetida/andrei*) OECD, Paris, France, 2000.
- 27 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chim. Acta* 1999, **398**, 329.
- 28 Alfaro-De la Torre, M.C.; Beaulieu, P.Y.; Tessier, A. *Anal. Chim. Acta* 2000, **418**, 53.
- 29 Saar, R.A.; Weber, J.H. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980, **44**, 1381
- 30 Walkley, A.; Black, I.A. *Soil Sci.* 1934, **37**, 29.
- 31 Heanes, D.L. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1984, **15(10)**, 1191.
- 32 VanLoon, G.W.; Duffy, S.J. *Environmental Chemistry, a global perspective*, Oxford University Press, 2000, 492p.
- 33 Lyndsay, W.L. *Chemical Equilibria In Soils*. John Wiley & Sons, New-York, NY, USA, 1979, 449p.
- 34 Hayes, M.H.B.; Swift, R.S. *Soil colloids and their associations in aggregates*, Plenum, New York, 1990, 245p.
- 35 Lead, J.R.; Hamilton,-Taylor, J.; Hesketh, N.; Jones, M.N.; Wilkinson, A.E.; Tipping, E *Anal. Chim. Acta* 1994, **294**, 319.
- 36 Babich, H.; Stotzky, G. *CRC Critical Reviews in Microbiol.* 1980, **8**, 99.
- 37 Naidu, R.; Summer, M.E.; Harter, R.D.; *Environ. Geochem. Health* 1998, **20**, 5.

4 LIMITES DE LA MÉTHODE

4-1 Introduction *

Les deux premières parties de ce mémoire ont permis plusieurs conclusions par rapport à l'utilisation du DGT. Il est cependant apparu qu'une comparaison des différentes données était difficile. En effet, nous avons supposé lors des calculs que le coefficient de diffusion était constant. Cependant les gels commerciaux utilisés dans la première partie de l'étude ne semblent pas être totalement identiques à ceux préparés au laboratoire utilisés dans la seconde partie. En effet, la comparaison des données dans les deux premières parties de ce mémoire semblait incorrecte et, de ce fait, il nous a semblé utile d'effectuer une comparaison des coefficients de diffusion pour évaluer la reproductibilité de cette valeur.

De plus, certains auteurs (24, 48) doutent de la théorie annoncée par Zhang et al. (28) comme quoi le coefficient de diffusion d'un métal dans un gel est constant et égal au coefficient de diffusion de ce même métal dans l'eau.

Sans faire une étude approfondie des propriétés des gels, comme de leur structure chimique ou encore de la taille des pores, il devient cependant utile de calculer et de connaître ces coefficients de diffusion en fonction de nos paramètres de travail.

* La bibliographie concernant ce paragraphe débute à la page 118.

Étant difficile de reproduire une solution de sol en quantité suffisante pour l'expérience, l'étude s'est faite sur des solutions aqueuses contaminées au cadmium et à des pH légèrement acides, proches du pH naturel du sol étudié.

Les résultats sont présentés dans ce chapitre.

4-2 Troisième article : ‘‘Variability of the diffusion coefficient for cadmium in a Fye gel’’. ****

Julien Rachou, William Hendershot, Sébastien Sauvé.

In preparation.

ABSTRACT

Recent uses of diffusive gels in devices like the DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) require better knowledge of the diffusion coefficients for trace elements in this diffusive layer. Different values and contradictions appear in the literature. We show here that the values of the diffusion coefficient for cadmium vary between two different productions and in a same batch of production. Therefore, in the case of practical applications of DGT, the ensuing calculations must take into consideration this variability and its impact upon the resulting data.

Keywords: Diffusion coefficient; Fye gel; Cadmium; Variability.

INTRODUCTION

The technique of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) was developed in the 90's and has many applications in water (1-5), sediments (6, 7), and soils (7-11) studies. This device is designed to measure labile trace metals allowing bioavailability measurements. The metal species are trapped in a resin gel (Chelex resin Na-form) after passing through a diffusion layer. The characteristics of the diffusion layer, like pore size, allow discrimination of inert complexes (1) and can be used for measuring labile inorganic concentrations directly.

The theory of DGT is explained in details by Zhang et al. (1, 7, 8) and will not be repeated here. However, the properties of the hydrogels are dependant on the concentration of monomer, concentration and composition of the cross-linker, the amounts of initiator (12) and on the diffusion of the ion(s) of interest as well as the other ions present in the gel or the matrix (4). Moreover, the calculations done to derive sustainable values such as the concentration at the interface of the device (see Zhang et al. (2)) are strongly dependent on the diffusion coefficient (D) of the metal in the diffusive layer. The value of the diffusion coefficient is presented as if it were only a function of the temperature (13).

Our objective is to quantify the variability observed for the Cd diffusion coefficient measured for a Fye gel prepared with the same protocol in different laboratories and between two production batches of gels prepared in the same laboratory.

EXPERIMENTAL

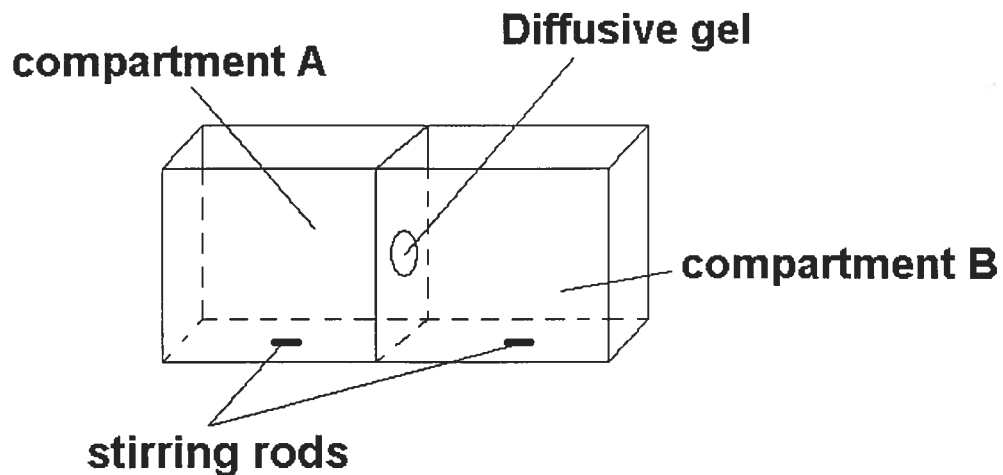
We used three different kinds of gels. Some were synthesized in our laboratory by known procedure (14). It was Fye's gels (15%T, 5%C) and they will be called "House" gels. Some came from an external laboratory (Quebec, QC, Canada) called "Bilodeau" gels. It was Fye's gels (15%T, 5%C) synthesized by the same procedure as "House" gels. The last were bought from DGT Research Ltd (Lancaster, UK) and will be called "Zhang" gels. The synthesis procedure is not known exactly but they were named restricted gel. Many papers (1, 12) use restricted gels for DGT experiment. These restricted gels means Fye's gels (15%T, 5%C) and the diffusion coefficient for cadmium have been reported as $D_{Cd} = 4.43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (12).

The "House" gels and "Bilodeau" gels can be assumed as restricted gels because they have small pore size due to the percentage of cross-linker (5%C). This percentage is recognized for given the smallest pore size.

We have multiple gels from different batches from each laboratory. The "House" and "Bilodeau" gels were stored in MQ water but "Zhang" ones were stored in 0.1M NaNO₃.

To measure the diffusion coefficients, we used a diaphragm cell in a pseudo steady-state mode (Figure 4-1).

Figure 4-1: Representation of the diaphragm cell used



The cell consists of two plastic (PVC) compartments (1L) connected with a 5.726 cm² surface opening (S). The gel and a filter (0.45- μ m pore size membrane, cellulose nitrate and cellulose acetate mixture, Fisher Scientific, Ottawa, Ont., Canada) of thickness Δg were placed in a Teflon assembly inserted at the interface between the two compartments. At the beginning of the experiment, compartment A contains the diffusive ion (Cd^{2+}) at a known concentration (C) and the co-diffusion anion (Cl^-). The compartment B contains only Millipore water. The two compartments are stirred throughout the experiment for about 6 hours at a constant temperature of 22 ± 1 °C. We took 10 ml samples of the solution in compartment B at precise times (t) and evaluated the rates of diffusion through the interface. We verified that the system was waterproof by adding dye in one compartment for one hour at the end of each experiment.

The analysis was done on an Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) using an Iris advantage/1000 instrument from Jarrell Ash Corporation (Franklin, MA). The cadmium determinations were done at $\lambda = 226.502$ nm.

The calculations are based on the Fick's first law of diffusion given by the relation:

$$F = -D\left(\frac{\partial C}{\partial \Delta g}\right) = \frac{D \cdot \Delta C}{\Delta g} \quad (1)$$

Moreover, this flux (F) can be obtained by the following relation:

$$F = \frac{M}{S \cdot t} \quad (2)$$

so, combining the two last equation, it is possible to obtain :

$$M = \frac{D \cdot t \cdot S \cdot \Delta C}{\Delta g} \quad (3)$$

The concentration in compartment B is negligible compared to the initial high concentration C in compartment A which does not vary.

The graph of M (mass transferred) between t (time) gives a line with the slope α :

$$\alpha = \frac{D \cdot S \cdot C}{\Delta g} \quad (4)$$

So, knowing S , C , Δg and α , we can determine the diffusion coefficient D .

The method used here does not give directly the self-diffusion coefficient of the cadmium in the diffusive gel. Because the electro-neutrality condition has to be maintained in the system, the measured coefficient (D) can be assumed as a salt diffusion (15) and can be expressed by the following equation:

$$D = \frac{(|Z_1|C_1 + |Z_2|C_2)D_1D_2}{|Z_1|C_1D_1 + |Z_2|D_2C_2} \quad (5)$$

where the Z_1 and Z_2 represent the charge and D_1 and D_2 the self-diffusion coefficient in the diffusive gel and C_1 and C_2 the concentration of the two ions (cadmium and chloride).

In this practical case, the equation (5) becomes:

$$D_{CdCl_2} = \frac{2D_{Cl}D_{Cl}}{D_{Cl} + D_{Cl}} \quad (6)$$

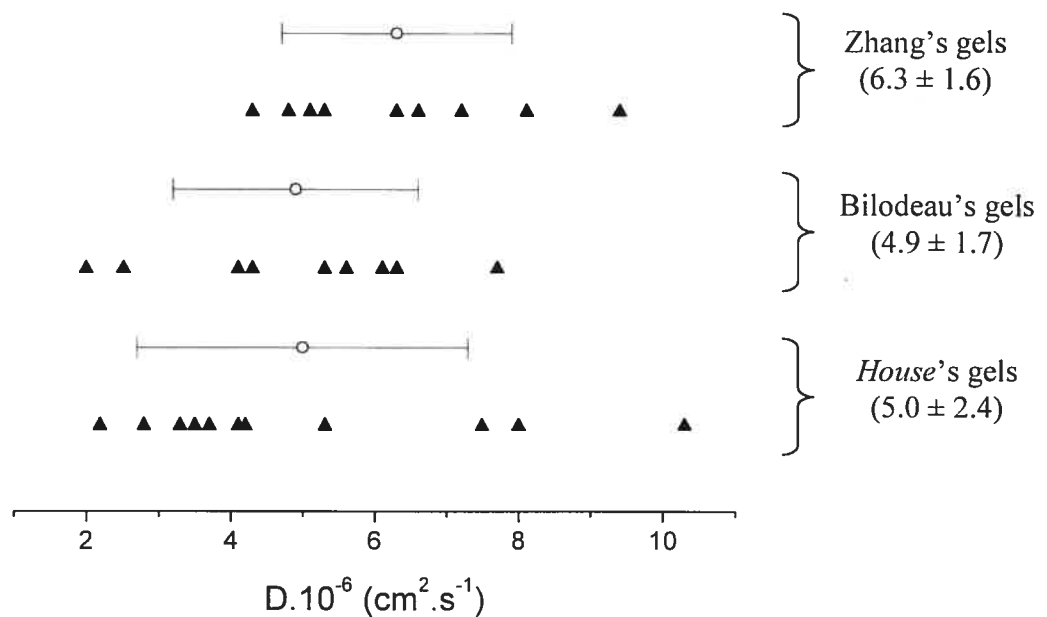
However, D_{Cd} and D_{Cl} being unknown for the diffusive gels used, we can not calculate D_{Cd} . We can suppose that the self-diffusion coefficient for cadmium will be smaller than the salt coefficient measured because the self-diffusion of chloride in water is higher than cadmium one (15). But nothing allows saying that it's the same thing in restricted gels.

In this condition, the values obtained can not be assumed as quantitative measure of self-diffusion coefficient of cadmium in the diffusive gel but they are directly reliable and their standard deviations have the same magnitude. So, the values of D_{CdCl_2} can not be used for quantitative calculations but the conclusions concerning reproducibility and variability can be done.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4-2 shows the diffusion coefficients obtained with the gels.

Figure 4-2: The individual diffusive coefficient determinations (\blacktriangle), the mean (\circ) and the error bars represent the standard deviation of the mean



The combination of all diffusive coefficients gives an average value of $D = (5.4 \pm 2.1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. First, we can observe that this value is different but not very far from the $D_{Cd} = 4.43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ given in the literature for Fye's gels (15%T, 5%C) (1, 12) and also from the $D_{Cd} = 5.07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for Fye's gel

(15%T, 2%C) (12). However, these coefficients can not be compared directly because our experimental values represent the salt diffusion and we suppose that the value given by the authors means the self-diffusion coefficient of cadmium. The magnitude seems to be respected because, like said previously, the self-diffusion coefficient of cadmium seems to be lower than the coefficient measured.

Different values of the diffusion coefficient were obtained for the gels from each laboratory. If we consider only the commercial gels (DGT Research), the diffusion coefficient is $D = (6.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. If we consider that the restricted gels sold are the same as the restricted gels used in published papers, the coefficients show a difference of 40%. It can possibly confirm that the diffusive coefficients measured are not self-diffusion of cadmium. For the rest of the discussion, we do not compare more with literature but we only compare intrinsically the results.

The “House” gels gave an average of $D = (5.0 \pm 2.4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and the “Bilodeau” gels gave a value of $D = (4.9 \pm 1.7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

The values of these three diffusion coefficients are close and not statistically different but the standard deviations of each are not negligible and have to be taken into consideration. Moreover, from each laboratory, all the gels give a relatively reliable reproducibility in a given batch (~15%) but considerable variation occurs between different production batches (around 40%). This interesting observation highlights the difficulties encountered for the comparison of results using different batches of diffusive gels. However, this comparison

seems to be more acceptable with diffusive gels coming from the same production batch. We can observe, from our experiments, that the diffusion coefficients seem to have relatively reproducible properties within the three laboratories and in a single batch from the same laboratory but have inherent variability which renders difficult the incorporation of the diffusion coefficients into precise calibration. The standard deviation cannot be ignored and this variation has to be considered for practical applications using D_{Cd} .

The reasons for this variation could arise from small changes in the synthesis (proportion of the various components), in the storage (water or NaNO_3) or in the temperature of the experiment which may affect the coefficient and, perhaps alternatively, it is possible that a gel is never completely homogeneous within a same batch.

CONCLUSION

In this paper, we show that the diffusive coefficient used in the DGT measurements cannot be assumed to have constant diffusive properties. We do not question the validity of the DGT theory but only wish to emphasize that the speciation data obtained using the standard equation based on the diffusion coefficient must consider the variability of this coefficient. Our results are focused

on Cd but we do not expect the variability to be much different for other divalent trace metals.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank A. Tessier and R. Goulet for their help with the gels. We also wish to thank the Université de Montréal, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Metals in the Environment Research Network (MITE-RN) for their financial support.

4-3 Conclusion *

Ce troisième chapitre d'étude a posé des limites quand à l'utilisation du DGT. En effet, il est apparu que le coefficient de diffusion du cadmium dans les gels de diffusion ne possédait pas une reproductibilité lui permettant d'être assimilé à une constante.

Cette idée justifie en partie que lors des premiers chapitres, on ne comparait pas la concentration calculée par DGT mais plutôt un flux qui présente moins de relation avec ce coefficient.

Il faut donc être bien conscient de l'importance du gel de diffusion dans la technique du DGT. De ce fait, un mode opératoire rigoureux ainsi qu'une méthode de stockage précise doivent être opérés. Dans ce cas, la reproductibilité des coefficients de diffusion avoisine les 15 % ce qui permet la comparaison des données extrapolées du DGT et ce de manière assez rationnelle. Cependant, il ne faut oublier que cette variabilité est obtenue dans l'eau dans des conditions loin de la complexité d'une solution de sol. En effet, de nombreux facteurs de la solution de sol pourraient faire varier ce coefficient et ainsi ne pas rendre possible la comparaison des valeurs obtenues.

Il reste donc un travail important à faire au niveau de la couche de diffusion qui permettrait une meilleure connaissance des corrélations entre les divers paramètres d'un sol et le coefficient du sol pour pouvoir comparer des données obtenues dans divers sols.

* La bibliographie concernant ce paragraphe débute à la page 118.

4-4 Bibliographie

- (1) Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 2000, **72**, 4447.
- (2) Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 1995, **67**, 3391.
- (3) Zhang, H.; Davison, W.; Gabi, R.; Kobayashi, T. *Anal. Chim. Acta* 1998, **370**, 29.
- (4) Alfaro-De-la Torre, M.C.; Beaulieu, P.Y. ; Tessier, A. *Anal. Chim. Acta* 2000, **418**, 53.
- (5) Gimpel, J.; Zhang, H.; Davison, W.; Edwards, A. C. *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 138.
- (6) Zhang, H.; Davison, W.; Miller, S.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1995, **59**, 4181.
- (7) Harper, M.P.; Davison, W.; Zhang, H.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998, **62**, 2757.
- (8) Zhang, H.; Davison, W.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2602.
- (9) Zhang, H.; Davison, W.; Knight, B.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, 704.
- (10) Ernstberger, H.; Davison, W.; Zhang, H.; Tye, A.; Young, S. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 349.
- (11) Davison, W.; Hooda, P.S.; Zhang, H.; Edwards, H.C. *Adv. Environ. Res.* 2000, **3(4)**, 550.

- (12) Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chim. Acta* 1999, **398**, 329.
- (13) Zhang, H. 1997, *DGT for measurements in water, soils and sediments*
website: www.dgtresearch.com, (last accessed 2003-08-10).
- (14) Rachou, J. Utilisation du DGT pour les mesures de flux de cadmium dans un sol contaminé. M. Sc. Dissertation, Université de Montréal, Montréal, Canada. 124p.
- (15) Li, Y-H; Gregory, S. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1974, **38**, 703.

5 CONCLUSION GÉNÉRALE *

Dans ce projet de maîtrise, j'ai décidé de travailler avec le DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*) afin d'obtenir une méthode analytique capable de donner des valeurs représentatives de la biodisponibilité d'un métal dans un sol contaminé. Cette étude a pu être effectuée en laboratoire sur un sol contaminé artificiellement. Des mesures quantitatives extrapolables du DGT ont ainsi été obtenues mais le lien entre ces données et la quantité de métal pouvant être extraite par une espèce vivante (végétale ou animale) reste à démontrer.

Nous avons toutefois pu émettre certaines conclusions quant à l'effet de facteurs comme le pH ou la matière organique dans un sol. De plus, certaines limites de cette méthode sont apparues, non sur la théorie mais plutôt d'un point de vue pratique. L'utilisation dans les calculs d'une valeur constante de coefficient de diffusion semble erronée de part la complexité d'une solution de sol. De ce fait une extrapolation des concentrations mesurées par le DGT semble difficile d'un sol à un autre sans une connaissance approfondie de ces coefficients. On a toutefois supposé la valeur du coefficient de diffusion constante, sans pour autant lui attribuer de valeur nominale. En effet, l'utilisation d'un sol unique ainsi que la normalisation de nombreux paramètres du sol nous ont permis cette supposition.

* La bibliographie concernant ce chapitre débute à la page 118.

Il a donc été possible de comparer des flux entre la solution de sol et la résine, ces derniers ayant pu être assimilés dans le cas étudié à des flux de la phase solide vers la solution de sol, et ce dû à un bon réapprovisionnement de la phase liquide. Ce bon réapprovisionnement a pu être admis de part le dosage, avant et après la mise en place du DGT, de la solution de sol par DPASV. Les concentrations en cadmium labiles étant proches, un bon réapprovisionnement a été assimilé.

De ce fait, des conclusions concernant l'effet du pH ont été obtenues. Comme prévu, celui-ci possède un rôle important sur le sol. Il réduit fortement la concentration de la solution de sol et diminue ainsi la biodisponibilité du cadmium. On a pu prouver que sur le sol étudié, le pH agissait principalement sur le phénomène de sorption sans altérer significativement la spéciation du cadmium dans la phase liquide. Ainsi une augmentation de pH de 5.6 à 7.0 entraîne une baisse de la concentration en cadmium labile de la solution de sol de 70 à 95 % et le flux de cadmium du sol vers la solution de sol est réduit de 10 à 50 fois pour la même augmentation.

Au niveau de la matière organique, des résultats similaires ont pu être obtenus. Nous avons pu observer qu'une augmentation de la concentration de la matière organique du sol, dans trois sols différents, entraînait une diminution de la concentration en cadmium labile de la solution de sol ainsi qu'une perte de labilité. De plus, une baisse de la concentration totale en cadmium dissous a permis de conclure que la matière organique jouait à la fois sur les phénomènes de

complexation dans la solution de sol ainsi que sur les phénomènes de sorption – désorption. Des mesures de flux, pouvant être considérés comme des flux de la phase solide du sol vers la solution de sol pour les mêmes raisons que précédemment, ont été évalués. Ces dernières ont justifié l'intégration de paramètres supplémentaires par cette méthode par rapport aux techniques usuelles. En effet, les résultats de flux obtenus par DGT ne corrélaient pas aux mesures faites par DPASV et certaines conclusions qu'en au rôle de la chimisorption ont pu être émises.

Différentes méthodologies sur les gels de diffusion n'ont pas permis la comparaison des données des deux chapitres sur le pH et la matière organique. Il aurait été intéressant de comparer les deux effets en matière de flux mais les conclusions pourraient être erronées dans le moment présent.

Il est évident que le DGT est au début de son utilisation et doit encore être approfondie au niveau des connaissances protocolaires. La littérature récente au niveau des sols, recense une utilisation variée allant des mesures cinétiques de dissociation de complexes métalliques (49, 50) à la mise en place de modèle de mobilisation des métaux traces dans les sols (33), ce qui laisse présager un riche avenir. Si l'on en croit l'augmentation du nombre de publications utilisant le DGT, il est clair que celui-ci devient un outil analytique intéressant et capable d'impliquer de nouveaux concepts permettant une meilleure compréhension des milieux complexes comme les sols.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Sauvé, S.; Dumestre, A.; McBride, M.; Hendershot, W. *Environ. Toxicol. Chem.* 1998, **17**, 163.
- 2 Sauvé, S.; Norvell, W.A.; McBride, M.; Hendershot, W. *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, 291.
- 3 Hughes, M.N.; Poole, R.K. *J. Gen. Microbiol.* 1991, **137**, 725.
- 4 Tack, F.M.G.; Verloo, M.G. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1995, **59**, 225.
- 5 Davison, W.; Zhang, H. *Nature* 1994, **367**, 546.
- 6 VanLoon, G.W.; Duffy, S.J. *Environmental Chemistry, a global perspective*, Oxford University Press, 2000, 492p.
- 7 Ge, Y.; Murray, P.; Sauvé, S.; Hendershot, W. *Environ. Toxicol. Chem.* 2002, **21**, 954.
- 8 Harper, M.P.; Davison, W.; Zhang, H.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998, **62**, 2757.
- 9 McLaughlin, M. Bioavailability of metals to terrestrial plants, *In* H. Allen, ed. *Bioavailability of metals in terrestrials ecosystems*. SETAC, Pensacola, FL, 2001, pp. 39-68.
- 10 Naidu, R.; Summer, M.E.; Harter, R.D. *Environ. Geochem. Health* 1998, **20**, 5.

- 11 McLaughlin, M.J.; Smolders, E.; Merckx, R. *Soil Sci. Soc. Am.* 1998, **52**, 233.
- 12 Lorentz, S.E.; Hamon, R.E.; Holm, P.E.; Domingues, H.C.; Sequeira, E.M.; Christensen, T.H.; McGrath, S.P. *Plant Soil* 1997, **189**, 21.
- 13 Weng, L; Temminghoff, E.J.M.; Lofts, S.; Tipping, E.; Van Riemsdijk, W.H. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 4804.
- 14 Lindsay, W.L. *Chemical Equilibria In Soils*, A Wiley Interscience publication, John Wiley & Sons, New-York, 1979, 449p.
- 15 *Review and Recommendations for the Canadian Interim Environmental, Quality Criteria for Contaminated Sites*, Ottawa, Ontario, 1991.
- 16 McBride M.B. *J. Environ. Qual.* 1995, **24**, 5.
- 17 *Effects of Cadmium in the Canadian Environment*, National Research Council Canada, 1979, 148p.
- 18 Zhang, H.; Zhao, F.J.; Sun, B.; Davison, W.; McGrath, S.P. *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 2602.
- 19 Harter, R.D.; Naidu, R. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2001, **65**, 597.
- 20 Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. *Anal. Chem.* 1979, **51**, 844.
- 21 Twiss, M.R.; Moffet, J.W. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 1061.
- 22 Davison, W.; Hooda, P.S.; Zhang, H.; Edwards, H.C. *Adv. Environ. Res.* 2000, **3 (4)**, 550.
- 23 Zhang, H.; Davison, W.; Miller, S.; Tych, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1995, **59(20)**, 4181.

- 24 Alfaro-De la Torre, M.C.; Beaulieu, P.Y.; Tessier, A. *Anal. Chim. Acta* 2000, **418**, 53.
- 25 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chim. Acta* 1999, **398**, 329.
- 26 Balcom, B.J.; Fisher, A.E.; Adrian Carpenter, T.; Hall, L.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 3300.
- 27 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 2000, **72**, 4447.
- 28 Zhang, H.; Davison, W. *Anal. Chem.* 1995, **67**, 3391.
- 29 Zhang, H.; Davison, W.; Gabi, R.; Kobayashi, T. *Anal. Chem. Acta* 1998, **370**, 29.
- 30 Gimpel, J.; Zhang, H.; Davison, W.; Edwards, A.C. *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 138.
- 31 Davison, W.; Fones, G.R.; Grime, G.W. *Nature* 1997, **387**, 885.
- 32 Teasdale, Hayward, S.; Davison, W. *Anal. Chem.* 1999, **71(11)**, 2186.
- 33 Ernstberger, H.; Davison, W.; Zhang, H.; Tye, A.; Young, S. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 349.
- 34 Zhang, H.; Davison, W.; Knight, B.; McGrath, S. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, 704.
- 35 Knight, B.P.; Chaudry, A.M.; McGrath, S.P.; Giller, K.E. *Environ. Pollut.* 1998, **99**, 293.
- 36 John, M.K. *Can J. Soil Sci.* 1972, **52**, 343.
- 37 Levi-Menzies, R.; Soldatini, G.F.; Riffaldi, R. *J. Soil Sci.* 1976, **27**, 10.
- 38 Frank, J.; Stuanes, A.O. *For. Ecol. Manage.* 2003, **176**, 371.

- 39 Ciekó, Z.; Wyszowski, M.; Kradjewski, W.; Zabielska, J. *Sci. Tot. Environ.* 2001, **281**, 37.
- 40 Rosenberg, W.; Nierop, K.G.J.; Knicker, H.; de Jager, P.A.; Kreuzer, K.; Weiß, T. *Soil Biol. Biochem.* 2003, **35**, 155.
- 41 Sauvé, S.; McBride, M.B.; Hendershot, W. *Environ. Pollut.* 1997, **98**, 149.
- 42 Stephan C. Spéciation du zinc et étude de la matière organique dans les sols. M. Sc. Dissertation, Université de Montréal, Montréal, Canada. 123p.
- 43 Sauvé, S.; Martinez, C.E.; McBride, M.; Hendershot, W. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000, **64**, 595.
- 44 Weng, L.; Temminghoff, E.J.M.; Lofts, S.; Tipping, E.; Van Riemsdijk, W.H. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 4804.
- 45 Collins, R.N.; Merrington, G.; McLaughlin, M.J.; Morel, J.L. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003, **67**, 112.
- 46 McDowell, W.H. *Geoderm.* 2003, **113**, 179.
- 47 Tipping, E. *Comput Geosci.* 1994, **20 (6)**, 973.
- 48 Garmo, Ø.A.; Røyset, O.; Steinnes, E.; Flaten, T.O. *Anal. Chem.* In press.
- 49 Scally, S.; Davison, W.; Zhang, H. *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 1379.
- 50 Tusseau-Vuillemin, M.H.; Gilbin, R.; Taillefert, M. *Environ. Sci. Technol.* 2003, **37**, 1645.

