

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DES FRACTIONS HYDROPHOBIQUE ET HYDROPHILIQUE DE LA
MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE SUR LA SORPTION DE Cd, Cu ET Pb DANS
L'HORIZON B DE PODZOL

Par
François Lafrenière

Département de géographie
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès science (M. Sc.)
en géographie

Février, 2004

© François Lafrenière, 2004



G
59
U54
2004
v.012

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.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

INFLUENCE DES FRACTIONS HYDROPHOBIQUE ET HYDROPHILIQUE DE LA MATIÈRE
ORGANIQUE DISSOUE SUR LA SORPTION DE Cd, Cu ET Pb DANS L'HORIZON B DE
PODZOL

présenté par :

François Lafrenière

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

M. François Courchesne

M. François Cavayas

M. James Gray

SOMMAIRE

La connaissance de l'influence précise qu'exerce la matière organique dissoute (MOD) sur les mécanismes de sorption des métaux dans les sols est incomplète notamment en raison de la très grande hétérogénéité chimique de ces substances. La caractérisation de la MOD par la méthode de séparation chromatographique en phase liquide de Leenheer (1981) permet d'aborder ce problème en fractionnant les composés organiques dissous en des fractions hydrophobique (HPO) et hydrophilique (HPI). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de ces fractions, en utilisant le ratio HPO/HPI de la MOD, sur la sorption de Cd, Cu et Pb dans les sols.

Quatre échantillons de matière organique provenant de diverses sources (horizons organiques d'un sol forestier FH et L (L1 et L2) ainsi que d'une tourbière O (tourbe)) ont été analysés afin de caractériser leur ratio HPO/HPI. Des expériences de sorption de Cd^{2+} ($8,9 \times 10^{-11}$ à $1,0 \times 10^{-9}$ mole L^{-1}), Cu^{2+} ($1,0 \times 10^{-9}$ à $3,1 \times 10^{-8}$ mole L^{-1}) et Pb^{2+} ($4,0 \times 10^{-9}$ à $2,4 \times 10^{-8}$ mole L^{-1}) en l'absence et en présence de MOD (0, 10 et 30 mg L^{-1} de carbone organique dissous (COD)) ont été réalisées sur un horizon B de Podzol de la région de Rouyn-Noranda. Des expériences de sorption de MOD, en l'absence de métaux, ont également été réalisées sur le même horizon de sol.

Le ratio HPO/HPI des échantillons de matière organique dissoute étudiés est de 2.13, 1.38, 1.22 et 1.13 pour les horizons FH, la tourbe, L1 et L2, respectivement. Par ailleurs, l'intensité de la sorption des trois métaux sur le sol varie avec le métal selon: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. La présence de MOD extraite à partir des horizons L et FH augmente la sorption de Cd ($r^2 = 0.97$ à 1.00 , $\alpha = 0,05$) alors que la MOD extraite à partir de la tourbe diminue la rétention de Cd ($r^2 = 0.98$, $\alpha = 0,05$). Aussi, la hausse de la sorption de Cd s'accroît significativement avec la baisse du ratio HPO/HPI de la MOD issue du sol forestier ($\text{L2} > \text{L1} > \text{FH}$). Le ratio HPO/HPI n'a, par ailleurs, aucun effet significatif sur la sorption de Cu et Pb. Les résultats montrent plutôt qu'une faible concentration de COD peut augmenter la sorption de Cu ($r^2 = 0.98$, $\alpha = 0,05$) et Pb ($r^2 = 0.92$ à 0.95 , $\alpha = 0,05$) selon la nature du COD (L1 pour Cu et L1, L2 et FH pour Pb) alors qu'une plus forte concentration de COD diminue la rétention de ces métaux (Pb : $r^2 = 0.95$ à 0.97 , $\alpha = 0,05$ et Cu : $r^2 = 0.94$ à 0.99 , $\alpha = 0,05$). Enfin,

la sorption de la MOD issue du sol forestier augmente avec le ratio HPO/HPI ($FH > L1 > L2$) en l'absence de Cd, Cu et Pb en solution.

Les résultats observés ont servi à l'élaboration de modèles conceptuels décrivant la dynamique du système métal-MOD-sol. Les modèles biogéochimiques qui simulent l'évolution des écosystèmes terrestres gagneraient à intégrer de tels concepts dans leur structure.

Mots clés : sorption, cadmium, cuivre, plomb, matière organique dissoute, hydrophobique, hydrophilique, Podzol

SUMMARY

The chemical heterogeneity of dissolved organic matter (DOM) is a key factor that limits our understanding of metal sorption mechanisms in soils. The characterization of DOM by the liquid phase chromatographic separation method of Leenheer (1981) allows us to address this problem by fractionating dissolved organic substances into hydrophobic (HPO) and hydrophilic (HPI) fractions. The aim of this study is to evaluate the influence of these two fractions, by using the HPO/HPI ratio of the DOM, on the sorption of Cd, Cu and Pb in soils.

Four organic matter samples of diverse origins (from organic layers of a forest soil FH and L (L1 and L2) and from a peat (tourbe) were used in order to establish their HPO/HPI ratio. Sorption experiments of Cd^{2+} ($8,9 \times 10^{-11}$ to $1,0 \times 10^{-9}$ mole L^{-1}), Cu^{2+} ($1,0 \times 10^{-9}$ to $3,1 \times 10^{-8}$ mole L^{-1}) and Pb^{2+} ($4,0 \times 10^{-9}$ to $2,4 \times 10^{-8}$ mole L^{-1}) with and without the presence of DOM (0, 10 and 30 mg L^{-1} of dissolved organic carbon (DOC)) were conducted on a Spodosol B layer from Rouyn-Noranda. In addition, sorption experiments of DOM in the absence of metals were completed on the same soil layer.

The HPO/HPI ratio of the organic matter samples is 2.13, 1.38, 1.22, and 1.13 for the FH, peat, L1 and L2 layers, respectively. Moreover, the intensity of the sorption of the three metals studied at the surface of soil is variable and follows the order: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. The presence of DOM extracted from L and FH layers increases Cd sorption ($r^2 = 0.97$ to 1.00 , $\alpha = 0,05$) while the DOM extracted from the peat reduces the retention of this metal ($r^2 = 0.98$, $\alpha = 0,05$). The increase of Cd sorption is significantly affected by the decrease of the HPO/HPI ratio of the organic matter samples collected from forest layers ($\text{L2} > \text{L1} > \text{FH}$). However, the HPO/HPI ratio has no significant effect on the sorption of Cu and Pb. Indeed, the results show that a weak DOC concentration can increase the sorption of Cu and Pb when the DOM originates from the L1 extract for Cu ($r^2 = 0.98$, $\alpha = 0,05$) and from L1, L2 and FH extracts for Pb ($r^2 = 0.92$ to 0.95 , $\alpha = 0,05$). Inversely, the sorption of these two metals is reduced in the presence of the higher DOC levels (Pb : $r^2 = 0.95$ to 0.97 , $\alpha = 0,05$ and Cu : $r^2 = 0.94$ to 0.99 , $\alpha = 0,05$). Finally, the sorption of the DOM extracted from the forest layers ($\text{FH} > \text{L1} > \text{L2}$) increases with the HPO/HPI ratio when Cd, Cu and Pb are absent from the solution.

The results were used to elaborate conceptual models describing the dynamics of the metal-DOM-soil system. It is concluded that these concepts should also be integrated into the biogeochemical models simulating the evolution of terrestrial ecosystems.

Key words : sorption, cadmium, copper, lead, dissolved organic matter, hydrophobic, hydrophilic, Podzol

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE FRANÇAIS.....	iii
SOMMAIRE ANGLAIS.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xv
REMERCIEMENTS.....	xvii
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 LES SOURCES DE MÉTAUX TRACES.....	1
1.2 LA TOXICITÉ DES MÉTAUX TRACES.....	2
2. LA RÉTENTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL.....	6
2.1 LES MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DES MÉTAUX TRACES.....	6
2.2 LES FACTEURS QUI INFLUENCENT LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL.....	12
2.2.1 LE PH DE LA SOLUTION DE SOL.....	12
2.2.2 LA FORCE IONIQUE ET LA COMPÉTITION CATIONIQUE DANS LA SOLUTION DE SOL.....	17
2.2.3 LES AGENTS LIANTS PRÉSENTS DANS LA SOLUTION DE SOL.....	18
2.3 L'IMPACT DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SUR LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL.....	21
2.3.1 ORIGINE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL.....	22
2.3.2 LA COMPOSITION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL.....	23
2.3.3 LES PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE.....	26
2.4 LA CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE DU SOL.....	29
2.4.1 LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE DE LEENHEER (1981).....	29
2.4.2 LE RATIO DES FRACTIONS HYDROPHOBiques ET HYDROPHILiques DANS LES SOLS.....	31
2.5 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF DE LA RECHERCHE.....	33
2.6 HYPOTHÈSE DE LA RECHERCHE.....	34

3. APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	35
3.1 LES SOLS ÉTUDIÉS.....	35
3.1.1 LES ÉCHANTILLONS DÉDIÉS À L'EXTRACTION DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE.....	35
3.1.2 L'ÉCHANTILLON DÉDIÉ AUX EXPÉRIENCES DE SORPTION DE MÉTAUX.....	37
3.2 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.....	38
3.2.1 CARACTÉRISATION DU SOL MINÉRAL	38
3.2.2 CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE	38
A) Extraction de la matière organique dissoute.....	38
B) Le choix des solutions et l'ajustement des propriétés.....	39
C) Le fractionnement hydrophobique / hydrophilique.....	40
3.3 LES EXPÉRIENCES DE SORPTION.....	42
3.3.1 LES MÉTAUX ÉTUDIÉS.....	42
3.3.2 LES EXPÉRIENCES DE SORPTION DES MÉTAUX ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE....	42
4. RÉSULTATS.....	47
4.1 PROPRIÉTÉS DU SOL ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE	47
4.2 LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES.....	49
4.2.1 LA SORPTION DES MÉTAUX EN L'ABSENCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE.....	49
4.2.2 LA SORPTION DES MÉTAUX EN PRÉSENCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE.....	51
4.2.3 L'EFFET DU RATIO HPO/HPI SUR LA SORPTION DES MÉTAUX.....	56
4.3 LA SORPTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE.....	58
4.3.1 LA SORPTION DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE EN L'ABSENCE DE MÉTAUX TRACES.....	58
4.3.2 LA SORPTION DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE EN PRÉSENCE DE MÉTAUX TRACES.....	60
4.4 LE PH DES SOLUTIONS FINALES.....	64
4.5 LA FORCE IONIQUE DES SOLUTIONS FINALES.....	69
5. DISCUSSION.....	74
5.1 L'APPROCHE ANALYTIQUE.....	74
5.2 L'EFFET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE SUR LA SORPTION DE Cu ET Pb.....	75
5.3 L'EFFET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE SUR LA SORPTION DE Cd.....	79
5.4 RÔLE DU RATIO HPO/HPI SUR LE COMPORTEMENT DES MÉTAUX DANS LE SOL.....	83
6. CONCLUSION.....	85
7 BIBLIOGRAPHIE.....	88

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I. Métaux traces essentiels et toxiques aux plantes et aux animaux (Adapté de Adriano, 1986).....</i>	<i>3</i>
<i>Tableau II. Effets d'agents liants organiques sur la sorption de plusieurs métaux traces sur différentes surfaces sorbantes et/ou dans les sols.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau III. Substances généralement présentes dans les fractions hydrophiliques et hydrophobiques de la matière organique dissoute (Thurman et al., 1978; Leenheer, 1981; Thurman, 1985; David et al., 1989).....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau IV. Provenance des échantillons de sol recueillis. Les échantillons provenant d'horizons organiques sont utilisés pour l'extraction de la matière organique dissoute alors que l'échantillon provenant de l'horizon B_r est utilisé pour les expériences de sorption de métaux.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau V. Solutions de matière organique dissoute retenues pour les procédures de fractionnement.....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau VI. Concentrations de métaux utilisées pour les expériences de sorption de métaux (en présence et en l'absence de matière organique dissoute) sur l'horizon de sol B_r.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau VII. Concentrations de COD utilisées pour chaque solution de matière organique dissoute lors des expériences de sorption des métaux sur l'horizon de sol.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau VIII. Propriétés chimiques de l'horizon de sol étudié.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau IX. Contenu des substances hydrophobiques et hydrophiliques des solutions de matière organique dissoute étudiées.....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau X. Pentas des isothermes de sorption de Cd, Cu et Pb. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$).....</i>	<i>50</i>

- Tableau XI. *Pentes des isothermes de sorption de Cd, Cu et Pb en présence de matière organique dissoute contenant 10 mg L⁻¹ et 30 mg L⁻¹ de COD. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$) pour un métal donné.....55*
- Tableau XII. *Effet du ratio HPO/HPI sur la sorption de Cd par le sol en présence de 30 mg L⁻¹ de COD.....56*
- Tableau XIII. *Pentes des isothermes de sorption de COD sur le sol. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$).60*
- Tableau XIV. *Abscisse à l'origine des isothermes de sorption de COD sur le sol. Les valeurs d'abscisse à l'origine sont transformées en logarithme.60*
- Tableau XV. *Différence entre le pH moyen des solutions finales mesurée lors des expériences de sorption de métaux impliquant la plus grande concentration de métaux ajoutée au système et le pH de la solution initiale sans ajout de métaux.....65*

LISTE DES FIGURES

- Figure 1. Facteur d'enrichissement (FE) en métaux traces dans la surface d'un sol sableux de Pologne. Degré du FE: I- diminution, II- stabilité relative, III- faible augmentation, IV- augmentation modérée et V- forte augmentation. (Adapté de Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Le FE correspond au contenu en métaux dans le sol par rapport à la croûte terrestre4
- Figure 2. Représentation schématique d'un complexe de surface externe formé entre Mg et un groupe hydroxyle situé à la surface d'un oxyde métallique (Sparks, 1995).....7
- Figure 3. Représentation schématique de la formation d'un complexe de surface interne entre Pb (monodenté) et Cu (bidenté) et un groupe hydroxyle à la surface d'un oxyde métallique (Sparks, 1995).....8
- Figure 4. Représentation schématique de la précipitation d'un hydroxyde de Cu à la surface d'une particule de sol (Scheidegger et Sparks, 1996)9
- Figure 5. Représentation schématique de la co-précipitation de Cu associé à un hydroxyde de Fe à la surface d'une particule de sol (Scheidegger et Sparks, 1996)10
- Figure 6. Représentation schématique du concept de point de charge nette zéro (PCNZ) des particules de sol à charges variables et permanentes (Adapté de Bohn et al., 1979)....13
- Figure 7. Densité de charge de surface de la goethite (——) et de la kaolinite (— —) à différents pH (Adapté de Sparks et al., 1995a; 1995b).....14
- Figure 8. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de Cd, Zn, Ni et Co par la goethite (Adapté de Barrow et Whelan, 1998).....15
- Figure 9 Adsorption de métaux traces par la birnessite en fonction du pH (Adapté de McKenzie, 1980).....16
- Figure 10 Sorption du plomb sur la kaolinite en fonction du pH (Adapté de Puls et al., 1991)...16

Figure 11. Effet de la force ionique de NaNO_3 sur l'adsorption du cadmium par un Oxisol (Harter et Naidu, 2001).....	17
Figure 12. Principales sources de matière organique dans le sol.....	22
Figure 13. Composition de la matière organique du sol (Stevenson, 1982).....	23
Figure 14. Structure chimique de divers acides organiques de faible masse moléculaire (Evanko et Dzombak, 1998).....	24
Figure 15. Exemple théorique de la structure d'un acide humique (Sparks, 1995).....	25
Figure 16. Groupes fonctionnels de la matière organique dissoute ayant le potentiel de fixer des cations en solution (Vaughan et al., 1993).....	27
Figure 17. Fractionnement de la matière organique dissoute selon la méthode de Leenheer (1981).....	30
Figure 18. Ratio des fractions hydrophobique/hydrophilique de la matière organique dissoute pour divers horizons d'un profil de Podzol (Adapté de Easthouse et al., 1992).....	32
Figure 19. Localisation des sites d'échantillonnage. 1. Mirabel 2. Saint-Hippolyte 3. Rouyn-Noranda.	36
Figure 20. Représentation schématique de la procédure de fractionnement des échantillons de matière organique dissoute.....	41
Figure 21. Approche méthodologique des expériences de sorption. 1. Sorption des métaux sur l'horizon de sol 2. Sorption des métaux sur l'horizon de sol en présence de MOD 3. Sorption de MOD sur l'horizon de sol.	43
Figure 22. Isotherme de sorption de Cd, Cu et Pb sur le sol en l'absence de matière organique dissoute. La droite de régression et le coefficient de détermination sont présentés pour chaque métal.	50

- Figure 23. Isotherme de sorption de Cd sur le sol en présence de matière organique dissoute contenant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.52
- Figure 24. Isotherme de sorption de Cu sur le sol en présence de matière organique dissoute contenant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.53
- Figure 25. Isotherme de sorption de Pb sur le sol en présence de matière organique dissoute contenant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.54
- Figure 26. Isotherme de sorption du COD sur le sol. Noter que la concentration de COD dans la solution finale est transformée en logarithme. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.....59
- Figure 27. Différence entre la sorption de COD sur le sol en présence de métaux et la sorption de COD sur le sol en l'absence de métaux lors des expériences impliquant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. Les barres représentent 15% d'erreur, soit l'erreur maximale observée en additionnant l'erreur associée à chaque variable de l'équation. Le ratio HPO/HPI est présenté pour chaque type de MOD.61
- Figure 28. pH des solutions finales recueillies après les expériences de sorption de a) Cd, b) Cu et c) Pb66
- Figure 29. pH des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de matière organique dissoute en l'absence de métaux Les courbes de relation proviennent d'une régression quadratique.68
- Figure 30. Conductivité électrique des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de a) Cd, b) Cu et c) Pb.....70
- Figure 31. Conductivité électrique des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de matière organique dissoute en l'absence de métaux.....71

- Figure 32. *Modèle conceptuel de la sorption de Cu et Pb sur l'horizon de sol B_f sous l'influence de différentes concentrations de COD : a) sorption de Pb sur le sol en l'absence de COD, b) sorption Pb sur le sol en présence d'une faible ou d'une forte concentration de COD. Noter que Pb²⁺ est utilisé pour représenter les ions bivalents de Pb et Cu.77*
- Figure 33. *Modèle conceptuel de la sorption de Cd sur l'horizon de sol B_f sous l'influence de la MOD possédant différents ratios HPO/HPI : a) sorption de Cd sur le sol en l'absence de MOD, b) sorption de la MOD sur le sol en l'absence de métaux et c) sorption de Cd sur le sol en présence de MOD.81*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

∞ :	pourcentage d'erreur statistique
AHA :	acide humique de Aldrich
Cd-AHA :	complexe organo-métallique de Cd avec l'acide humique de Aldrich
Cd-COD :	complexe organo-métallique de Cd
Cd-COD _{HPI} :	complexe organo-métallique hydrophilique de Cd
Cd-COD _{HPO} :	complexe organométallique hydrophobique de Cd
CE :	conductivité électrique
CEC :	capacité d'échange cationique
C _F :	concentration finale de carbone organique dissous
C _I :	concentration initiale de carbone organique dissous
COD :	carbone organique dissous
COD-Pb ²⁺ :	complexe organo-métallique de Pb sous la forme d'ions libres
[COD-Pb ²⁺] ⁻ :	complexe organo-métallique de Pb de charge nette négative
C _{org} :	carbone organique
Cu-COD :	complexe organo-métallique de Cu
DTPA :	acide diéthylène triamine pentaacétique
EDTA :	acide éthylène diamine tetraacétique
FE :	facteur d'enrichissement
<i>g</i> :	accélération due à la gravité = 9,80665 m s ⁻²
GEOCHEM :	modèle géochimique de simulation des réactions et de la spéciation des éléments
HPI :	fraction hydrophilique
HPO :	fraction hydrophobique

HPO/HPI :	ratio hydrophobique/hydropilique
I :	force ionique
M :	molarité
Me-COD _{HPI} :	complexe organo-métallique hydrophilique dont le cation est Cd, Cu ou Pb
Me-COD _{HPO} :	complexe organo-métallique hydrophobique dont le cation est Cd, Cu ou Pb
Me(NO ₃) ₂ :	sel de nitrate dont le cation index est Cd, Cu ou Pb
MOD :	matière organique dissoute
MS-PCI :	spectrométrie de masse à ionisation par plasma à couplage inductif
N :	normalité
n :	population statistique
Pb-COD :	complexe organo-métallique de Pb
PCNZ :	point de charge nette zéro
r ² :	coefficient de détermination
SE :	erreur standard
S :	conductivité électrique en siemens
WHAM :	Windermere Humic Aqueous Model

REMERCIEMENTS

Cette étude n'aurait pu se réaliser sans la généreuse collaboration de certaines personnes. Je tiens, ainsi, à remercier toutes les personnes qui m'ont fourni, de près ou de loin, un soutien technique et/ou moral. Je tiens également à remercier plus spécialement les personnes qui suivent.

D'abord, un gros merci à M. Mike Dalva ainsi qu'à M. Stephan Glatzel, du département de géographie de McGill University, qui ont généreusement prêté leur équipement pour la conception technique d'une partie du design expérimental. Merci également pour le petit cours technique sur la méthode de séparation de Leenheer.

Je tiens aussi à remercier Marie-Claude Turmel pour son soutien technique en laboratoire. Merci pour le temps consacré au développement de méthodes d'analyse tant au département de géographie, qu'au département de chimie. Aussi, je tiens également à te remercier pour le dévouement et le dynamisme dont tu fais preuve dans le cadre de tes activités au laboratoire. Sache que ta rigueur et ton énergie déteignent sur toute l'équipe.

Enfin, mille mercis à mon directeur de recherche, François Courchesne, qui a fait preuve d'indulgence et de patience en négociant avec un parcours plutôt inusité. Merci pour le temps consacré à cette étude, pour les échanges enrichissants et, surtout, pour toute la latitude permise quant à la réalisation de cette étude.

1. INTRODUCTION

Les métaux traces sont présents en très petite quantité dans l'environnement. Pour qu'un métal soit considéré comme trace, il ne doit être présent qu'à un niveau de concentration de moins de 0,1% de la masse totale du matériel parental du sol (Adriano, 1986). C'est le cas du plomb (Pb), du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du cadmium (Cd), du chrome (Cr), de l'arsenic (As), du mercure (Hg) et de quelques dizaines d'autres métaux présents dans la lithosphère à des concentrations naturelles qui n'excèdent pas plus de 1000 mg de métaux par kg de sol (Pais et Benton Jones Jr. 2000).

1.1 LES SOURCES DE MÉTAUX TRACES

Les métaux traces présents dans les différentes sphères de l'environnement originent de sources variées. Dans l'atmosphère, les sources naturelles sont essentiellement l'activité volcanique et les feux de forêts (Beijer et Jernelöv, 1986). Les écosystèmes terrestres et aquatiques s'enrichissent des métaux contenus dans l'atmosphère qui, par transport éolien, migrent et se déposent à la surface des plans d'eau et des sols. Le lessivage des métaux libérés par l'altération chimique des minéraux contenus dans les sols contribue aussi à alimenter les nappes d'eau souterraines et de surface en métaux traces (Beijer et Jernelöv, 1986). La distribution des métaux traces dans l'environnement est, en fait, régie par un cycle biogéochimique à l'intérieur duquel les échanges entre les différents écosystèmes engendrent une redistribution des métaux traces dans les sols et les plans d'eau (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Dans ces processus d'échange qui impliquent la libération, l'accumulation et le transport de métaux traces entre les différents écosystèmes, le sol joue un important rôle de régulateur en agissant, d'une part, comme un réservoir de métaux traces vis-à-vis les dépôts atmosphériques et l'altération minéralogique et, d'autre part, comme un filtre face à leur lessivage vers les eaux souterraines ou de surface (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Par ailleurs, les métaux traces peuvent également provenir de certaines activités anthropiques. Par exemple, dans les pratiques agraires, l'épandage de boues de station d'épuration, riches en métaux, augmente la concentration en métaux traces dans les sols (Adriano, 1986). L'utilisation d'arséniate de cuivre chromaté comme agent de préservation des poteaux de bois utilisés pour les lignes de télécommunications engendre un relargage de As, Cu et Cr dans les sols qui supportent ces poteaux (Lund et Fobian, 1991; Balasoïu *et al.* 2001). Des études sur l'historique des dépôts de métaux d'origine atmosphérique sur les sols des pays industrialisés de l'Europe de l'Ouest ont démontré que les apports de métaux (exemple : Pb) dans les sols reflétaient généralement le niveau des activités industrielles environnantes (Vile *et al.*, 2000; Weiss *et al.*, 1999). D'autres ont observé que les rejets atmosphériques de métaux traces provenant des activités de l'industrie minière et métallurgique ne cessent également d'accroître la concentration de métaux traces atmosphériques (exemple : As, Cd, Cu, Cr, Co, Ni, Hg et Zn) (Tiller, 1989) et, par conséquent, celle présente dans les écosystèmes terrestres et aquatiques.

1.2 LA TOXICITÉ DES MÉTAUX TRACES

Les métaux traces possèdent des propriétés chimiques distinctes et leurs effets sur les organismes vivants sont propres à chacun d'entre eux (Sposito, 1986; Martin, 1986; Adriano, 1986) (tableau I). Par exemple, certains métaux traces, comme Zn et Cu, sont essentiels, en petite quantité, au développement des plantes et des animaux alors que d'autres, comme Cd et Pb, sont inutiles et, qui plus est, toxiques pour les organismes végétaux et animaux (Adriano, 1986).

Tableau I Métaux traces essentiels et toxiques aux plantes et aux animaux (Adapté de Adriano, 1986)

Métaux traces	Essentiels aux plantes	Essentiels aux animaux	Toxiques aux plantes	Toxiques aux animaux
Ag				X
As		X	X	X
B	X		X	
Ba		Possible	X	X
Be			X	X
Bi			X	X
Cd			X	X
Co	X	X	X	X
Cr		X	X	X
Cu	X	X	X	X
Hg				X
Mn	X	X	X	X
Mo	Possible	X	X	X
Ni	X	X	X	X
Pb			X	X
Sb			?	X
Se		X	X	X
Sn		X	?	X
V	X	X		X
W			?	?
Zn	X	X		X

Tous les métaux traces peuvent devenir toxiques pour les organismes vivants s'ils sont présents, dans l'environnement, en des concentrations qui excèdent le seuil naturel (Günther, 1992). Ce seuil est défini par la concentration en métaux traces présente dans l'environnement telle que régie par le cycle biogéochimique naturel des éléments. Lorsque la contribution en métaux traces provenant des activités humaines devient importante à un point tel qu'elle engendre une augmentation de la concentration en métaux traces dans l'environnement au-dessus du seuil naturel, un déséquilibre biogéochimique est créé. À cet égard, l'intensité des activités anthropiques conduit, très souvent, à l'accumulation de métaux dans le sol à des concentrations qui dépassent ce seuil (figure 1). Cela a pour résultat d'intoxiquer les écosystèmes terrestres ainsi que de contaminer les eaux souterraines ou de surface qui héritent des lixiviats fortement chargés en métaux.

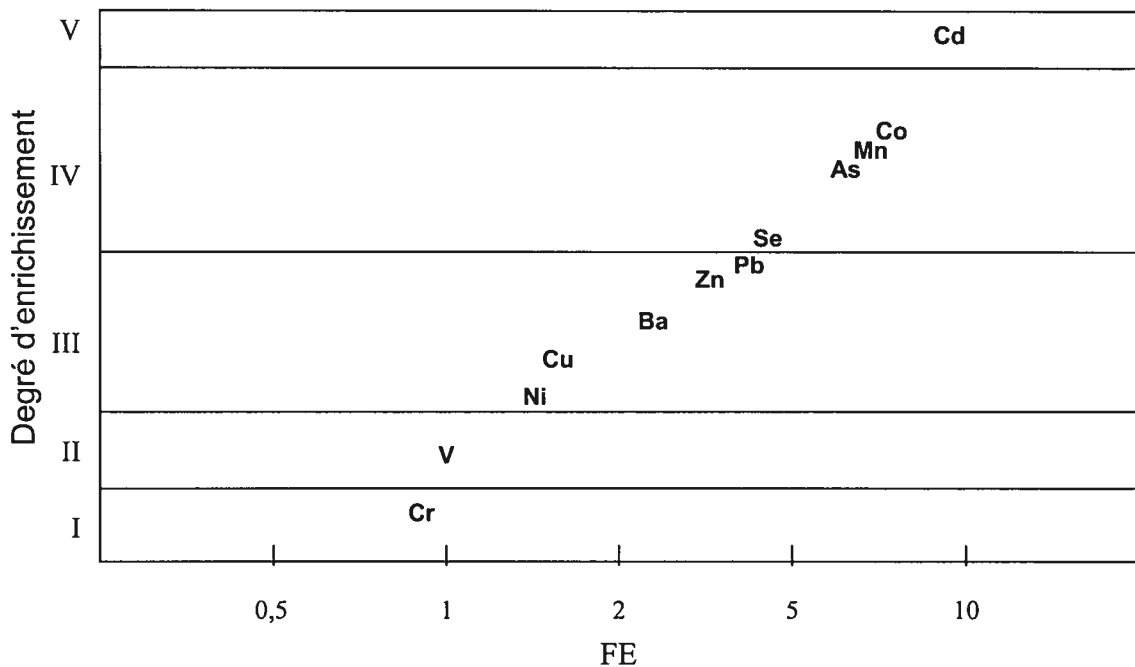


Figure 1 Facteur d'enrichissement (FE) en métaux traces dans la surface d'un sol sableux de Pologne. Degré du FE : I- diminution, II- stabilité relative, III- faible augmentation, IV- augmentation modérée et V- forte augmentation. (Adapté de Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Le FE correspond au contenu en métaux dans le sol par rapport à la croûte terrestre .

La contamination des écosystèmes terrestres et aquatiques par des métaux traces d'origine anthropique touche plusieurs maillons de la chaîne alimentaire, depuis les micro-organismes du sol, en passant par les herbivores et les carnivores, jusqu'aux humains (Olivier, 1997). Une intoxication par des métaux traces se traduit généralement par leur accumulation à l'intérieur d'un organisme donné (Mace *et al.*, 1997). Par exemple, dans une étude sur des habitants du Kansas vivant à moins de deux kilomètres d'une fonderie rejetant d'importantes quantités de Cd dans l'atmosphère, Lagerwerf et Brower (1974) ont démontré que les personnes qui consommaient les légumes de leur jardin et le lait de leur ferme avaient une charge de 50 à 100% plus élevée en Cd dans leur organisme comparativement à ceux qui ne se nourrissaient pas à même leur propre production agro-alimentaire. Dans ce secteur, les teneurs en Cd dans le sol de surface ont augmenté d'un facteur de sept durant les vingt années d'exploitation de la fonderie. Neuman et Dolhopf (1992) ont également

démontré que le niveau de Pb dans le sang des bovins évoluant près d'une fonderie du Montana était corrélé à celui du sol ainsi qu'à la distance des troupeaux par rapport à la fonderie. De nombreux cas de contamination par les métaux traces ont également été recensés dans les organismes évoluant à l'intérieur des écosystèmes aquatiques. Par exemple, dans les années soixante-dix, 47 sites de pêche canadiens ont été interdits d'exploitation en raison d'une contamination au Hg chez les poissons qui évoluaient dans des eaux contaminées par les rejets d'usines d'électrolyse de chlorure alcalin utilisant des cellules à mercure (CNRC, 1980).

La connaissance du comportement des métaux traces déposés à la surface des sols est donc d'une importance capitale afin de préserver la santé de l'environnement. En effet, la compréhension claire des mécanismes qui gouvernent la distribution et le comportement des métaux traces dans les écosystèmes terrestres et aquatiques est d'un très grand intérêt environnemental puisqu'elle permettrait d'anticiper la possibilité que les concentrations de métaux traces puissent atteindre des niveaux toxiques pour les organismes qui y vivent. Bien que l'étude de la rétention et de la mobilité des métaux traces dans le sol ait fait l'objet de plusieurs recherches (Davis et Leckie 1978; Tyler et Mc Bride, 1982; Baham et Sposito, 1986; Berkvist *et al.*, 1989; McBride, 1989a; McCarthy et Zachara, 1989; Berggren *et al.*, 1990; Livens, 1991; Lund et Fobian, 1991; Berggren, 1992; He et Sing, 1993; Keller et Védy, 1994; Harter et Naidu, 1995; Murphy et Zachara 1995; Li et Shuman, 1996; Mace *et al.*, 1997; Morera *et al.*, 2001), certaines lacunes persistent. Par exemple, on ne connaît pas complètement l'effet de toutes les composantes organiques individuelles du sol sur la rétention des métaux traces. Aussi, les études réalisées jusqu'à présent n'ont pas réussi à bien cerner la réactivité des diverses composantes organiques du sol à l'égard des métaux traces parce que les approches méthodologiques employées ne respectent pas complètement l'intégrité des caractéristiques des milieux naturels ainsi que la dynamique complexe qui y prévaut. Dans ce contexte, cette recherche a pour but d'améliorer la connaissance des mécanismes qui gouvernent la rétention et la mobilité des métaux traces dans les sols. Cela permettra, à toutes fins pratiques, d'aider à modéliser leur distribution dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et, par le fait même, d'évaluer leur potentiel de toxicité vis-à-vis la biocénose qui caractérise ces écosystèmes.

2 - LA RÉTENTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL

Avant de traiter les lacunes de notre connaissance des mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces dans le sol, il importe de bien comprendre les bases qui ont été établies sur le sujet. Dans cette section, nous présenterons d'abord les mécanismes responsables de la rétention des métaux traces dans le sol. Par la suite, nous procéderons à la description des différents matériaux du sol qui possèdent la capacité de retenir ces métaux.

2.1 LES MÉCANISMES IMPLIQUÉS DANS LA RÉTENTION DES MÉTAUX TRACES

Une fois solubilisés, les métaux traces qui sont déposés à la surface du sol peuvent pénétrer les horizons organiques du sol et adopter deux types de comportement. À l'état d'ions libres ou complexés (c'est-à-dire liés à un atome ou une molécule), les métaux traces solubles peuvent, d'une part, être transportés directement vers les eaux souterraines en migrant, via la solution de sol, à travers les horizons minéraux (Birkeland, 1999). D'autre part, les métaux peuvent également être retenus à la surface de différentes particules de sol à mesure qu'ils migrent à travers le profil de sol, depuis leur pénétration dans les horizons de surface jusqu'à l'horizon le plus profond (Birkeland, 1999).

Les principaux processus responsables de la rétention des métaux solubles par les différentes particules de sols sont l'adsorption ainsi que la précipitation ou la co-précipitation de surface (Evans, 1989; Sparks, 1995; McBride, 2000). Ces trois processus peuvent être regroupés sous la même appellation générale, soit la sorption. On utilise ce terme lorsque le mécanisme impliqué dans la rétention d'un métal n'est pas clairement connu¹.

L'adsorption consiste en l'accumulation d'un matériel ou d'une substance dissoute à l'interface solide/solution (Sparks, 1995). Elle implique principalement la force électrostatique de

¹ Dans notre étude, nous utilisons les termes sorption et rétention comme des synonymes.

Coulomb ou des liens de coordination chimiques entre la surface sorbante (la surface solide sur laquelle s'accumule un atome ou une molécule) et l'élément sorbé. Dans le processus d'adsorption des métaux traces dans le sol, la force de Coulomb se manifeste par l'attraction qui se crée entre des charges électrostatiques contraires à l'interface solide/solution (Sposito, 1989). L'adsorption implique dans ce cas, le déplacement de l'ion métallique dissous dans la solution de sol vers un point de fixation chargé à la surface d'une particule de sol (Sposito, 2000; Bolan et al., 1999). Ce type d'adsorption est appelé adsorption non-spécifique et implique une molécule d'eau, ou l'une de ses composantes (OH^- ou O^-), localisée entre le métal dissous et le site de sorption à la surface de la particule de sol. Le métal adsorbé forme ainsi un complexe de surface externe (Evans, 1989) (figure 2). La force du complexe est faible et l'ion adsorbé est facilement déplacé par un autre. Ce type de liaison correspond à la capacité d'échange cationique du sol.

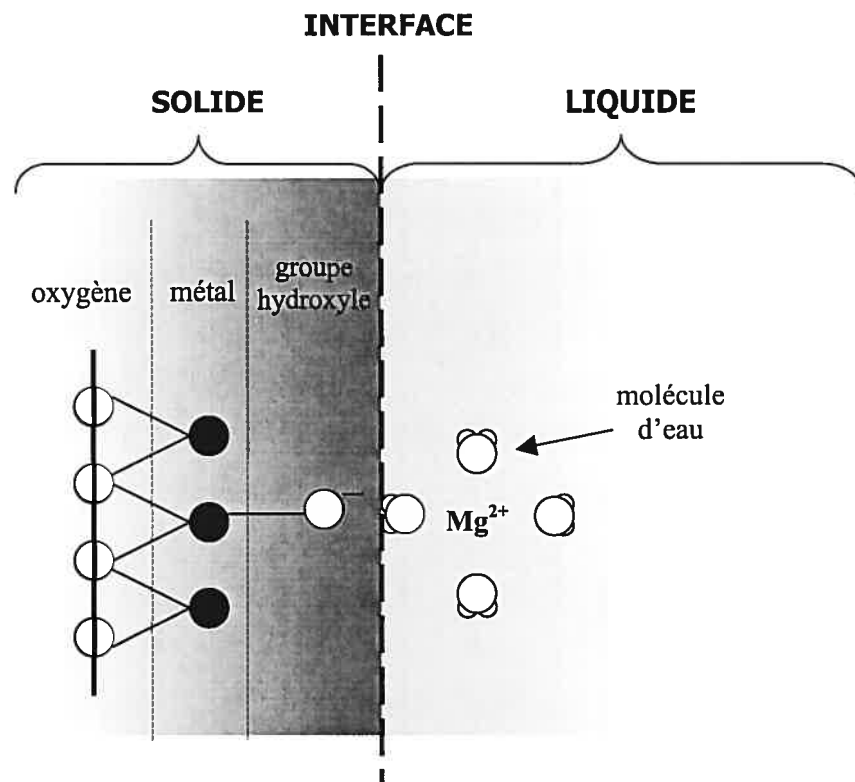


Figure 2 Représentation schématique d'un complexe de surface externe formé entre Mg et un groupe hydroxyle situé à la surface d'un oxyde métallique (Sparks, 1995).

Une plus forte association peut survenir lorsqu'un lien covalent est formé directement entre l'ion métallique dissous et la surface d'une particule de sol. Ce type d'interaction chimique consiste en l'adsorption spécifique (Evans, 1989) (figure 3). Dans ce cas, les espèces de métaux adsorbées sont difficilement déplacées et un complexe de surface interne est formé sans qu'il n'y ait de molécule d'eau, ou l'une de ses composantes, entre le métal adsorbé et la surface de la particule de sol (Evans, 1989). Les complexes internes peuvent être mono- ou bidentés.

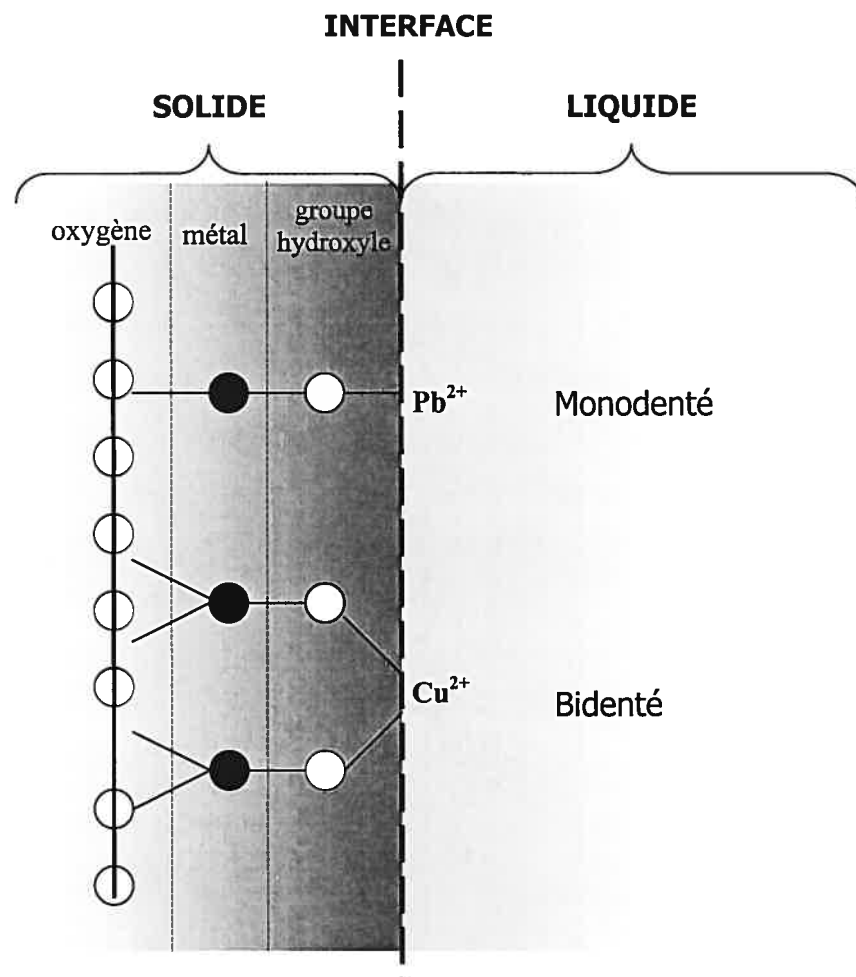


Figure 3 Représentation schématique de la formation d'un complexe de surface interne entre Pb (monodenté) et Cu (bidenté) et un groupe hydroxyle à la surface d'un oxyde métallique (Sparks, 1995).

Par ailleurs, la précipitation d'un métal à la surface d'une particule de sol peut survenir lorsque la concentration de métaux traces dans la solution de sol atteint un seuil limite de solubilité et/ou que le complexe d'échange à la surface des particules de sol se sature en métaux traces sorbés (McBride, 2000). En effet, dans ce cas, les métaux peuvent s'insolubiliser (précipiter) et s'accumuler à la surface des particules de sol sous la forme d'une phase solide minérale (figure 4). Lorsque le métal s'insolubilise en étant lié à une espèce chimique provenant de la solution de sol qui est elle-même en voie de précipitation, le métal est alors retenu par co-précipitation de surface (Scheidegger et Sparks, 1996) (figure 5).

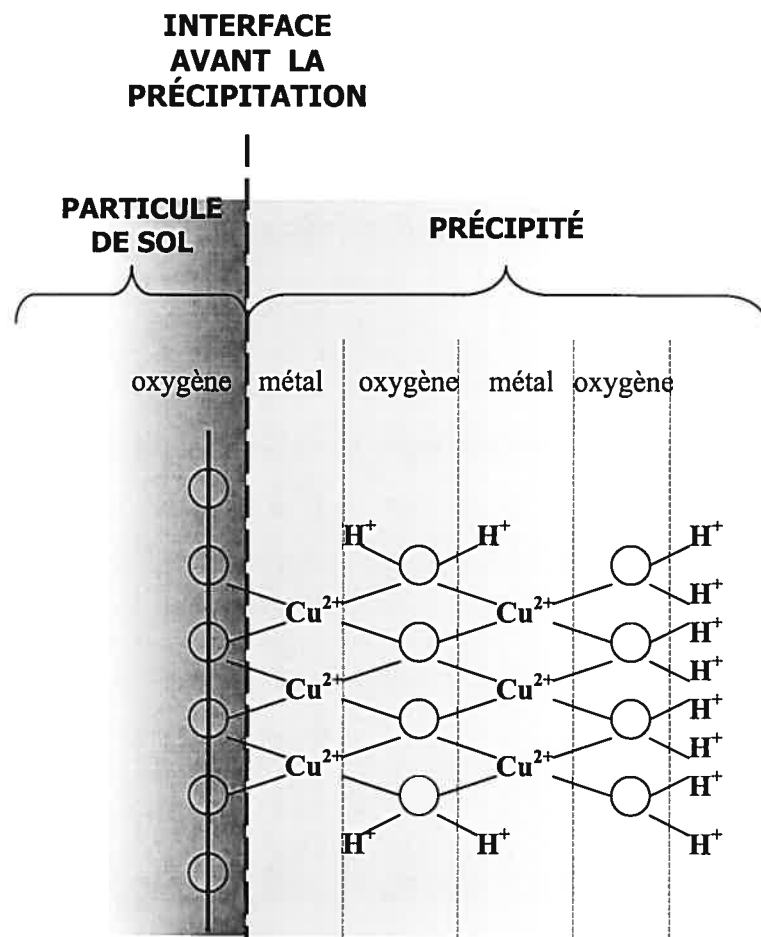


Figure 4 Représentation schématique de la précipitation d'un hydroxyde de Cu à la surface d'une particule de sol (Scheidegger et Sparks, 1996).

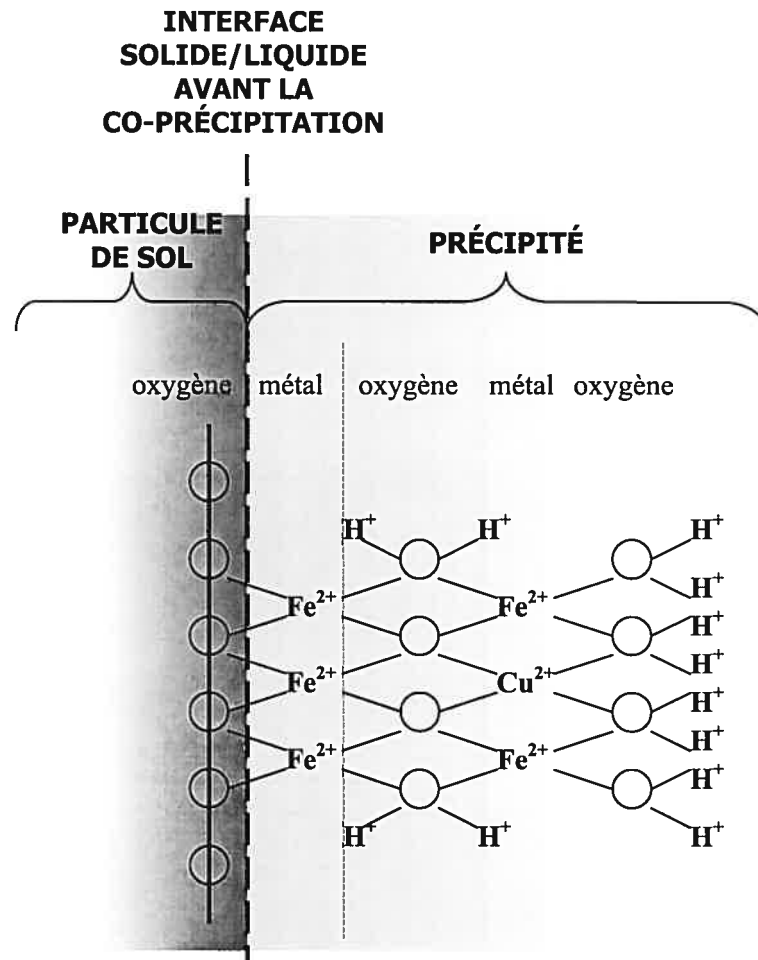


Figure 5 Représentation schématique de la co-précipitation de Cu associée à un hydroxyde de Fe à la surface d'une particule de sol (Scheidegger et Sparks, 1996) .

La capacité d'un sol à retenir des métaux traces s'exprime ainsi par les différents liens entre les ions métalliques et les particules de sol capables de leur fournir des sites de fixation à l'interface solide/solution. Mais quelles particules de sol possèdent cette propriété? Comme les métaux traces solubles présents dans la solution de sol sont, pour l'essentiel, sous la forme cationique, ce sont d'abord les particules de sol possédant un groupe fonctionnel de surface chargé négativement qui auront la capacité de se lier avec les cations métalliques en solution².

² Un groupe fonctionnel est une unité moléculaire chimiquement réactive située à la périphérie d'une structure chimique (Sposito 2000).

Les particules de sol les plus actives dans la rétention des métaux traces dans le sol sont les minéraux argileux (ex. : vermiculite, smectite), les oxydes et les hydroxydes de Fe (ex. : hématite, goethite), d'Al (ex. : gibbsite) et de Mn (ex. : birnessite) ainsi que la matière organique du sol (Jenne, 1968; Riffaldi et Levi-Minzi, 1975; James et MacNaughton, 1977; Farrah et Pickering, 1977; Tiller *et al.*, 1984; Evans, 1989; McBride, 1989b; Alloway, 1990; Sparks, 1995; Sparks *et al.*, 1995a, 1995b; McBride, 2000). L'affinité propre qu'on ces différentes particules de sol pour chaque métal trace se traduit par une séquence préférentielle ou une sélectivité d'adsorption de métaux traces. Cette sélectivité d'adsorption repose essentiellement sur l'influence du champ électrique qu'engendre la configuration électronique et le rayon ionique des atomes métalliques, c'est-à-dire leur potentiel ionique (Sposito, 1989). Ce sujet a fait l'objet d'une abondante littérature à partir de laquelle plusieurs séquences sur l'affinité relative des métaux pour les différentes particules de sol ont émergées. La plus évoquée est la séquence Irving-Williams pour les métaux bivalents: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ (Sposito, 1989).

Par ailleurs, bien que la majorité des métaux traces déposés à la surface du sol se localisent dans les premiers 15 cm des profils de sol (Chang *et al.*, 1984, Mace *et al.*, 1997), la distribution des métaux traces est fortement influencée notamment par l'abondance, le type et la répartition de ces particules pour lesquelles ils possèdent une affinité. Par exemple, la rétention de As^{3+} serait fortement influencée par la présence d'oxydes de Fe à l'intérieur des Podzols (Lund et Fobian, 1991). Keller et Védy (1994) et Keller et Domergue (1996) ont démontré que la rétention de Cd^{2+} et de Cu^{2+} déposés à la surface des sols était fortement influencée par la quantité d'oxyde de Fe et de Mn dans différents horizons de sol. Ils ont également démontré que le Cu^{2+} était davantage associé à la matière organique du sol comparativement à Cd^{2+} . La même tendance a été observée pour Pb^{2+} (Li et Shuman, 1996; Mace, *et al.*, 1997; Kabala et Singh, 2001) qui s'accumule généralement dans la partie supérieure du sol où s'accumule la matière organique.

Bref, ce n'est qu'une fois solubilisés que les métaux traces migrent à l'intérieur du sol. En cours de déplacement, ils peuvent être retenus à nouveau par différentes particules de sol par le biais de réactions de sorption ou de précipitation. La force de rétention des métaux traces dans le sol est principalement gouvernée par le type de mécanisme impliqué dans l'immobilisation du métal. Par ailleurs, le sol consiste en un système dynamique complexe à l'intérieur duquel les réactions de

sorption subissent l'influence d'une multitude de facteurs. Une bonne compréhension des mécanismes de rétention des métaux traces dans le sol exige de bien cerner l'influence de ces facteurs.

2.2 LES FACTEURS QUI INFLUENCENT LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL

La rétention des métaux traces solubles dans le sol n'est pas uniquement gouvernée par l'affinité électrostatique qu'ont les métaux traces et les particules de sol les uns pour les autres. Elle est également fonction des propriétés de la solution de sol à l'intérieur de laquelle s'opèrent les réactions de sorption. Comme les interactions entre les métaux traces dissous et la surface des particules de sol se font à l'interface solide/solution, tous les facteurs risquant d'influencer les propriétés de la surface de la particule sorbante ou de modifier les propriétés de la solution de sol influenceront également la sorption des métaux traces.

Dans la prochaine section, nous identifierons les principaux facteurs qui influencent les propriétés de la solution de sol et nous cernerons, du même coup, leurs effets sur la sorption des métaux traces aux particules de sol. Cela nous permettra d'observer certaines ambiguïtés quant à l'effet que peut avoir la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces dans le sol et, par conséquent, de déduire que celles-ci limitent la bonne connaissance des mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces dans le sol.

2.2.1 LE PH DE LA SOLUTION DE SOL

Les particules de sol portent des charges de surface permanentes et variables qui influencent la sorption des métaux. Les surfaces à charges permanentes se développent à travers un processus de substitution isomorphe qui se produit à l'intérieur de certains minéraux argileux. Ce processus implique la substitution d'un cation contenu dans la structure du minéral par un autre d'une taille similaire ou plus petite mais de charge différente (Evans, 1989). Lorsque la valence du cation substituant est plus petite, il y a développement d'une charge négative de surface (ex. : Al^{3+}

remplacé par Mg^{2+}) et l'inverse prévaut lorsque la valence de l'ion substituant est plus élevée (ex. : Al^{3+} remplacé par Si^{4+}).

Par ailleurs, certaines particules de sol comme les oxydes ainsi que les hydroxydes possèdent des surfaces à charges variables dont la polarité s'ajuste en réponse, notamment, au pH de la solution de sol (McBride, 1994). Le pH auquel la densité de charge négative et positive sont égales a été défini comme étant le point de charge nette zéro (PCNZ) (Sposito, 1984). Lorsque le pH est supérieur au PCNZ, la surface de ce type de particule de sol possède une charge nette négative alors que la surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à ce point (figure 6).

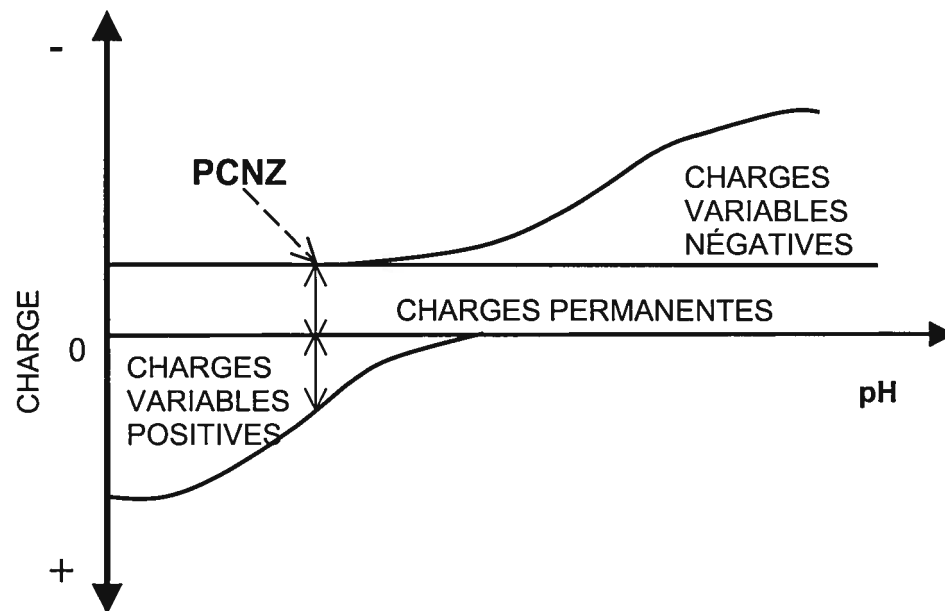


Figure 6 Représentation schématique du concept de point de charge nette zéro (PCNZ) des particules de sol à charges variables et permanentes (Adapté de Bohn et al., 1979).

Le pH de la solution de sol joue donc un rôle dominant dans la rétention des métaux traces dans le sol, et ce, principalement en raison de son influence sur la magnitude et la polarité des charges des surfaces sorbantes (Mora et Barrow, 1996; Naidu *et al.* 1994; 1997). Par exemple, Sparks *et al.* (1995a; 1995b) ont observé qu'une augmentation du pH de la solution de sol conduit à une substitution de la charge nette positive par une charge nette négative à la surface des particules de goethite (oxyde de Fe) et à une augmentation de la densité de la charge nette négative à la surface des particules de kaolinite (minéraux argileux) (figure 7).

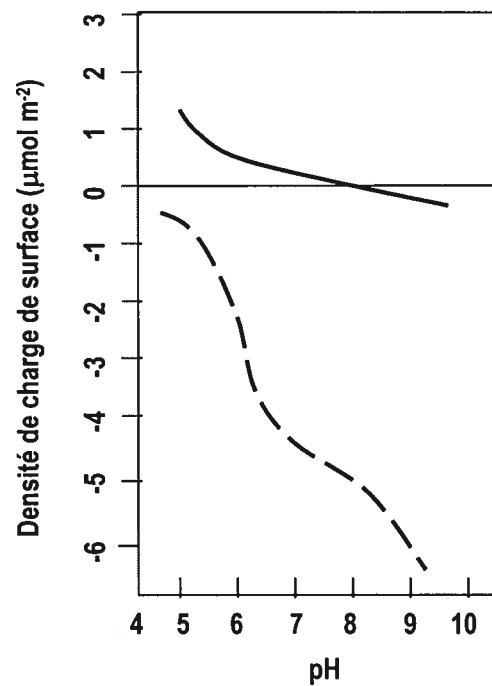


Figure 7 Densité de charge de surface de la goethite (—) et de la kaolinite (---) à différents pH (Adapté de Sparks *et al.*, 1995a; 1995b).

Ainsi, au fur et à mesure que le pH de la solution de sol augmente, l'affinité de la surface des particules de sol pour les métaux traces chargés positivement s'accroît. Cela se traduit généralement par une augmentation de la sorption des métaux traces aux particules de sol (Christensen, 1989; Naidu *et al.*, 1994; 1997; Filius *et al.*, 1998; Gray *et al.*, 1999; Harter et Naidu,

2001). Barrow et Whelan (1998) ont observé une augmentation de l'adsorption de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et de Co^{2+} sur un oxyde de Fe avec une hausse du pH (figure 8). McKenzie (1980) a observé la même relation générale pour l'adsorption de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et de Ni^{2+} sur un oxyde de Mn (Figure 9). Puls *et al.* (1991) et Sparks *et al.* (1995b) rapportent, également, qu'une hausse du pH de la solution de sol contribue à augmenter l'adsorption de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur les minéraux argileux (figure 10).

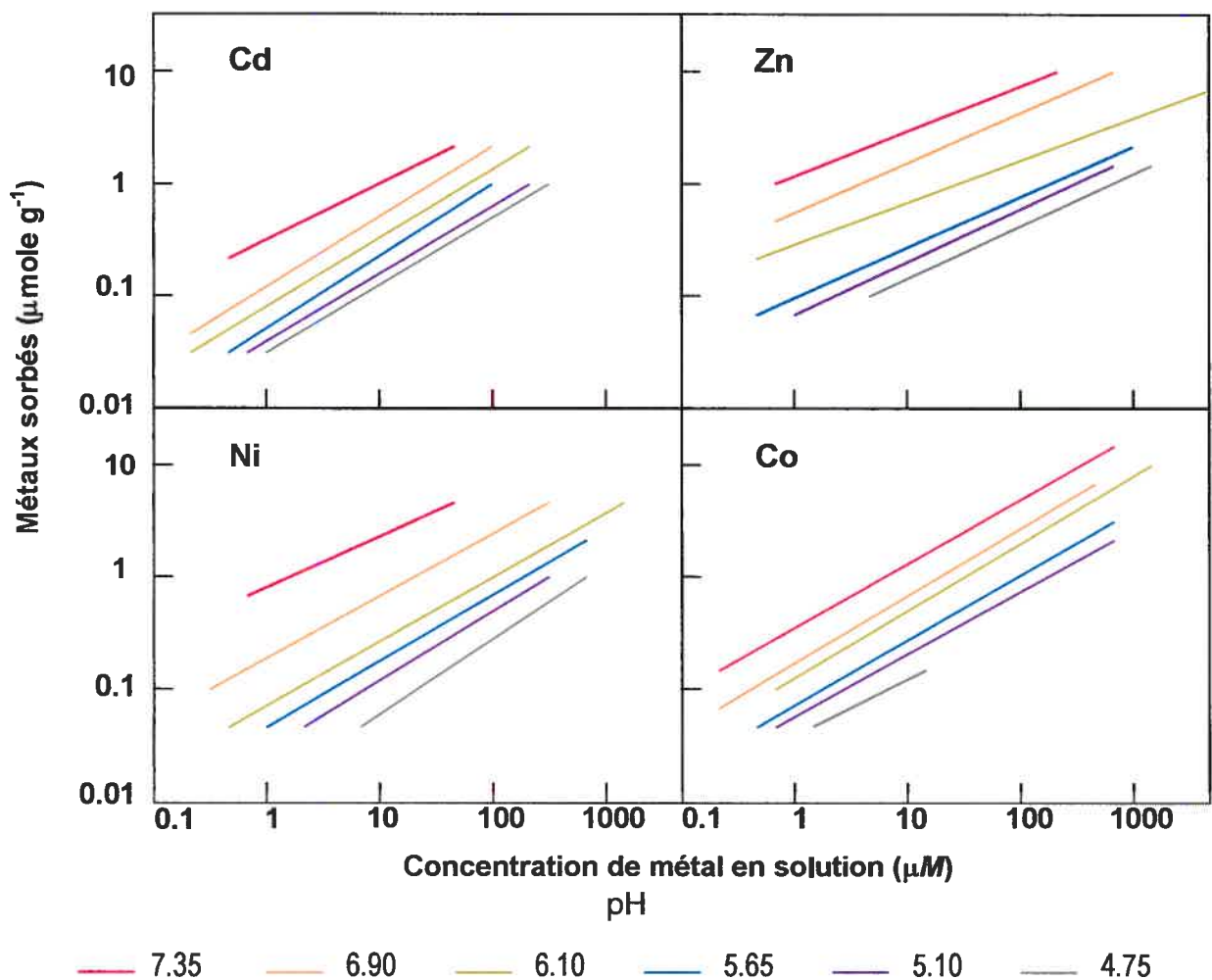


Figure 8 Effet du pH de la solution sur l'adsorption de Cd, Zn, Ni et Co par la goethite (Adapté de Barrow et Whelan, 1998).

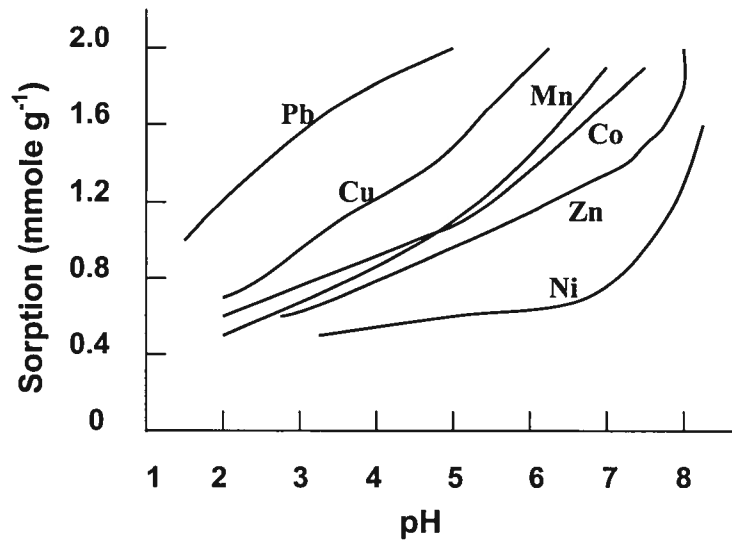


Figure 9 Adsorption de métaux traces par la birnessite en fonction du pH (Adapté de McKenzie, 1980).

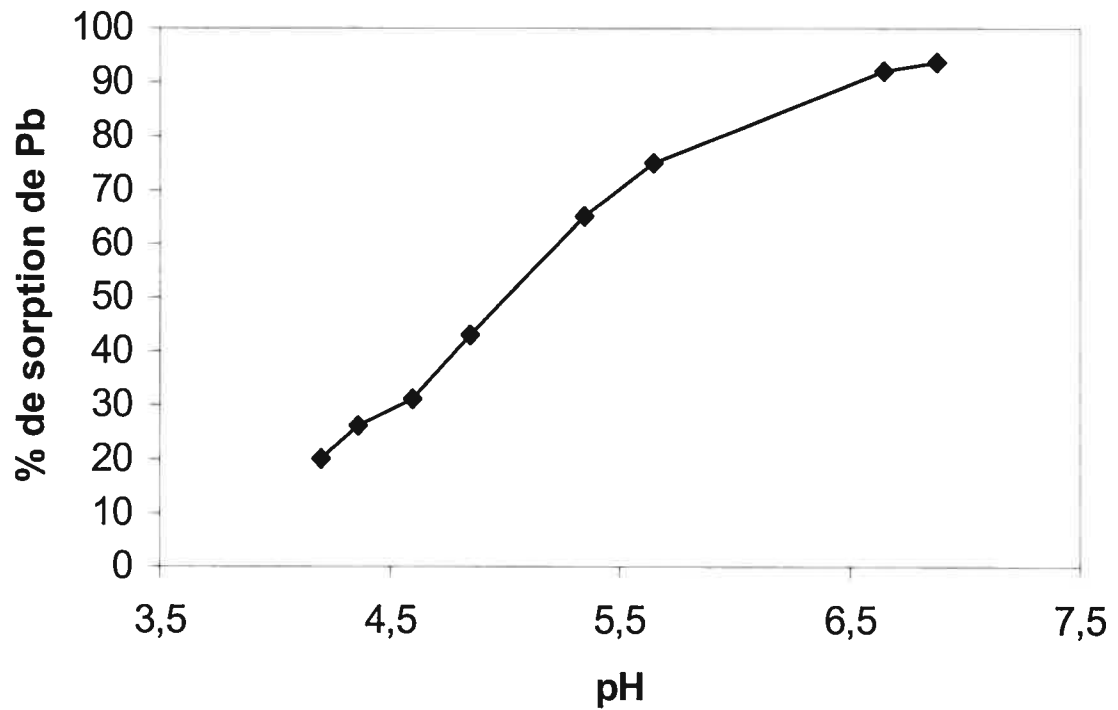


Figure 10 Sorption du plomb sur la kaolinite en fonction du pH (Adapté de Puls et al., 1991).

2.2.2 LA FORCE IONIQUE ET LA COMPÉTITION CATIONIQUE DANS LA SOLUTION DE SOL

L'effet de la force ionique (I) sur la sorption des métaux traces aux particules de sol est principalement causé par une compétition pour les sites d'adsorption entre les cations qui constituent l'électrolyte (ou les cations index) et les métaux traces (Petruzzelli *et al.*, 1985; Boekhold *et al.*, 1993; Naidu *et al.*, 1994). Une augmentation de la force ionique de la solution de sol engendre généralement une diminution de la sorption des métaux traces sur la surface des particules de sol (Naidu *et al.*, 1997). Par exemple, dans une étude sur l'effet de la force ionique sur l'adsorption des métaux traces dans le sol, Harter et Naidu (2001) ont rapporté une baisse de l'adsorption du Cd lorsqu'il y a une augmentation de la force ionique de la solution (figure 11). Christensen (1984) a démontré qu'une simple augmentation de la concentration électrolytique de 10^{-3} à 10^{-2} M réduisait de 67% la capacité d'un sable loameux à adsorber Cd.

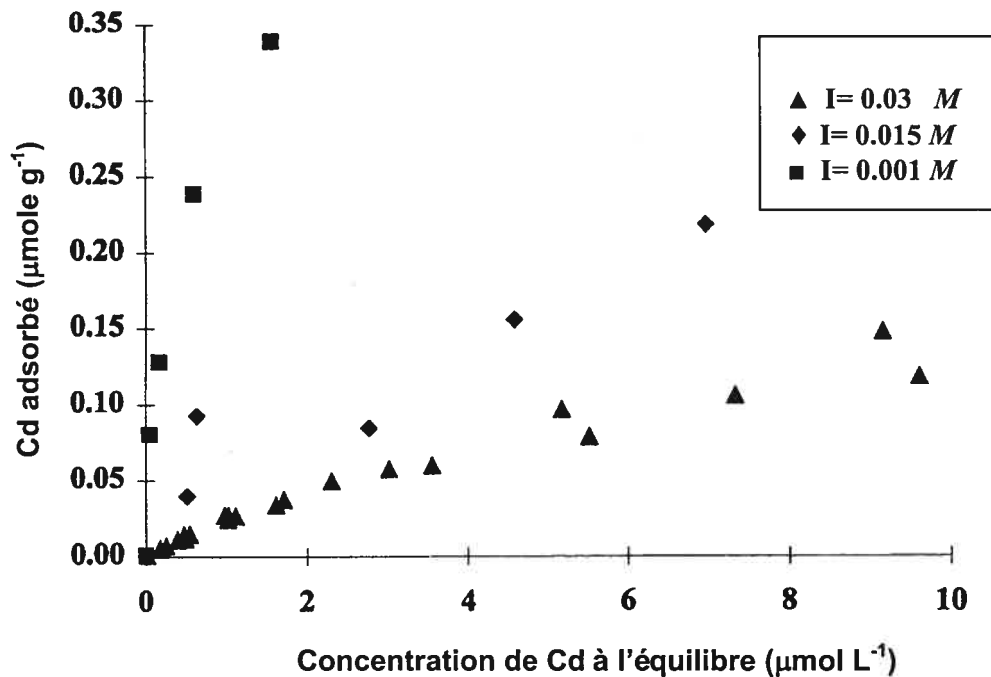


Figure 11 Effet de la force ionique de NaNO_3 sur l'adsorption du cadmium par un Oxisol (Harter et Naidu, 2001).

Par ailleurs, il est à noter que la magnitude de la baisse de sorption des métaux aux particules de sol varie d'un électrolyte à l'autre ainsi que d'un métal à l'autre (Naidu *et al.*, 1997; Harter et Naidu, 2001). Garcia-Miragaya et Page (1976) et Zhu et Alva (1993) ont démontré que l'adsorption des métaux traces diminue avec l'augmentation de la valence des cations index présents en solution; plus la charges des cations index est grande, moins les métaux traces sont sorbés. Les travaux de Lagerwerf et Brower (1972) ont également montré cette tendance. Selon leur étude, l'adsorption des métaux traces aux particules de sol en présence d'électrolytes contenant les cations index Ca, K, Na et Al en solution augmente dans l'ordre suivant: $Al^{3+} < Ca^{2+} < K^{+} < Na^{+}$.

2.2.3 LES AGENTS LIANTS PRÉSENTS DANS LA SOLUTION DE SOL

On retrouve généralement d'importantes quantités d'agents liants à l'intérieur des sols. Ces agents sont des unités moléculaires solubles capables de se lier à un métal en solution (Sposito, 2000). La liaison engendre la formation d'un complexe soluble de nature organique si l'agent liant consiste en de la matière organique dissoute (exemple : acides de masse moléculaire élevée comme les acides humique et fulvique et de faible masse moléculaire comme les acides malique ou formique) ou inorganique si l'agent liant est de cette nature (exemple : SO_4^{2-} et PO_4^{3-}). La complexation des métaux traces avec les agents liants peut modifier la quantité de métaux disponibles pour la sorption par les particules de sol (Harter et Naidu, 1995) et ainsi avoir une incidence directe sur la rétention des métaux traces dans les sols (Huang et Lin, 1981).

D'abord, en ce qui concerne les agents liants inorganiques, Harter et Naidu (2001) rapportent que la présence de PO_4^{3-} augmente la capacité d'un sol à retenir les métaux. O'Connor *et al.* (1984) ont observé que SO_4^{2-} augmente aussi la rétention de Cd par les sols. Les chercheurs expliquent cette augmentation 1) par la formation d'un complexe fort entre le SO_4^{2-} et le Cd en solution et ensuite 2) par la plus forte affinité du Cd ainsi complexé pour la surface des particules de

sol. Zhang et Sparks (1996) ont, quant à eux, observé que la présence de Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- ou SO_4^{2-} n'avait que peu d'effet sur la sorption de Cu par la montmorillonite.

Pour ce qui est des agent liants organiques, leur grande diversité a permis la réalisation d'une multitude de recherches concernant l'étude de leur influence sur la sorption des métaux traces dans le sol. Cependant, comme nous pouvons le constater au tableau II, les résultats sont variés et, qui plus est, parfois contradictoires. En fait, les résultats dépendent du type d'agent liant organique, de métal trace ou de surface sorbante étudiés. Par exemple, Haas et Horowitz (1986), rapportent que l'augmentation de la sorption de Cd sur la kaolinite, en présence d'acide humique ou d'acide algénique, ne se ferait que parce que le composé organique sorbé aurait préalablement complexé le métal en solution. Puls *et al.* (1991) affirment, quant à eux, que l'augmentation de la sorption de Cd sur la kaolinite se réaliserait selon deux processus successifs, soit 1) l'adsorption préférentielle du 2,4-dinitrophénol à la surface du minéral et 2) la sorption subséquente de Cd sur la surface organique préalablement sorbée. Levy et Francis (1976) ont observé que la présence d'acide humique ne semble pas affecter la sorption de Cd sur la smectite à moins que la surface ne contienne des enrobements de Fe et Al. Par ailleurs, dans une étude concernant l'influence de l'acide humique de Aldrich (AHA) sur la sorption de Cd à la surface de l'hématite, Vermeer *et al.* (1999) ont associé l'augmentation de la sorption de Cd à une hausse du nombre de sites de fixation à la surface de l'hématite lorsque le pH est supérieur au PCNZ et à l'adsorption du complexe Cd-AHA lorsque le pH est sous la valeur du PCNZ.

Tableau 2 Effets d'agents liants organiques sur la sorption de métaux traces sur diverses surfaces sorbantes et/ou dans les sols.

Agents liants organiques	Surfaces sorbantes	Effet de l'agent liant organique sur la sorption des métaux						Auteurs
		Pb	Cd	Zn	Co	Cu	Ni	
Acide humique	Oxyde Fe				↑**			Zachara <i>et al.</i> , 1994
	Kaolinite				↑			Gupta et Harrison, 1982
						↑		Haas et Horowitz, 1986
	Smectite		↑					Campbell <i>et al.</i> , 1987
			nul*				Levy et Francis, 1976	
Acide fulvique	Kaolinite	↑	↑			↑		Schroth et Sposito, 1998
	Montmorillonite			↓***				Bar-Tal <i>et al.</i> , 1988
	Smectite							
Acide salicylique	Oxyde Fe					nul		Davis et Leckie, 1978
	Kaolinite		nul	nul	nul			Benyahya et Garnier, 1999
	Sol : entisol			nul				Chairidchai et Ritchie, 1990;1992;1993
Acide glutamique	Oxyde Fe					↑		Davis et Leckie, 1978
Acide picolinique		↓			↓		↓	Coughlin et Stone, 1995
Acide oxalique	Horizon A							Elliott et Denny, 1982
	Sol :Podzol		nul					
	Oxyde Mg					↑		Stone et Morgan, 1984a; 1984b
Acide acétique	Sol : entisol			nul				Chairidchai et Ritchie, 1990;1992;1993
	Horizon A		↑					Elliott et Denny, 1982
Acide chélidamique	Oxyde Fe					↑		Ali et Dzombak, 1996
Acide phtalique								
Acide hexanoïque	Kaolinite	nul	nul			nul		Shroth et Sposito, 1998
Acide o-toluïque		↓	↓					Puls <i>et al.</i> , 1991
Acide p-hydroxybenzoïque		↓	↓					
Acide 2,4-dinitrophénol		↓	↑					
Acide algénique			↑					Haas et Horowitz, 1986
Acide salicylique		Silice		↑	↑	↑		Benyahya et Garnier, 1999
Acide catéchole	Sol : entisol			nul			Chairidchai et Ritchie, 1990;1992;1993	
Acide ascorbique	Oxyde Mn					↑		Stone et Morgan, 1984a; 1984b
Acide pyruvique								
Acide aspartique	Oxyde Al					↑		Elliott et Huang, 1979
Acide citrique			↓					Chubin et Street, 1981
Acide β-alanine	Smectite					↓		Stadler et Schindler, 1993
Acide tricarbalique	Sol : entisol			↓				Chairidchai et Ritchie, 1990;1992;1993
Glycine	Oxyde Al					↓		McBride, 1985
						↑		Elliott et Huang, 1979
EDTA	Smectite			↓				Ascher et Bar-Yosef, 1982
	Horizon A		↓					Elliott et Denny, 1982
	Sol :Podzol							
	Kaolinite		↓					Haas et Horowitz, 1986
DTPA	Oxyde Al		↓					Chubin et Street, 1981
	Smectite			↓				Ascher et Bar-Yosef, 1982
NTA	Horizon A		↓					Elliott et Denny, 1982
	Sol :Podzol							
	Oxyde Al					↑		Elliott et Huang, 1979

* : aucun effet

** : augmentation

*** : diminution

Ainsi, les réactions de sorption des métaux traces dans le sol sont grandement influencées par différentes propriétés de la solution de sol qui ont le pouvoir de modifier les conditions de sorption à l'interface solide/solution. En effet, l'importance de l'influence du pH, de la force ionique ainsi que des agents liants à l'égard de la sorption des métaux traces dans le sol semble, en dépit de leur complexité, bien identifiée dans la littérature existante. Toutefois, la compréhension de l'influence des agents liants organiques sur l'adsorption des métaux traces aux particules de sol demeure toujours incomplète. Plusieurs résultats provenant d'études concernant l'effet des différentes composantes de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces dans le sol ainsi que différentes tentatives d'explications émergent selon les cas spécifiques étudiés. Les nombreux effets distincts qu'ont les agents liants organiques sur la sorption des différents métaux traces, tant sur les particules de sol qu'à l'intérieur du sol lui-même, complexifient et limitent la compréhension de l'influence de la matière organique sur les mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces dans le sol. Puisque le but de la recherche est d'améliorer la connaissance de ces mécanismes, une meilleure compréhension de l'influence de la matière organique sur la sorption des métaux traces dans les sols est nécessaire.

2.3 L'IMPACT DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SUR LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES DANS LE SOL

La matière organique joue un rôle crucial dans la genèse des sols, notamment dans les processus de podzolisation (Dawson, 1978). Elle constitue également un important acteur dans la mobilisation et le transport des métaux traces à travers les profils de sol (Schnitzer, 1986; McCarthy et Zachara, 1989; Livens, 1991). Par ailleurs, la matière organique est une composante du sol incroyablement complexe à l'intérieur de laquelle une multitude de composés influencent, comme nous l'avons constaté dans la section précédente, de façon variée la sorption des métaux traces dans le sol. Dans la prochaine section, nous traiterons de l'origine, de la composition ainsi que des propriétés de la matière organique du sol afin de 1) cerner les propriétés qui sont à l'origine de sa capacité à retenir les métaux traces et 2) comprendre comment et à quel niveau la matière organique dissoute intervient dans le transport en solution des métaux traces à travers le sol. Cette démarche permettra d'identifier les lacunes qui empêchent la compréhension claire de l'influence de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces dans le sol.

2.3.1 ORIGINE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL

Selon Schnitzer et Khan (1978), la matière organique du sol consiste en un mélange de résidus de plantes et d'animaux à des stades variés de décomposition et de substances biologiquement et chimiquement synthétisées à partir de produits de la décomposition de plantes et de micro-organismes morts ou vivants.

La matière organique du sol provient de nombreuses sources (figure 12) (Ellis et Mellor, 1995). Une de ces sources est la litière qui consiste en une variété de débris végétaux incluant les feuilles, l'écorce, les branches et les troncs d'arbres en décomposition. D'autres sources de matière organique proviennent également de la décomposition et de l'exsudation des racines (rhizosphère), des excréments de micro-organismes du sol et de leurs corps en décomposition ainsi que des pluviollessivats qui contiennent des composés organiques solubles (Ellis et Mellor, 1995).

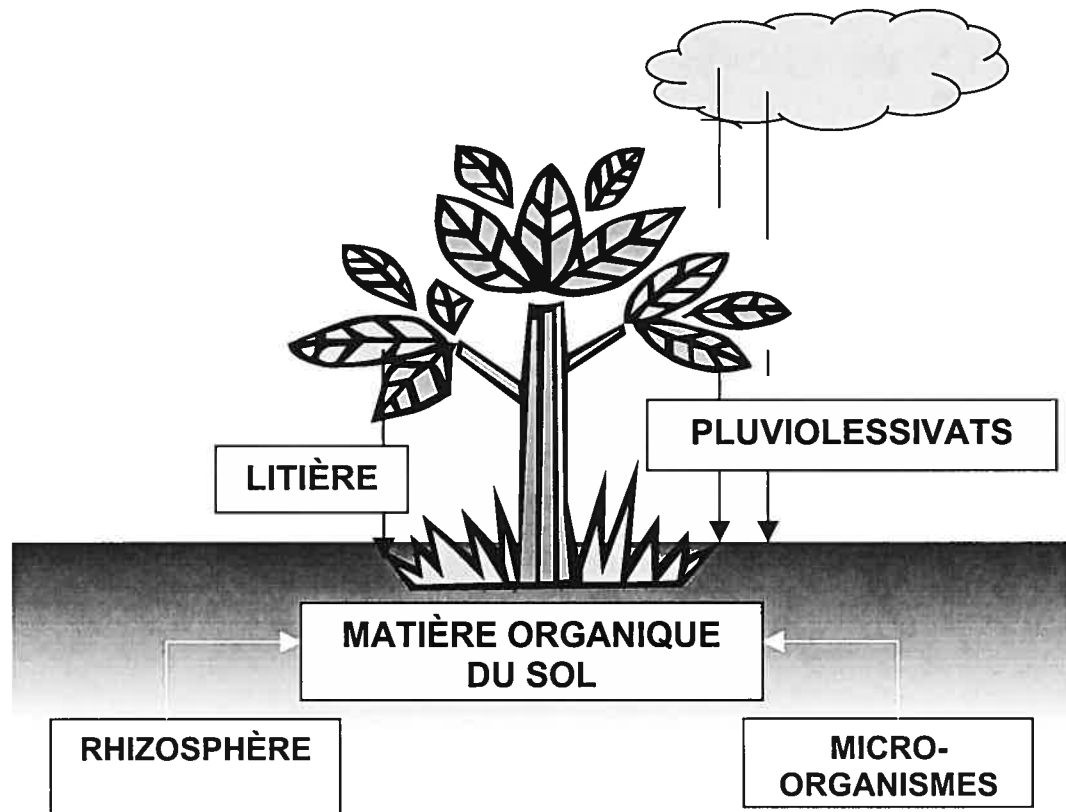


Figure 12 Principales sources de matière organique dans le sol.

2.3.2 LA COMPOSITION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DU SOL

La matière organique du sol est composée de substances non-humiques ainsi que de substances humiques (figure 13). Les substances non-humiques incluent des carbohydrates, des protéines, des peptides, des acides aminés, des graisses ainsi qu'une très grande variété d'acides de faible masse moléculaire soluble et facilement biodégradables (Sparks, 1995). Ceux-ci représentent, au maximum, 10% de la matière organique dissoute totale du sol (Tan, 1986) (figure 14).

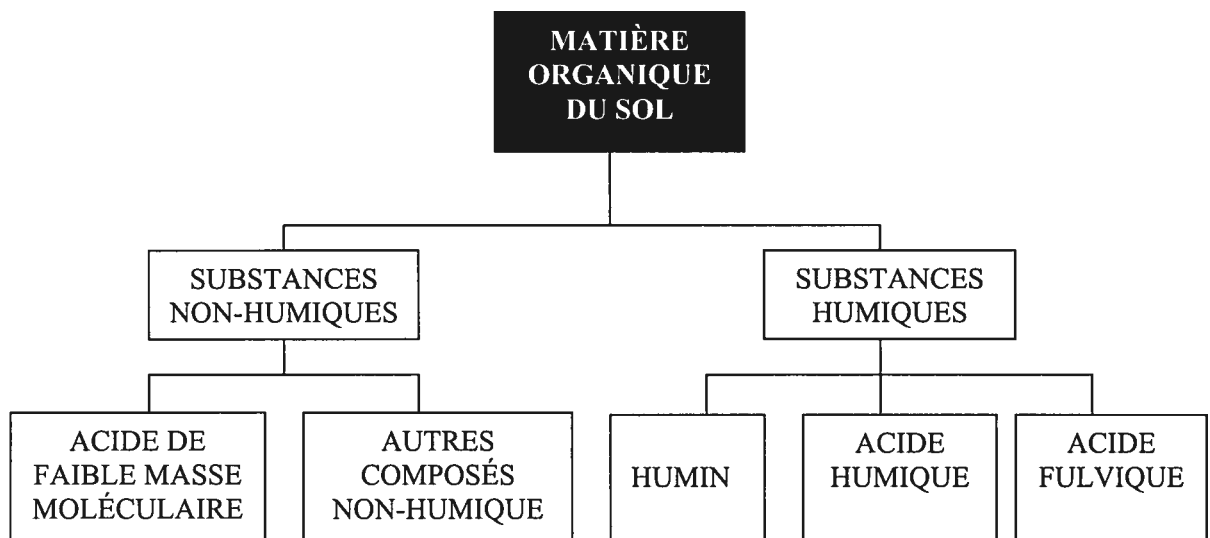


Figure 13 Composition de la matière organique du sol (Stevenson, 1982).

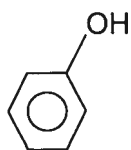
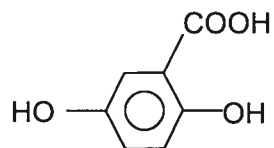
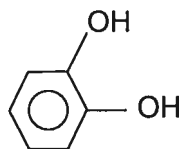
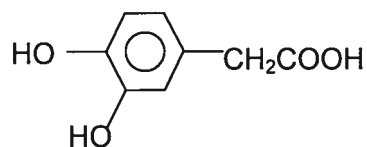
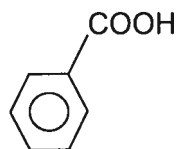
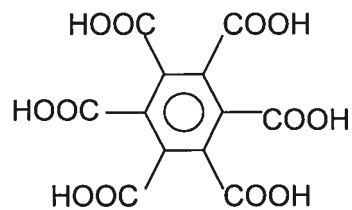
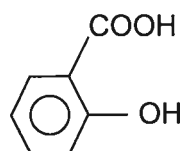
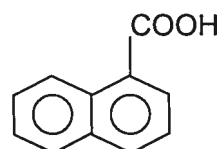
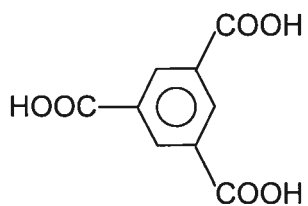
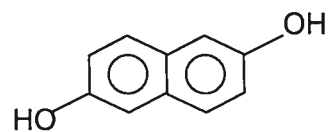
**Phénol****Acide 2,5 dihydroxy-benzoïque****Cathécol****Acide 2,5 dihydroxy-phénylacétique****Acide benzoïque****Acide mellitique****Acide salicylique****Acide naphtoïque****Acide trimésique****Acide 2,7 dihydroxy-naphtalène**

Figure 14 Structure chimique de divers acides organiques de faible masse moléculaire (Evanko et Dzombak, 1998).

En outre, les substances humiques peuvent être définies, comme « une catégorie de substances organiques naturelles biogéniques généralement caractérisées par une coloration jaune à noire et par une haute masse moléculaire » (Sparks, 1995). Elles constituent un mélange incomparablement complexe de macromolécules polyanioniques (figure 15) (Pignatello, 2000) fractionnées, sur la base de leur solubilité, en des acides humiques et fulviques ainsi qu'en humin (figure 13). Les acides humiques sont solubles dans les solutions acides alors que les acides fulviques sont solubles dans tous les types de milieux. L'humin est, quant à elle, toujours insoluble (Stevenson, 1982). Les acides humiques et fulviques peuvent représenter près de 70% de la matière organique dissoute totale du sol (Tan, 1986).

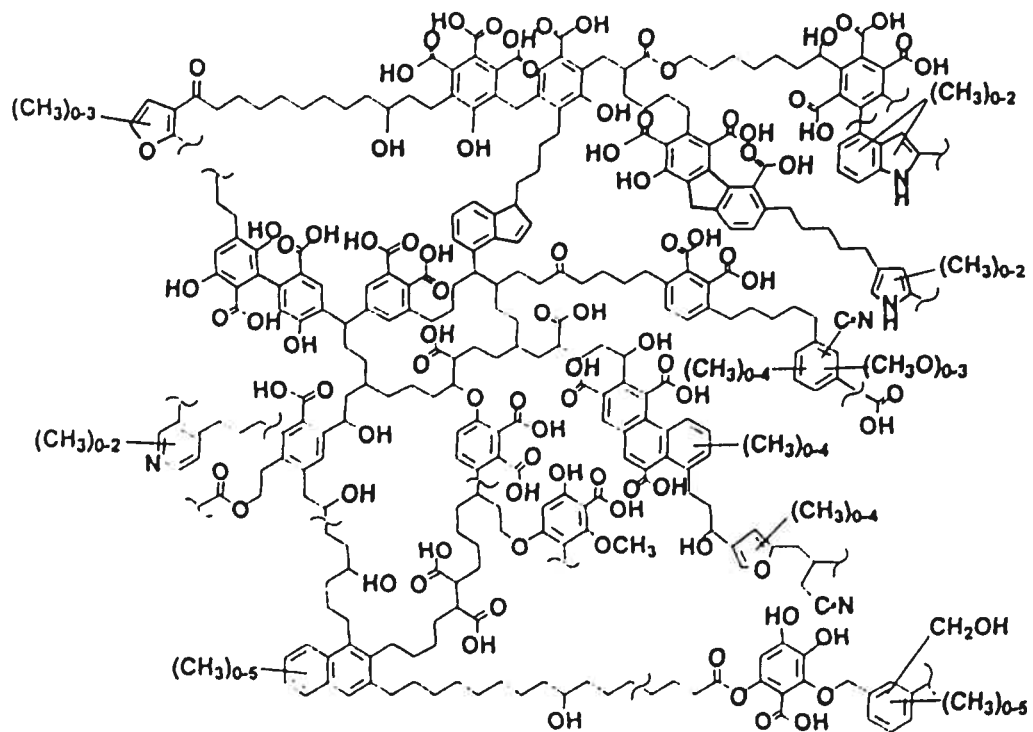


Figure 15 Exemple théorique de la structure d'un acide humique (Sparks, 1995)

2.3.3 LES PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

À l'état solide, la matière organique possède une grande capacité de rétention vis-à-vis les métaux traces dans le sol (Stevenson, 1982; Sparks, 1995; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). En effet, la matière organique du sol possède une surface spécifique élevée (800-900 m²g⁻¹) et une très forte capacité d'échange cationique (150 à 300 cmol_(c) kg⁻¹) lui conférant, ainsi, un grand pouvoir d'adsorption des métaux traces (Sparks, 1995). Selon Esser *et al.* (1991), la présence de matière organique dans le sol est essentielle à la rétention des éléments traces à la surface du sol.

Par ailleurs, une fois dissoute, les composantes solubles de la matière organique possèdent, également, la capacité de migrer à travers le sol et d'influencer, en tant qu'agent liant, la mobilité des métaux traces dans le sol par le processus de complexation organo-métallique (Stevenson 1982; Schnitzer, 1986; Tan, 1986). En fait, tant les acides de haute masse moléculaire que ceux de faible masse moléculaire peuvent se lier aux métaux traces solubles et ainsi influencer leur sorption sur le sol (Schnitzer, 1986; Vaughan *et al.*, 1993; Naidu et Harter, 1995; Naidu et Harter, 1998).

La complexation entre les métaux traces et la matière organique du sol se fait grâce aux groupes fonctionnels situés en périphérie de la structure chimique des composés organiques dissous (figure 16). C'est la dissociation des groupes fonctionnels, par un processus de déprotonation (c'est-à-dire la perte d'un ion H⁺), qui permet à la structure ionisée d'exposer un site chargé négativement capable de se lier à un cation en solution (Bolan *et al.*, 1999). Selon Fox (1995) et Sparks (1995), les groupes carboxyliques et phénoliques de la matière organique sont les deux groupes majeurs dans la complexation organique des cations parce qu'ils sont les plus grandes sources de charges négatives à l'intérieur de la structure de la matière organique. Les groupes carboxyliques et phénoliques sont ionisés à pH > 3 et pH > 9, respectivement (Bolan *et al.*, 1999).

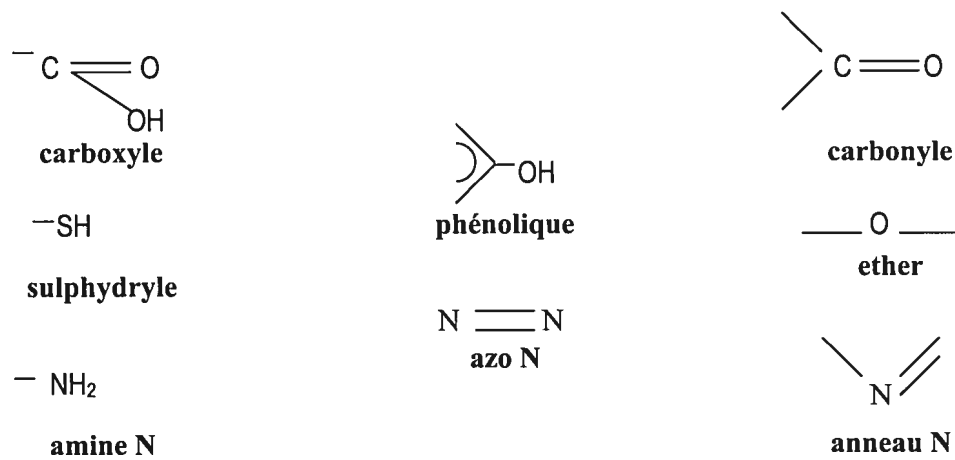


Figure 16 *Groupes fonctionnels de la matière organique dissoute ayant le potentiel de fixer des cations en solution (Vaughan et al., 1993).*

Par ailleurs, les caractéristiques chimiques des différents composés de la matière organique dissoute du sol sont très hétérogènes. Cette hétérogénéité se manifeste, non seulement, entre les substances humiques et non-humiques, mais également entre les composés retrouvés à l'intérieur d'une même fraction. Pour ce qui est des substances humiques, Schnitzer (1986) rapporte que chaque extrait d'acide humique est unique. En fait, il semble que les substances humifiées ne possèdent pas de structure définitive, mais seraient plutôt des structures ouvertes en constante formation et modification (Bollag *et al.*, 1998). D'autre part, bien que la chimie des acides de faible masse moléculaire soit moins complexe que celle des acides humiques (figure 14), leur composition ainsi que leur structure chimique sont propres à chacun d'entre eux.

L'hétérogénéité chimique des multiples composantes de la matière organique dissoute conditionne ainsi leur réactivité vis-à-vis les surfaces sorbantes. Par exemple, Evanko et Dzombak (1998) ont non seulement démontré que les groupes carboxyliques et phénoliques dans la structure

de composés organiques de faible masse moléculaire sont responsables de la sorption de ces acides sur la goéthite, mais également, que cet effet dépend de la position (para, méta ou ortho) dans laquelle le groupe fonctionnel est présent dans la structure du composé. Dans une étude sur la relation entre les caractéristiques de la structure chimique de divers types de substances organiques dissoutes et le taux de sorption de celles-ci sur la kaolinite, Balcke *et al.* (2002) ont observé que les composés humiques dissous présentant une plus grande aromaticité ainsi qu'une plus grande polarité possédaient une meilleure affinité pour la surface du minéral étudié. De plus, l'hétérogénéité des caractéristiques chimiques des substances organiques dissoutes peut également conditionner leurs effets sur la sorption des métaux traces dans le sol. Par exemple, dans leur étude respective de l'influence de la matière organique dissoute sur la sorption de Cd auprès de la smectite, Campbell *et al.* (1987) et Levy et Francis (1976) ont obtenu des résultats opposés pour l'acide humique dont la composition chimique se modifie de façon continue. Ali et Dzombak (1996) rapportent, quant à eux, que les complexes organo-métalliques peuvent être fortement, faiblement ou non-sorbés à la surface des particules de sol selon, non seulement le pH, mais aussi la configuration physique du complexe.

Bref, bien que la matière organique, à l'état solide, ait une forte capacité de retenir les métaux traces dans le sol, une fois solubilisée, les composés organiques dissous peuvent également contribuer aux processus de transport des métaux traces à travers le sol. Toutefois, compte tenu de la multitude de réactions qu'engendre la variabilité des caractéristiques chimiques des différents composés organiques dissous, il devient difficile de bien cerner l'effet que peut avoir la matière organique dissoute naturelle sur la sorption des métaux traces dans le sol. Il importe donc d'aborder cette problématique en adoptant une approche qui aille au-delà de l'étude isolée de chaque composé organique dissous. En effet, il devient nécessaire d'utiliser une méthode de caractérisation simplifiée qui intègre une vue d'ensemble des composés de la matière organique dissoute présents en milieu naturel. Cela devrait nous permettre de mieux représenter la réactivité de la matière organique dissoute naturelle vis-à-vis les métaux et, ainsi, de mieux comprendre son effet sur les mécanismes de rétention et de la mobilité des métaux trace dans les sols.

2.4 LA CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE DU SOL

La matière organique du sol peut être caractérisée de plusieurs façons. Par exemple, une analyse élémentaire et/ou des groupes fonctionnels permet une caractérisation analytique de la matière organique et donne de l'information sur la distribution des éléments majeurs (C, H, N, S, O) et des groupes fonctionnels à l'intérieur d'extraits de matière organique (Schnitzer et Khan, 1978). Un recensement des composés par analyses spectrométriques permet également d'obtenir des informations sur le type de composés contenus à l'intérieur des substances organiques (Schnitzer et Khan, 1978). Cependant, ces caractérisations ne permettent pas, dans un contexte où l'on tente d'améliorer la connaissance des mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces dans le sol, de remédier à la difficulté de bien identifier et de bien comprendre la réactivité de la matière organique dissoute naturelle vis-à-vis les métaux.

2.4.1 LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE DE LEENHEER (1981)

Une méthode de caractérisation de la matière organique du sol par chromatographie en phase liquide élaborée par Leenheer (1981) permet d'aborder ce problème en regroupant les différents composés organiques dissous à l'intérieur de deux fractions. En effet, la matière organique dissoute du sol peut être caractérisée par une procédure de fractionnement basée sur les propriétés de surface de la structure organique à différentes valeurs de pH (Leenheer, 1981). Ce fractionnement permet de séparer la matière organique dissoute en des fractions hydrophiliques et hydrophobiques (figure 17). La division entre les deux fractions repose sur l'affinité qu'ont les composés organiques dissous, à pH 2, pour une résine non-ionique appelée XAD-8 (Leenheer, 1981). Le terme hydrophilique fait référence à des composés qui sont attirés par l'eau (ex. : sucre dans l'eau) alors que le terme hydrophobique fait, quant à lui, référence à des composés qui sont repoussés par l'eau (ex. : huile dans l'eau). Chacune des deux fractions se subdivise en des composés acides, basiques et neutres (figure 17) et englobe différents composés de la matière organique dissoute du sol (tableau III).

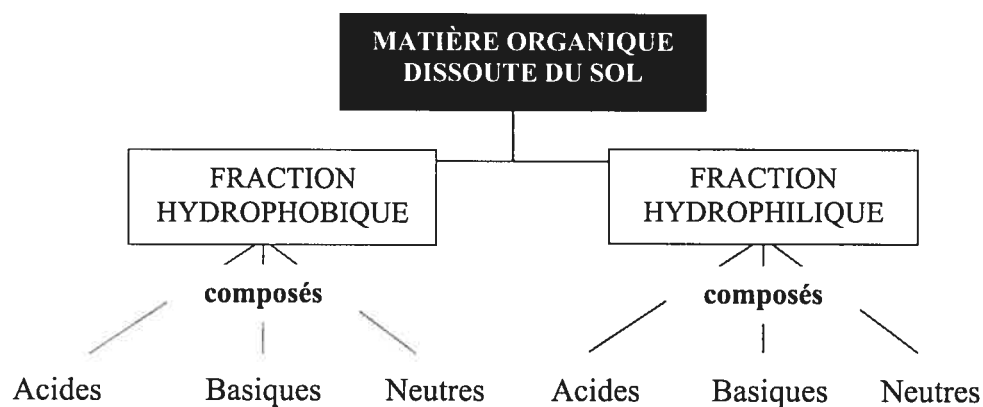


Figure 17 Fractionnement de la matière organique dissoute selon la méthode de Leenheer (1981).

Tableau III Substances généralement présentes dans les fractions hydrophiliques et hydrophobiques de la matière organique dissoute (Thurman et al., 1978; Leenheer, 1981; Thurman, 1985; David et al., 1989).

Fractions	Composés
Fraction hydrophobique	Acides fulvique et humique Acides aromatiques complexes Polyphénols Acides à longues chaînes (>5 atomes de C) Acides aminés et carbohydrates organiquement fixés
Fraction hydrophilique	Substances de plus petite taille comme : Acides de faible poids moléculaire Sucres Polysaccharides et acides aminés non organiquement fixés

La méthode de fractionnement de la matière organique dissoute de Leenheer (1981) origine principalement de l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour l'évaluation de la contribution des substances humiques aux processus physiques, biologiques et géochimiques qui régissent les systèmes d'eau naturels (Mantoura et Riley, 1975; Leenheer et Huffman, 1976; 1979). En effet, l'étude approfondie des substances humiques nécessitait, à l'époque, de les isoler efficacement de l'eau naturelle afin de pouvoir déterminer leurs propriétés chimiques fondamentales et de préciser, par le fait même, leur rôle environnemental. L'utilisation de la méthode par séparation chromatographique de Leenheer (1981) a permis une avancée scientifique qui offre la possibilité de caractériser chimiquement la matière organique dissoute présente dans le sol afin d'examiner son influence sur les processus chimiques du sol comme ceux qui gouvernent la rétention et de la mobilité des métaux traces.

2.4.2 LE RATIO DES FRACTIONS HYDROPHOBQUES ET HYDROPHILIQUES DANS LES SOLS

Les fractions hydrophiliques et hydrophobiques sont présentes dans les différents compartiments du sol en des proportions variées (David *et al.*, 1989; Moore et Matos, 1999). Plusieurs chercheurs associent cette variation au fait que la fraction hydrophobique est préférentiellement sorbée par les minéraux et les sols (Davis et Gloor, 1981; Jardine *et al.*, 1989; Cosovic et Vojvodic, 1989; Vance et David, 1991; McKnight *et al.*, 1992; Easthouse *et al.*, 1992; Gu *et al.*, 1995; Kaiser *et al.*, 1996; 1997; Kaiser et Zech, 1997; 1998; Meier *et al.*, 1999). Ainsi, à mesure que la matière organique dissoute migre à travers le sol, la plus grande sorption de la fraction hydrophobique modifie le rapport hydrophobique/hydrophilique des composés organiques dissous qui s'y trouvent (figure 18).

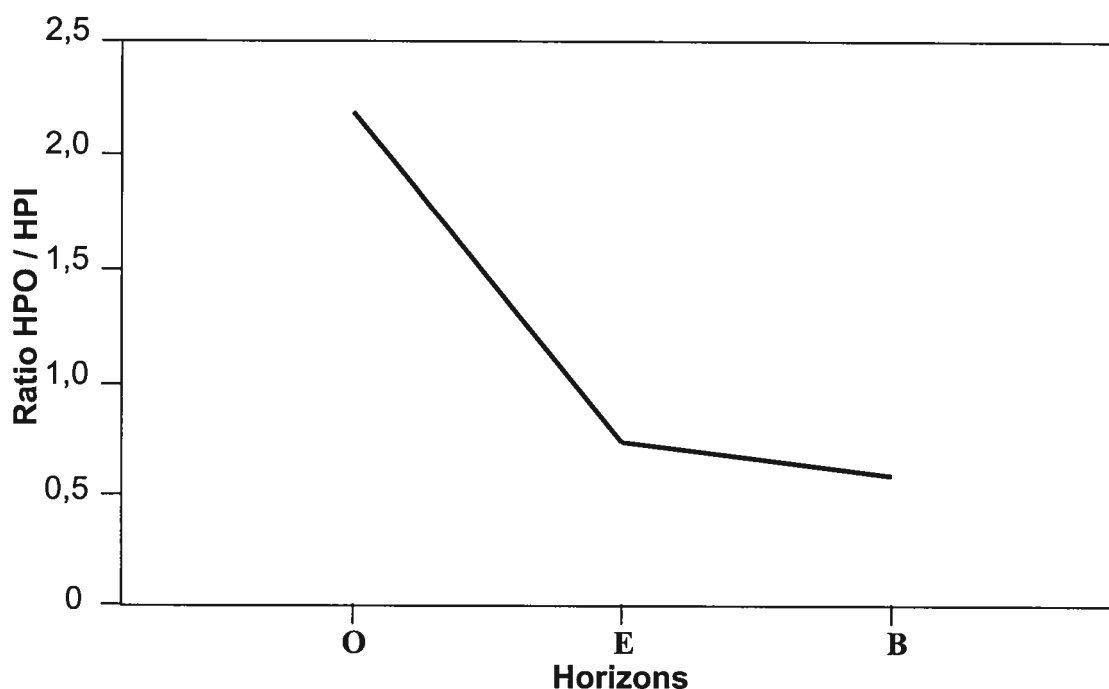


Figure 18 Ratio des fractions hydrophobique/hydrophilique de la matière organique dissoute pour divers horizons d'un profil de Podzol (Adapté de Easthouse et al., 1992).

L'effet respectif que possèdent les fractions hydrophobiques et hydrophiliques de la matière organique dissoute sur le comportement de sorption des métaux traces dans le sol a reçu très peu d'attention de la part des chercheurs. Il devient ainsi pertinent de s'interroger sur l'influence précise qu'exerce le ratio HPO/HPI de la matière organique dissoute sur le comportement des métaux dans le sol afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces. Cette caractérisation de la matière organique dissoute par le ratio HPO/HPI permettra 1) d'étudier des extraits de matière organique dissoute qui sont représentatifs du milieu naturel, 2) de refléter, par le fait même, la réactivité de la matière organique dissoute dans les sols et 3) de simplifier l'approche analytique à l'égard de l'étude de l'influence de la matière organique sur les mécanismes de rétention et de la mobilité des métaux traces dans les sols.

2.5 *PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIF DE LA RECHERCHE*

La matière organique du sol joue un rôle environnemental crucial à l'égard du comportement des métaux traces dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Comme nous l'avons vu dans la littérature, plusieurs travaux ont été effectués sur l'effet qu'ont différents acides de faibles masse moléculaire ainsi que les substances humiques sur la sorption des métaux traces dans les sols. Toutefois, il demeure impossible de tirer des conclusions définitives concernant l'influence précise qu'exerce la matière organique sur la rétention des métaux traces dans le sol en raison de l'hétérogénéité de la composition chimique de chaque extrait de matière organique dissoute, elle-même conditionnant l'effet distinct qu'exerce chaque type d'acide organique sur la sorption des métaux traces aux particules de sol.

Par ailleurs, la matière organique dissoute du sol peut être fractionnée opérationnellement en des composés hydrophiliques et hydrophobiques dont la proportion varie depuis les horizons organiques de surface, jusqu'aux horizons minéraux profonds du sol. Seulement, la littérature existante ne permet pas de connaître l'influence du ratio de ces deux fractions sur les mécanismes de rétention et de mobilité des métaux traces dans le sol. Pourtant, la caractérisation de la matière organique dissoute du sol réalisée par la méthode de séparation chromatographique de Leenheer (1981) permet d'obtenir un ratio de fractions qui est représentatif de l'ensemble de la matière organique dissoute du sol. Ceci permet d'étudier, d'une façon relativement fidèle aux conditions du milieu naturel, la réactivité de la matière organique dissoute vis-à-vis des métaux traces. Dans ce contexte, l'objectif global de cette recherche est de connaître l'influence de la proportion des fractions hydrophobiques et hydrophiliques (ratio HPO/HPI) de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces dans le sol.

2.6 HYPOTHÈSE DE LA RECHERCHE

Comme l'effet de la proportion des fractions HPO et HPI de la matière organique dissoute sur le comportement de sorption des métaux traces dans le sol a fait l'objet de très peu de publications, il demeure délicat de formuler une hypothèse de recherche basée sur les avancées et les lacunes de travaux antérieurs. Néanmoins, puisqu'il a été établi que la fraction hydrophobique est davantage sorbée dans le sol (Davis et Gloor, 1981; Jardine *et al.*, 1989; Cosovic et Vojvodic, 1989; Vance et David, 1991; McKnight *et al.*, 1992; Easthouse *et al.*, 1992; Gu *et al.*, 1995; Kaiser *et al.*, 1996; 1997; Kaiser et Zech, 1997; 1998; Meier *et al.*, 1999) et que les métaux peuvent être complexés à la matière organique dissoute, nous testerons l'hypothèse suivante : la matière organique dissoute du sol qui possède un haut ratio HPO/HPI est susceptible d'augmenter la sorption des métaux traces dans le sol.

3 - APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

La compréhension de l'influence du ratio des fractions hydrophobiques et hydrophiliques de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces dans le sol nécessite un dispositif expérimental qui implique, d'une part, l'acquisition d'une variété d'échantillon de matière organique dissoute possédant des ratios HPO/HPI différents et, d'autre part, des expériences de sorption de métaux traces en présence et en l'absence de ces substances organiques. C'est pourquoi la méthodologie se divise en deux étapes, soit, premièrement, la caractérisation de la matière organique dissoute du sol et, deuxièmement, des expériences de sorption de métaux traces sur un échantillon de sol.

3.1 LES SOLS ÉTUDIÉS

Les travaux se sont déroulés en laboratoire et ont nécessité un échantillonnage à différents sites (figure 19). Le choix de ces sites s'est effectué en fonction de la possibilité qu'ils offraient de récolter des échantillons de matière organique possédant une variété de ratio HPO/HPI. Un échantillon de sol minéral ne possédant que très peu de matière organique ainsi qu'un haut contenu en oxyde a également été recueilli. Ce choix avait pour but d'assurer un potentiel de sorption des métaux sur les oxydes et aussi d'éviter l'effet confondant de la matière organique associée à l'échantillon de sol lors des expériences de sorption des métaux.

3.1.1 LES ÉCHANTILLONS DÉDIÉS À L'EXTRACTION DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

Afin d'extraire de la matière organique dissoute possédant différents ratios HPO/HPI, nous avons recueilli des échantillons de sols à deux sites distincts (tableau 4). Les échantillons du bassin versant de l'Hermine proviennent d'un Podzol humo-ferrique localisé à Saint-Hippolyte dans les Basses Laurentides. La roche en place est composée d'anorthosite et est recouverte d'un matériel formé d'un till mince ayant une épaisseur moyenne d'un mètre. Le couvert végétal du bassin est mixte et âgé d'environ 80 ans : érable à sucre (*Acer saccharum*), sapin baumier (*Abies balsamea*), érable rouge (*Acer rubrum*) et peuplier à grandes dents (*Populus grandidentata*). L'autre échantillon provient d'une tourbière ombrotrophique de 2.15 km² et d'une profondeur moyenne de quatre mètres

localisée à Mirabel, dans les Basses Terres du Saint-Laurent. La tourbière repose sur une plaine de dépôt argileux marin en dessous duquel un till glaciaire recouvre un lit rocheux dolomitique. La végétation du site est dominée par une communauté arbustive composée de *Sphagnum* spp. et d'*ericaceae*.

La collecte de matière organique s'est réalisée en échantillonnant des horizons organiques à diverses profondeurs dans le sol (tableau 4). Des échantillons d'horizons organiques (horizons L, F et H) ont ainsi été prélevés à Saint-Hippolyte et des échantillons de tourbière (horizons O) ont été collectés à Mirabel.

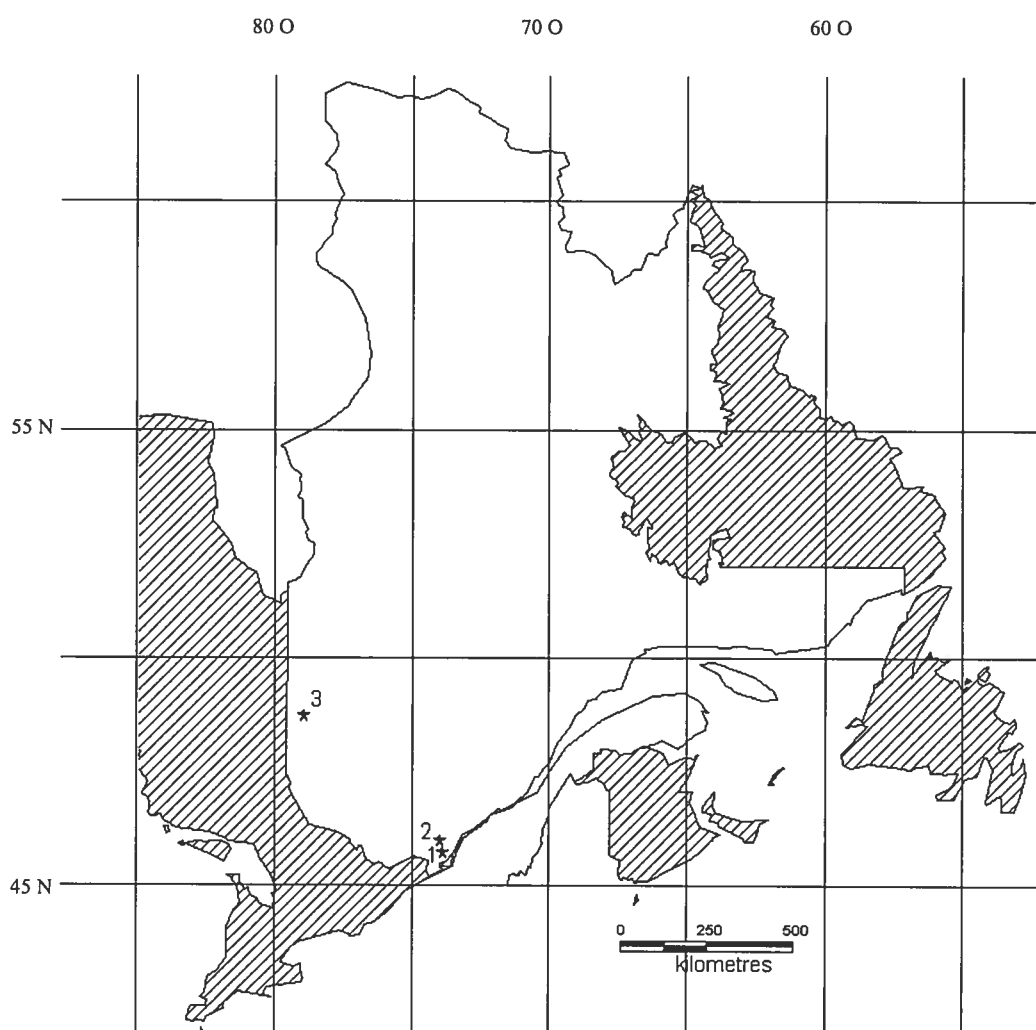


Figure 19 Localisation des sites d'échantillonnage. 1. Mirabel 2. Saint-Hippolyte 3. Rouyn-Noranda

Afin de mesurer l'effet du ratio des fractions hydrophobiques et hydrophiliques de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces, il est essentiel de préserver l'intégrité de la proportion de ces deux fractions lors des manipulations préparatoires et au cours des expériences de sorption. Pour ce faire, plusieurs précautions ont été prises. Par exemple, les différents échantillons de matière organique ont été conservés à 4°C dans le noir afin de réduire l'activité microbienne à l'intérieur des échantillons (Ross et Bartlett, 1990). Les autres dispositions prises afin d'éviter de modifier le fractionnement des échantillons de matière organique dissoute seront indiquées à chaque étape de la méthodologie.

3.1.2 L'ÉCHANTILLON DÉDIÉ AUX EXPÉRIENCES DE SORPTION DE MÉTAUX

Le sol utilisé pour les expériences de sorption de métaux est un échantillon d'horizon B_f de texture loam sableux qui provient d'un Podzol humo-ferrique orthique de Rouyn-Noranda, sur le Bouclier canadien (tableau IV). Le site, situé sur un versant ouest, repose sur un dépôt de till et est caractérisé par un couvert végétal mixte : épinette blanche (*Picea glauca*), pin blanc (*Pinus strobus*), bouleau blanc (*Betula papyrifera*) et peuplier faux-tremble (*Populus tremuloïdes*). Ce site a été choisi dans le cadre d'un programme de recherche (TSRI - Toxic substances research initiative) sur la mobilité des métaux traces dans les sols forestiers contaminés de la région de Rouyn-Noranda. Ce programme est mené par les Universités Guelph, McGill et de Montréal et est financé par Santé Canada et Environnement Canada.

Tableau IV Provenance des échantillons de sol recueillis. Les échantillons provenant d'horizons organiques sont utilisés pour l'extraction de la matière organique dissoute alors que l'échantillon provenant de l'horizon B_f est utilisé pour les expériences de sorption de métaux.

Type d'horizon	Saint-Hippolyte	Rouyn-Noranda	Mirabel
L	✓		
F/H	✓		
O			✓
B _f		✓	

3.2 CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

3.2.1 CARACTÉRISATION DU SOL MINÉRAL

Une caractérisation physico-chimique du sol minéral a été effectuée. Le sol a d'abord été séché, broyé et tamisé afin de ne conserver que la fraction < 2mm. Le pH du sol fut mesuré dans l'eau (H₂O) en utilisant un ratio sol : eau de 1 : 2. Le contenu en carbone organique fut évalué en fonction de la quantité de matière organique oxydée par K₂Cr₂O₇ (1,0 M) (Sheldrick, 1984). La capacité d'échange cationique (CEC) a été déterminée par la sommation des cations échangeables suite à la réaction de 5 g de sol avec 30 ml de BaCl₂ (0,01M) (Hendershot et Duquette, 1986). Le contenu en Fe, Al et Mn extraits à l'oxalate d'ammonium a été déterminé par la méthode de Sheldrick (1984). Cette méthode permet de mesurer le contenu en Fe, Al et Mn sous la forme inorganique amorphe et complexée avec la matière organique. La distribution granulométrique de particules de sol < 2 mm a été déterminée par hydrométrie en présence de 5 g L⁻¹ de métaphosphate de sodium (Gee et Baudder, 1986). Finalement, la minéralogie des argiles a été caractérisée par la procédure de Dixon et Weed (1980). Les échantillons furent préalablement traités à l'hypochlorite de sodium et au citrate-bicarbonate afin d'éliminer les enrobements de matière organique et les sesquioxydes de Fe et Al, respectivement. Puis, l'identification des minéraux fut réalisée par diffraction des rayons-X suite au dépôt de 40 mg d'argile, préalablement saturé au K ou au Mg, sur une lame mince (Klute, 1986).

3.2.2 CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE

A) *Extraction de la matière organique dissoute*

Les échantillons de matière organique provenant des horizons L et F/H ainsi que ceux provenant de la tourbière sont à l'état solide et contiennent des substances organiques solubles et insolubles. L'extraction d'une portion de la fraction soluble de ces échantillons est donc nécessaire afin d'obtenir une solution contenant les composés organiques dissous correspondant aux agents

liants organiques libérés naturellement dans le sol. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Moore et Matos (1999). Nous avons donc ajouté de l'eau ultra-pure aux échantillons de sols selon un ratio sol/eau de 1 : 10 pour l'horizon L et de 1 : 8 pour les horizons F/H et O. Tous les échantillons de matière organique ont baigné dans l'eau pendant une période de 24 heures dans le noir. Par la suite, les solutions de matière organique dissoute ont été récupérées et filtrées à l'aide d'un filtre polysulfone de $0,45\mu\text{m}$ (Gelman Supor-450, Gelman Science, Ann Arbor, MI) sous aspiration. Ce type de filtre permet de conserver l'intégrité de la proportion des fractions hydrophobiques et hydrophiliques des solutions de matière organique dissoute (Norrman, 1993). Il est à noter que les solutions filtrées ont également été conservées à 4°C dans le noir afin d'éviter la transformation de leur composition chimique (Ross et Bartlett, 1990).

B) Le choix des solutions et l'ajustement des propriétés

Afin de mesurer uniquement l'effet du ratio des fractions hydrophobiques et hydrophiliques sur la sorption des métaux traces dans le sol, il importe d'isoler les facteurs qui risquent d'influencer, comme nous l'avons observé dans la deuxième section, les conditions dans lesquelles s'opèrent les réactions de sorption. Comme le pH est le facteur le plus influent dans la sorption des métaux traces dans le sol (Mora et Barrow, 1996; Naidu *et al.*, 1994; 1997), nous avons jumelé les solutions de ratios HPO/HPI différents mais qui possèdent des $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ comparables (différence maximale de pH : 0,17) (tableau V).

Par ailleurs, afin d'éviter l'effet de la force ionique sur la sorption des métaux traces aux particules sorbantes, la force ionique des solutions de matière organique dissoute sélectionnées a été ajustée. Ainsi, pour chaque solution de matière organique dissoute, nous avons ajouté du NaNO_3 à une concentration de $0,01\text{ M}$. Le NaNO_3 est un électrolyte très utilisé (Harter et Naidu, 2001) qui est formé par un cation de faible valence et qui a, par conséquent, un effet minime sur la sorption subséquente des métaux traces aux particules de sol.

Tableau V Solutions de matière organique dissoute retenues pour les procédures de fractionnement

Solutions	Horizons sources	pH
L1	L	4.95
L2	L	4.91
FH	FH	4.85
Tourbe	tourbière	4.78

C) Le fractionnement hydrophobique / hydrophilique

Dans cette étude, le terme hydrophobique est relatif à la sorption d'un composé organique dissous par une résine en ester acrylique non-ionique XAD-8 à pH 2 (Malcolm, 1993). À ce pH, les composés organiques dissous sont indissociés et agissent comme des espèces neutres en solution. Les composés qui sont sorbés sur la résine XAD-8 sont considérés comme étant hydrophobiques alors que les composés qui ne sont pas sorbés sur elle sont considérés comme étant hydrophiliques. Ainsi, nous avons utilisé la méthode de Leenheer (1981) et avons fait circuler les quatre solutions de matière organique dissoute acidifiées à travers une colonne remplie de résine XAD-8 en pompant la solution à une vitesse de 25 ml min⁻¹ à l'aide d'une pompe péristaltique à canaux simple de marque Cole Parmer (Leenheer, 1981; Richmond et Bourbonnière, 1987) (figure 21). L'acidification des solutions s'est faite en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à l'atteinte d'un pH de 2 (Richmond et Bourbonnière, 1987). Ce n'est qu'après une période d'équilibration non-réfrigérée de 24 heures que les solutions ont suivi la procédure de séparation (Richmond et Bourbonnière, 1987).

La quantité de matière organique dissoute dans les solutions a été mesurée avec un analyseur de carbone organique TOC-5050 de marque Shimadzu qui donne une mesure de la concentration de carbone dissous total qui correspond, au pH de ces solutions (tableau 5), au carbone organique dissous (COD). Comme les composés hydrophiliques ne sont pas retenus par la résine, le calcul de la fraction hydrophilique s'est effectué en mesurant la quantité de carbone dissous dans la solution une fois qu'elle a percolé à travers la résine (C_F) (figure 20). Nous avons

quantifié la fraction hydrophobique en faisant la différence entre la concentration initiale de carbone dissous et la concentration finale correspondant à la fraction hydrophilique ($C_I - C_F$) (figure 20).

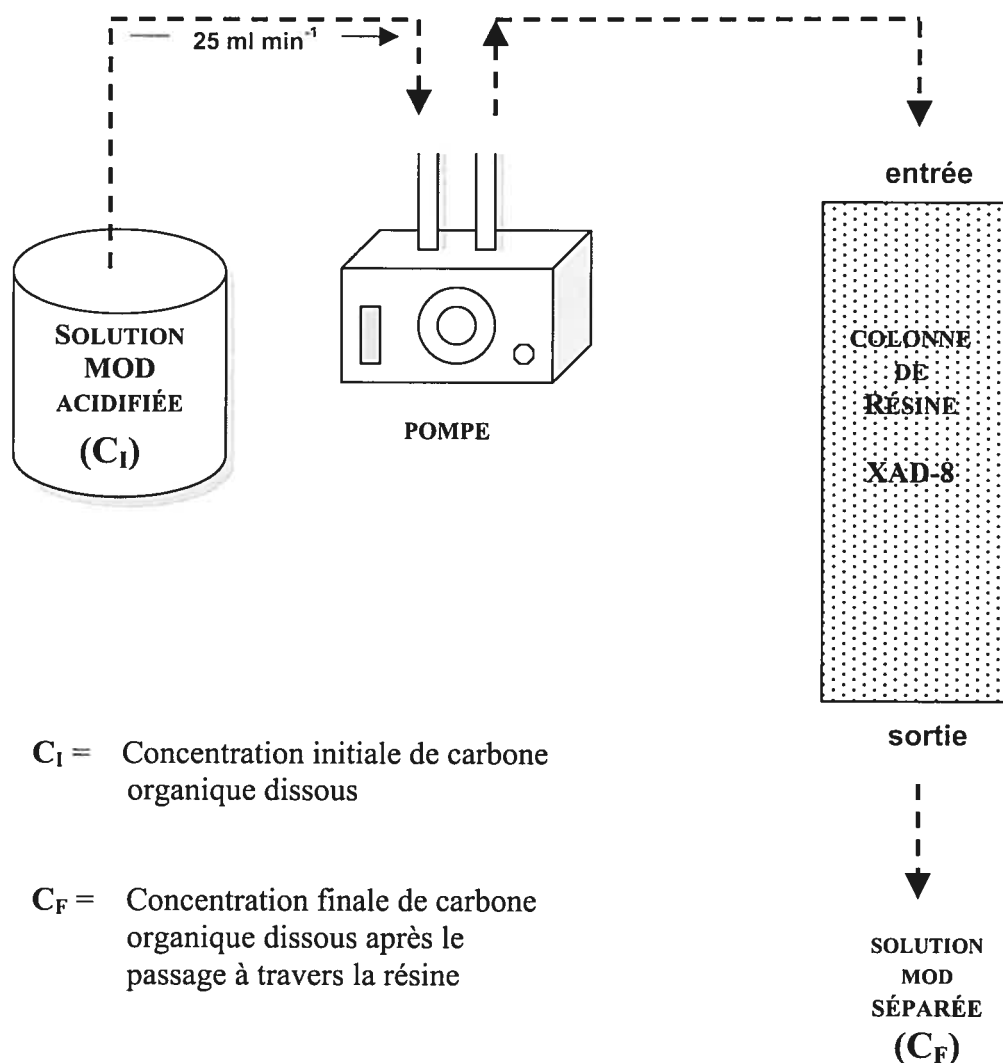


Figure 20 Représentation schématique de la procédure de fractionnement des échantillons de matière organique dissoute.

3.3 LES EXPÉRIENCES DE SORPTION

3.3.1 LES MÉTAUX ÉTUDIÉS

Tous les métaux ne possèdent pas le même comportement dans le sol, notamment vis-à-vis la matière organique. C'est pourquoi il importe de considérer cette réalité dans le choix des métaux étudiés. Nous avons choisi Cd, Cu et Pb puisque ces métaux traces ne sont pas sorbés avec la même intensité dans le sol : $Pb > Cu > Cd$ (Elliott *et al.*, 1986; Alloway 1990; Kabata-Pendias et Pendias, 2001; Gomes *et al.*, 2001). Aussi, ces trois métaux ne possèdent pas la même affinité pour la matière organique du sol. À cet égard, leur affinité suit la séquence suivante : $Pb = Cu > Cd$ (Alloway, 1990; Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Keller et Védy, 1994; Keller et Domergue, 1996). Cette sélection permet donc de couvrir une étendue de comportement de la part des métaux vis-à-vis du sol et de la matière organique.

3.3.2 LES EXPÉRIENCES DE SORPTION DES MÉTAUX ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

L'approche méthodologique utilisée pour les expériences de sorption des métaux se divise en trois étapes distinctes (figure 21). Elle consiste, dans un premier temps, en une expérience de sorption des métaux sur l'échantillon de sol afin de mesurer l'affinité des métaux étudiés pour l'horizon de sol. La seconde étape consiste en une expérience de sorption des métaux en présence, cette fois, de matière organique dissoute, afin d'examiner son influence sur la sorption des métaux traces sur le sol. Enfin, dans le but d'examiner l'affinité de la matière organique dissoute pour l'horizon de sol et de tenter d'expliquer son effet sur la sorption des métaux traces, une troisième expérience de sorption de la matière organique dissoute sur l'horizon de sol est réalisée en l'absence de métaux traces.

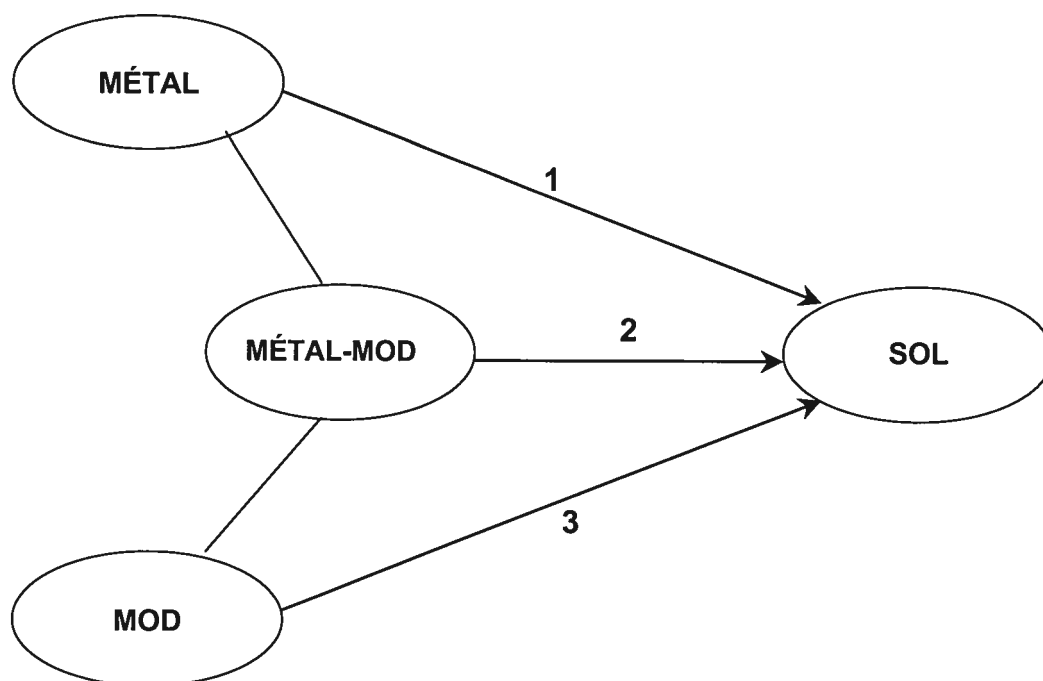


Figure 21 Approche méthodologique des expériences de sorption. 1. Sorption des métaux sur l'horizon de sol 2. Sorption des métaux sur l'horizon de sol en présence de MOD 3. Sorption de MOD sur l'horizon de sol.

Pour réaliser les expériences de sorption, nous avons préparé des solutions mères contenant 0,5, 5 et 1000 mg L⁻¹ de chacun des trois métaux sous la forme Me(NO₃)₂. C'est à partir de ces solutions mères que nous avons générées d'autres solutions de 100 ml avec lesquelles le sol est mis en contact. Les solutions générées possèdent une force ionique de 0,01 M (NaNO₃) et sont ajustées de manière à contenir la concentration voulue de métaux et de carbone organique dissous. Les concentrations de métaux utilisées (tableau VI) sont basées sur celles présentes en solution dans l'horizon B du sol situé au site d'échantillonnage de Rouyn-Noranda, soit 10⁻⁹ mole L⁻¹ pour Cd, 10⁻⁸ mole L⁻¹ pour Cu et 10⁻⁸ mole L⁻¹ pour Pb. Le choix des concentrations de carbone organique dissous contenues dans les solutions générées est, quant à lui, basé sur la fourchette de concentrations de COD généralement mesurées sous l'horizon organique du sol du bassin de l'Hermine, soit entre 10 et 30 mg L⁻¹. Toutefois, la plus faible concentration de COD de la solution tourbe (12 mg L⁻¹ de COD) a limité le spectre des concentrations utilisables (tableau VII).

Par ailleurs, il est à noter que des expériences préliminaires ont montré que ni l'ajout de NaNO_3 aux solutions de matière organique dissoute, ni leur dilution dans l'eau afin d'obtenir les concentrations de COD voulues, n'affectent le fractionnement HPO/HPI des solutions de matière organique dissoute utilisées.

Tableau VI Concentrations de métaux utilisées pour les expériences de sorption de métaux (en présence et en l'absence de matière organique dissoute) sur l'horizon de sol B_i .

Concentrations	Cd	MÉTAUX	
		Cu Mole L ⁻¹	Pb
1	$8,9 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-9}$
2	$1,8 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-9}$	$9,0 \times 10^{-9}$
3	$4,4 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$
4	$8,9 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$
5	$1,0 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-8}$

Tableau VII Concentrations de COD utilisées pour chaque solution de matière organique dissoute lors des expériences de sorption des métaux sur l'horizon de sol.

SOLUTIONS DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUTE UTILISÉES (mg L ⁻¹ de COD)			
L1, L2 et FH		Tourbe	
Avec métaux	Sans métaux	Avec métaux	Sans métaux
0	0	0	0
10	2	10	2
30	4		4
	10		6
	15		10
	30		

Pour l'expérience de sorption des métaux sur le sol sans matière organique dissoute, nous avons versé 30 ml de chacune des solutions générées (tableau 6) dans des tubes à centrifuger de 50 ml. Par la suite, nous avons ajouté 1 g de sol et nous avons brassé les tubes à 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) pendant une période de 24 heures. Il a préalablement été établi, par des expériences préliminaires, que l'équilibre des réactions de sorption était atteint après cette période, et ce, tant pour les métaux que pour la matière organique dissoute. Les tubes ont ensuite été centrifugés pendant 10 minutes à 2300 tours (500 *g*) et filtrés à travers un filtre polysulfone de 0,45 μm (Gelman Supor-450, Gelman Science, Ann Arbor, MI). Cette série d'opération a été répliquée deux fois pour chacune des solutions générées de manière à assurer la précision des résultats obtenus. Aussi, nous avons exécuté cette même série d'opérations sans ajouter de sol aux solutions afin de vérifier l'effet des manipulations sur la concentration de COD et de métaux en solution.

En ce qui a trait à l'expérience de sorption des métaux sur l'horizon de sol en présence de matière organique dissoute, nous avons exécuté la même série d'opérations que lors des expériences de sorption de métaux sans matière organique et avons ajouté, en plus, la matière organique dissoute aux solutions contenant les métaux. Toutefois, avant d'ajouter 1 g de sol aux solutions métal-MOD générées, les tubes ont été brassés pendant une période de 4 heures afin de s'assurer de l'équilibre des réactions entre les métaux et la matière organique dissoute (Liu *et al.*, 2001).

Finalement, pour l'expérience de sorption de matière organique dissoute seule sur le sol, nous avons généré des solutions de matière organique dissoute contenant les mêmes concentrations que celles utilisées lors de l'expérience de sorption de métaux en présence de matière organique dissoute (tableau 7). Nous avons également réalisé les expériences de sorption selon la même série d'opération et sous les mêmes conditions que les expériences précédentes.

La quantité finale de métaux en solution, c'est-à-dire la quantité de métaux non-sorbés par le sol, a été mesurée par spectrométrie de masse à ionisation par plasma à couplage inductif (SM-PCI). La quantité de métaux sorbés correspond donc à la différence entre la concentration de métaux dans la solution initiale et celle de la solution finale après l'expérience de sorption.

L'exactitude des mesures a été assurée par l'utilisation de contrôle de qualité sur une base systématique. Nous avons également mesuré la concentration de Cd, Cu, Pb et COD libérés par le sol afin de quantifier la contribution du sol à l'étude sur les concentrations de métaux et de COD détectées. Aussi, il est à noter qu'après chaque expérience de sorption, des mesures du pH_{H_2O} et de la conductivité électrique (CE) de toutes les solutions filtrées ont été prises afin de tenir compte de ces variables lors de l'interprétation subséquente des résultats.

Afin de connaître l'influence du ratio HPO/HPI sur la sorption de Cd, Cu et Pb dans le sol, nous avons d'abord produit des isothermes de sorption des métaux en l'absence et en présence des quatre extraits de matière organique dissoute retenus pour l'étude. Par la suite, nous avons calculé la pente de ces isothermes dans le but d'obtenir le taux apparent de sorption de chaque métal en fonction de la concentration de métaux dissous. Enfin, nous avons effectué des tests d'uniformité des pentes ($\alpha=0,05$), inclus dans l'analyse de covariance (Wilkinson, 1988), afin de nous permettre d'examiner l'effet du ratio HPO/HPI sur le taux de sorption de Cd, Cu et Pb dans le sol et, par le fait même, de statuer sur l'hypothèse de recherche.

4 - RÉSULTATS

4.1 PROPRIÉTÉS DU SOL ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

La minéralogie des argiles présentes dans l'horizon Br étudié est dominée par le quartz, le feldspath et la chlorite. Les propriétés chimiques de l'horizon de sol (tableau VIII) sont caractérisées par un pH_{H_2O} légèrement acide et un contenu en carbone organique ainsi qu'une capacité d'échange cationique plutôt faibles. L'extraction à l'oxalate d'ammonium montre la présence de Fe et Al dans le sol. Cette observation révèle la présence d'oxydes de Fe et Al sous la forme amorphe. Par ailleurs, bien que l'extraction à l'acide montre la présence de Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn dans l'horizon de sol, l'extraction avec H_2O a permis de doser des concentrations de Cd, Cu et Pb solubles dans l'eau qui sont inférieures à la limite de détection du SM-PCI. Dans ce contexte, nous sommes assurés que les résultats obtenus pour la sorption des métaux sur le sol ont subi une influence négligeable des contenus indigènes de Cd, Cu et Pb. Cependant, nous avons observé que l'horizon de sol à l'étude libre, tout de même, 83.4 mg de COD par kg sol sec dans la solution lors de l'extraction dans H_2O . Bien que cette contribution soit plutôt faible, nous en tiendrons compte lors de l'analyse subséquente des résultats de sorption.

En ce qui a trait aux propriétés hydrophobiques et hydrophiliques des extraits de matière organique dissoute retenus pour l'étude, leur ratio HPO/HPI croît de la manière suivante : L2 < L1 < tourbe < FH (tableau IX). Easthouse *et al.* (1992) avaient observé des ratios similaires pour les horizons organiques de sols forestiers mais une contribution de composés hydrophobiques beaucoup moins importante, soit 28%, pour le COD extrait d'un échantillon de tourbe.

Tableau VIII Propriétés chimiques de l'horizon de sol étudié

Horizon	pH _{H2O}	C _{org} *	CEC ^λ	Extraction oxalate d'ammonium		Extraction acide										Extraction H ₂ O					
				Mn	Al	Fe	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	C _{org}
B ₁₁	6.05	0.97	1.320	0	0.84	0.57	28650	3540	0.9	42.22	25330	860	4310	189	30.5	7.2	26.1	0	0	0	83.4

* Carbone organique

λ Capacité d'échange cationique

Tableau IX Contenu en substances hydrophobiques et hydrophiliques des solutions de matière organique dissoute étudiées

Type de matière organique dissoute	% hydrophobique	% hydrophilique	Ratio HPO/HPI
L1	55	45	1.22
L2	53	47	1.13
FH	68	32	2.13
Tourbe	58	42	1.38

4.2 LA SORPTION DES MÉTAUX TRACES

La figure 22 présente les résultats des expériences de sorption des métaux sans ajout de matière organique dissoute alors que les figures 23 à 25 présentent les résultats des expériences de sorption des métaux en présence des solutions de matière organique dissoute. Les relations entre la concentration de métaux dans la solution finale et la quantité de métaux sorbés sont linéaires et présentent des coefficients de détermination (r^2) qui se situent entre 0,97 à 1,00 pour Cd, 0,95 à 0,99 pour Cu et 0,90 à 0,97 pour Pb. Bien que les coefficients de détermination de Pb soit légèrement plus faible que ceux de Cd et Cu, nous considérons que toutes les pentes des relations constituent des taux apparents de sorption des métaux sur le sol en fonction de la concentration de métal dissous. Aussi, bien que les données mesurées qui déterminent la droite des isothermes de sorption soient parfois inégalement réparties le long des droites pour Cd, Cu et Pb, il est à noter qu'elles constituent un échantillon relativement élevé ($n > 17$) comparativement à ce qui est généralement proposé dans la littérature existante.

4.2.1 LA SORPTION DES MÉTAUX EN L'ABSENCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

Les isothermes de sorption des métaux sans extraits de matière organique dissoute ajoutés montrent, pour Cd, Cu et Pb, qu'une hausse de la concentration de métaux dans la solution finale correspond à une augmentation de la quantité de métaux sorbés par le sol (figure 22). Cette observation traduit le fait que plus la solution de sol initiale possède une concentration élevée de métaux, plus la quantité sorbée par le sol est grande. De plus, aucun plateau n'est atteint, ce qui signifie que la capacité de rétention du sol n'est pas près d'être excédée. L'analyse des pentes révèle également que la sorption des métaux sur le sol diffère de façon significative ($\alpha=0,05$) d'un métal à l'autre selon un gradient d'affinité : $Pb > Cu > Cd$ (tableau X).

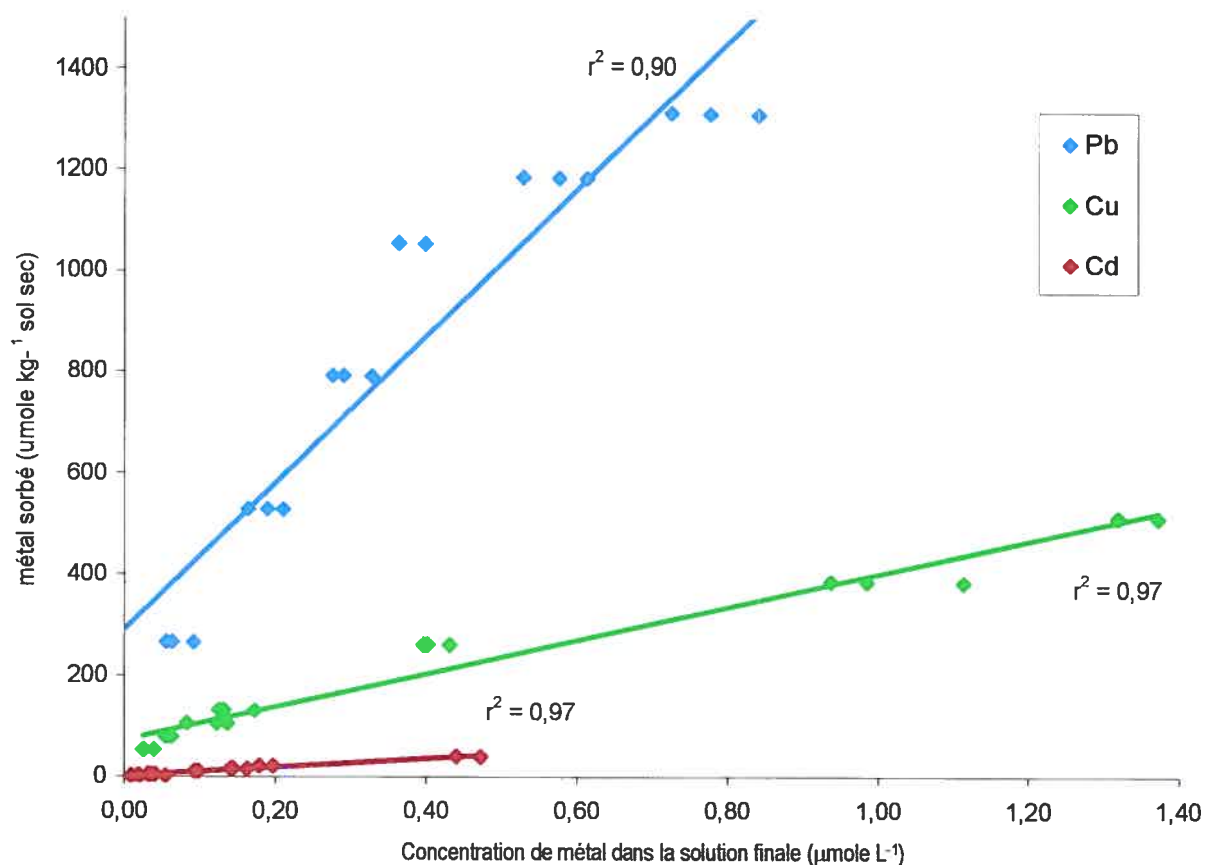


Figure 22 Isotherme de sorption de Cd, Cu et Pb par le sol en l'absence de matière organique dissoute. La droite de régression et le coefficient de détermination sont présentés pour chaque métal.

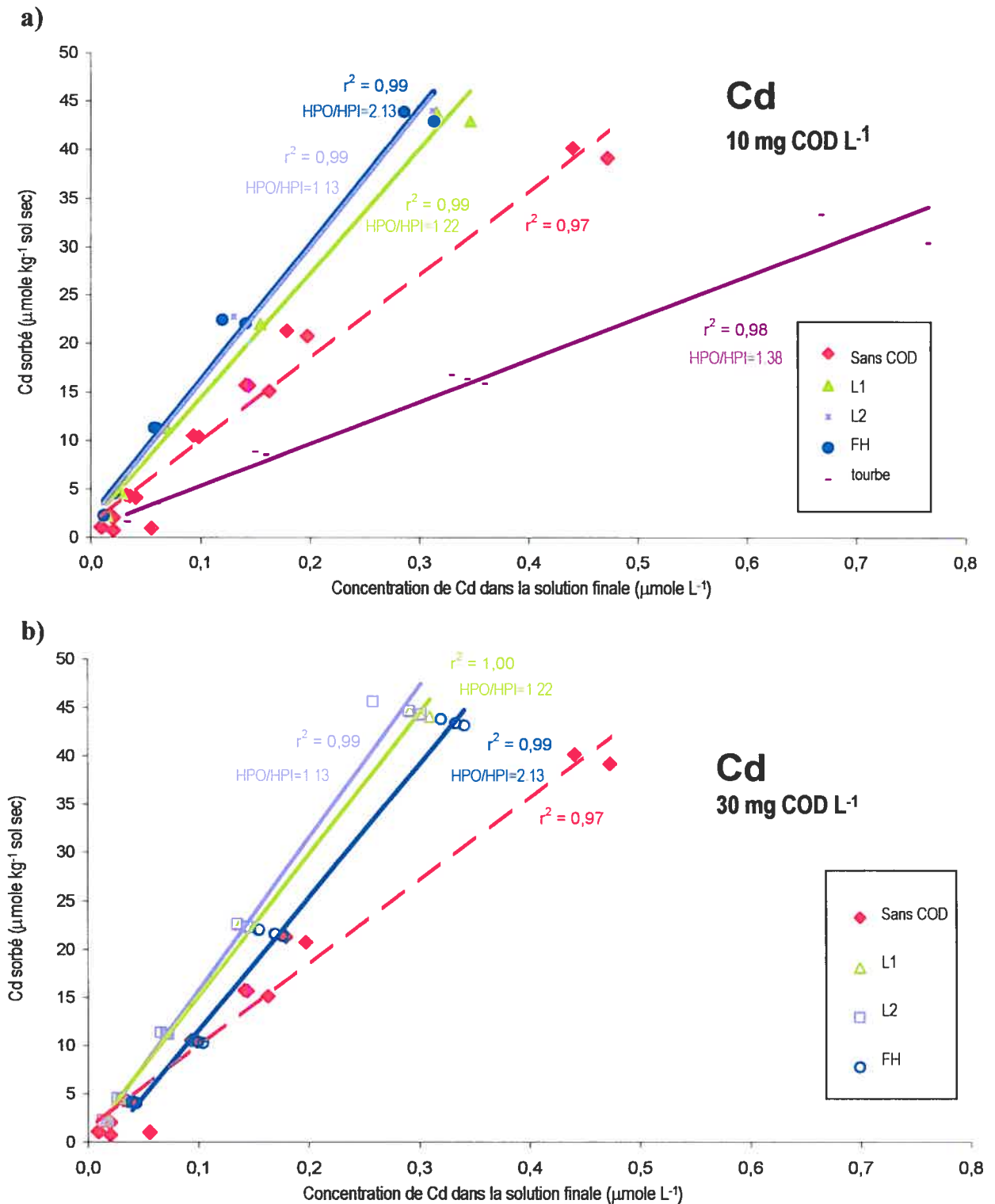
Tableau X Pentas des isothermes de sorption de Cd, Cu et Pb. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$).

Métal	Pente L kg ⁻¹	SE L kg ⁻¹	Pente $\pm 2,11 \times \text{SE}$		r^2	n
			min. L kg ⁻¹	max. L kg ⁻¹		
Cd	86.2 a	2.3	81.3	91.1	0.97	21
Cu	327 b	29.1	266	388	0.97	21
Pb	1452 c	126	1186	1718	0.90	18

4.2.2 LA SORPTION DES MÉTAUX EN PRÉSENCE DE MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

L'observation des isothermes de sorption des métaux montre que la présence de matière organique dissoute à un niveau de 10 mg L⁻¹ de COD influence la sorption des métaux sur le sol (figures 23a, 24a, 25a). En effet, la présence de L1, L2 et FH augmente significativement ($\alpha = 0,05$) la sorption de Cd et Pb en comparaison au traitement sans matière organique dissoute (tableau XI). La sorption de Cu sur le sol augmente également en présence de MOD lorsque celle-ci est de type L1. On note aussi que bien que la présence de tourbe n'influence pas significativement la sorption de Cu et Pb, elle diminue celle de Cd sur le sol (tableau XI).

En ce qui concerne les expériences de sorption des métaux en présence d'extraits de matière organique dissoute contenant 30 mg L⁻¹ de COD, on observe, aussi, que la présence de matière organique dissoute affecte significativement ($\alpha = 0,05$) la sorption des trois métaux étudiés (figures 23b, 24b, 25b). La présence de L1, L2 et FH augmente toujours la sorption de Cd sur le sol, et ce, à un niveau légèrement supérieure à celui mesuré pour les solutions contenant 10 mg L⁻¹ de COD (figure 23 et tableau XI). On observe, par ailleurs, que la présence L1, L2 et FH, à 30 mg de COD L⁻¹, diminue la sorption de Cu et Pb par le sol en comparaison au traitement sans ajout de COD (figures 24b, 25b et tableau XI). L'augmentation de la concentration en COD dans les solutions provoque ainsi une inversion de l'effet observé à 10 mg L⁻¹ de COD pour L1 sur la sorption de Cu et pour L1, L2 et FH sur la sorption de Pb par le sol (tableau XI).



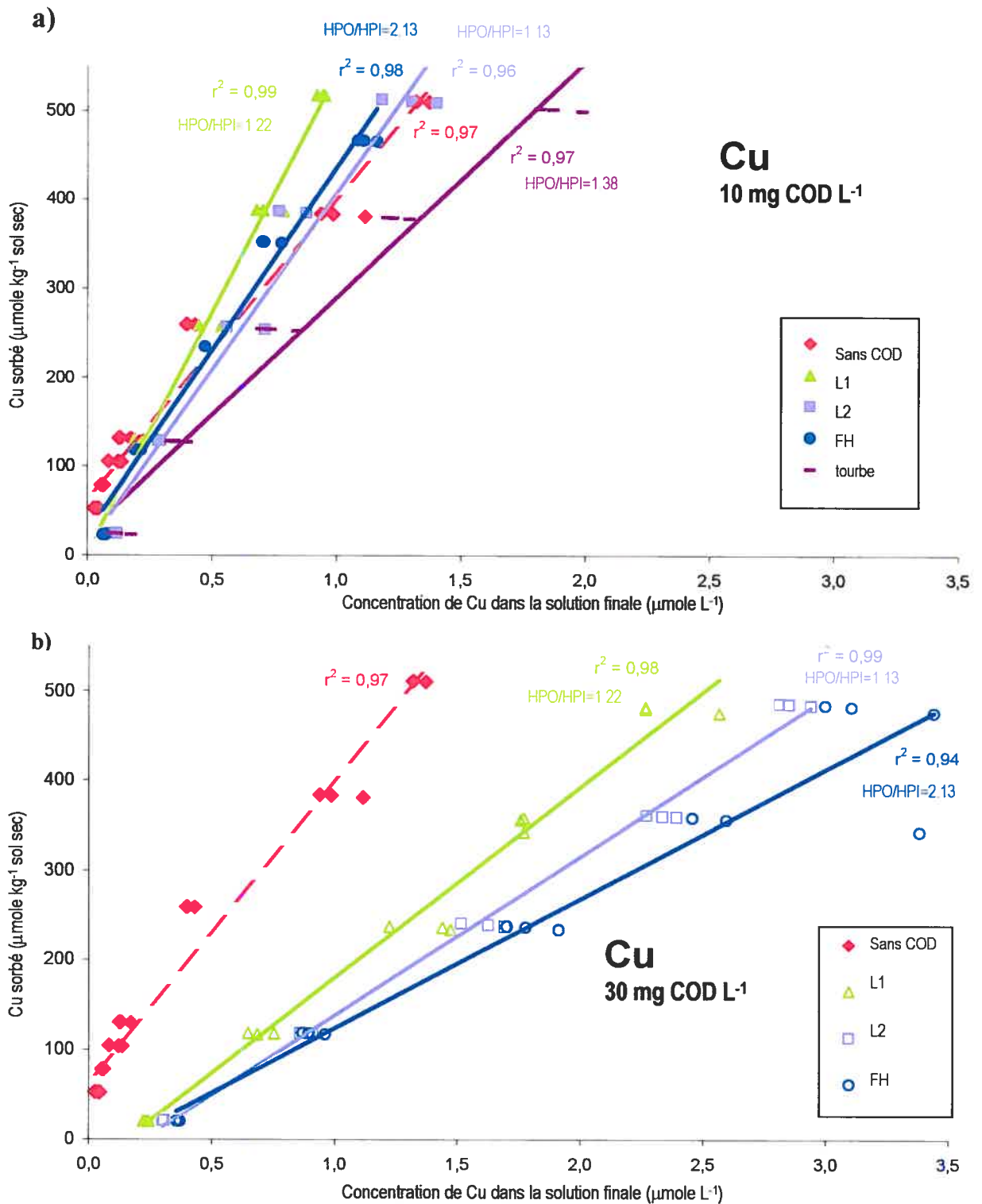


Figure 24 Isotherme de sorption de Cu en présence de matière organique dissoute contenant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.

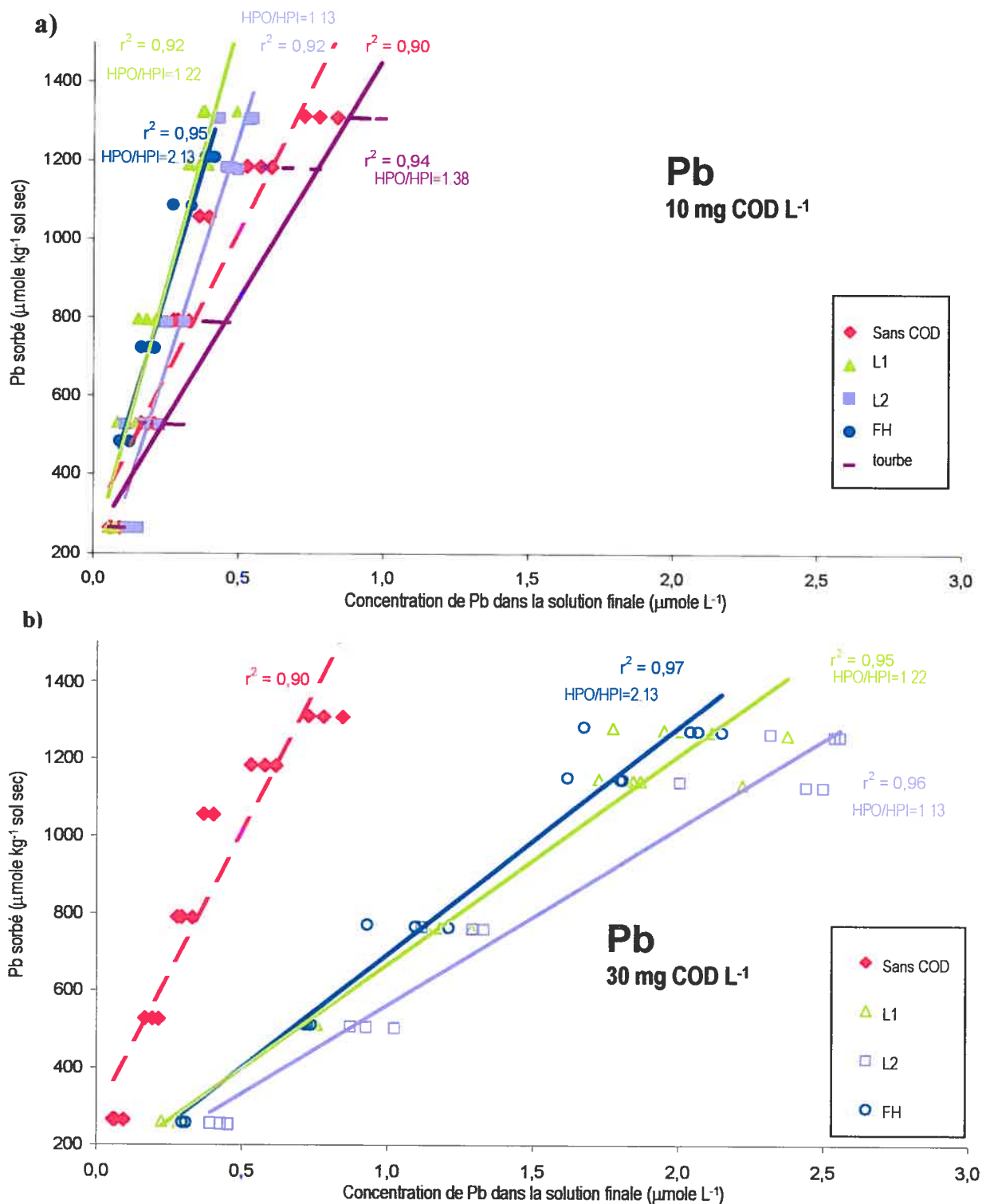


Figure 25 Isotherme de sorption de Pb en présence de matière organique dissoute contenant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.

Tableau XI *Pentes des isothermes de sorption de Cd, Cu et Pb en présence de matière organique dissoute contenant 10 mg L⁻¹ et 30 mg L⁻¹ de COD. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$) pour un métal donné.*

Métal	Matière organique	Pente	SE	Pente $\pm 2,20 \times$ SE		r ²	n
		L kg ⁻¹	L kg ⁻¹	min. L kg ⁻¹	max. L kg ⁻¹		
10 mg COD L⁻¹							
Cd	--	86.2 a	2.3	81.3	91.1	0.97	24
Cd	L1	129 b	1.8	125	133	0.99	12
Cd	L2	140 c	1.3	137	143	0.99	12
Cd	FH	127 b	1.9	123	131	0.99	12
Cd	tourbe	43.2 d	1.7	39.6	46.7	0.98	14
Cu	--	331 a	29.1	267	395	0.97	24
Cu	L1	514 b	23.2	463	565	0.98	15
Cu	L2	384 a	33.1	311	457	0.95	15
Cu	FH	402 a	27.3	342	462	0.98	15
Cu	tourbe	277 a	31.4	208	346	0.97	15
Pb	--	1453 a	126	1187	1719	0.87	17
Pb	L1	2697 b	119	2446	2948	0.92	15
Pb	L2	2374 b	122	2117	2631	0.92	15
Pb	FH	2486 b	75.6	2327	2646	0.95	15
Pb	tourbe	1226 a	98.7	1018	1434	0.94	15
30 mg COD L⁻¹							
Cd	--	86.2 a	2.3	81.3	91.1	0.97	24
Cd	L1	147 b	1.0	145	149	1.00	15
Cd	L2	158 c	1.8	154	162	0.99	15
Cd	FH	129 d	2.1	124	133	0.99	15
Cu	--	327 a	29.1	266	388	0.97	24
Cu	L1	219 b	26.0	164	274	0.98	15
Cu	L2	177 b	14.9	146	208	0.99	15
Cu	FH	144 b	44.1	50.9	237	0.94	15
Pb	--	1453 a	126	1187	1719	0.87	17
Pb	L1	541 b	86.4	359	723	0.95	19
Pb	L2	459 b	82.6	285	633	0.96	15
Pb	FH	588 b	75.9	428	748	0.97	15

4.2.3 L'EFFET DU RATIO HPO/HPI SUR LA SORPTION DES MÉTAUX.

L'analyse du taux de sorption des métaux sur le sol montre, pour les expériences menées à une concentration de 10 mg de COD L⁻¹, que l'effet des divers types de matière organique dissoute sur la sorption de Cd suit la tendance: L2 > L1 = FH > tourbe (tableau XI). De plus, cette tendance se confirme lors des expériences réalisées avec une concentration de 30 mg L⁻¹ de COD. Dans ce cas, l'influence du ratio HPO/HPI de la matière organique dissoute sur la sorption de Cd sur le sol est significative ($\alpha=0,05$). En effet, on observe que plus le ratio HPO/HPI diminue, plus la sorption de Cd sur le sol croît (L2 > L1 > FH) (tableau XII). Par ailleurs, l'analyse du taux de sorption des métaux sur le sol en présence de matière organique dissoute révèle que le ratio HPO/HPI n'a aucune influence systématique sur la sorption de Cu et Pb par le sol (tableau XI).

Tableau XII Effet du ratio HPO/HPI sur la sorption de Cd par le sol en présence de 30 mg L⁻¹ de COD.

Matière organique dissoute	Ratio HPO/HPI	Différence entre les isothermes de sorption des métaux avec et sans MOD (L kg ⁻¹)
L2	1.13	+71.3
L1	1.22	+60.4
FH	2.13	+42.4

Ainsi donc, l'examen des données de sorption des métaux sur le sol en l'absence et en présence de matière organique dissoute permet de constater quelques faits. D'abord, les résultats obtenus corroborent ceux de plusieurs études traitant de l'affinité de chacun des métaux pour le sol où la rétention croît selon: Pb > Cu > Cd (Abd-Elfattah et Wada, 1981; Elliott *et al.*, 1986, Alloway 1990 ; Pardo, 2000; Kabata-Pendias et Pendias, 2001; Gomes *et al.*, 2001). La littérature sur le sujet a, cependant, proposée quelques résultats où la sélectivité de sorption diverge et devient :Cu > Pb > Cd (Forbes *et al.*, 1974; Kinniburgh *et al.*, 1976; Sparks, 1995). Cette divergence est attribuable à la nature du sorbant impliqué, à sa capacité de fournir des sites de fixations disponibles et accessibles aux métaux ainsi qu'à la capacité du système de solubiliser les métaux (Murphy et Zachara, 1995; McBride *et al.*, 1997; Vulava *et al.*, 1997; Zhou et Wong, 2001; Catlett *et al.*, 2002).

On constate, ensuite, que la sorption des trois métaux par le sol est influencée par différentes caractéristiques de la matière organique dissoute. Par exemple, la sorption de Cu et Pb sur le sol est influencée par la concentration de matière organique dissoute présente dans la solution. En effet, lorsque sa concentration en solution est faible, la matière organique peut augmenter la sorption de Pb par le sol ou n'avoir aucun effet significatif sur celle de Cu alors qu'elle peut diminuer la sorption de ces deux métaux lorsque sa concentration est forte. Puls *et al.* (1991) ont montré que la formation de complexes solubles entre Pb et la matière organique réduit la sorption subséquente de Pb sur la kaolinite. Baham et Sposito (1986) ont aussi noté que la complexation en solution entre Cu et la matière organique provenant d'extraits de boues d'épuration peut réduire significativement la sorption de ce métal sur le sol. En fait, selon la littérature existante, il semble que la matière organique dissoute augmente la solubilité de Cu et Pb (Berggren *et al.*, 1990; Vulava *et al.*, 1997; Morera *et al.*, 2001) et, par le fait même, diminue la sorption de ces deux métaux traces par les sols.

La sorption de Cd par le sol est, quant à elle, influencée, non seulement, par la concentration de COD en solution, mais aussi, par le type de matière organique dissoute présente en solution. Dans leurs études respectives sur la sorption de métaux traces par le sol ou des particules de sols spécifiques, Chubin et Street (1981), Haas et Horowitz (1986) et Puls *et al.* (1991) ont observé une variation de la sorption de Cd selon le type d'agent liant organique présent en solution également. Aussi, selon Sanchez-Martin et Sanchez-Camazano (1993), la mobilité de Cd dans les sols est davantage influencée par le type de matière organique dissoute présente dans la solution de sol que par la seule quantité de COD. Il semble donc, suite à l'observation de nos résultats, que l'effet du type de matière organique dissoute sur la sorption de Cd dans un sol forestier puisse s'exprimer à travers le ratio HPO/HPI.

4.3 LA SORPTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

4.3.1 LA SORPTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE EN L'ABSENCE DE MÉTAUX TRACES

La figure 26 présente les résultats des expériences de sorption de la matière organique dissoute en l'absence de métaux. L'observation des résultats se fait en examinant la relation entre la concentration de COD dans la solution finale et la quantité de COD sorbée une fois l'équilibre atteint. Il est à noter que l'horizon de sol à l'étude désorbe, en cours d'expérience, une concentration moyenne de 231,5 $\mu\text{mole L}^{-1}$ de COD. Les résultats présentés dans la figure 26 ont ainsi été présentés en soustrayant la quantité de COD libérée par le sol dans la solution finale. L'analyse des pentes des isothermes de sorption de la matière organique montre qu'une hausse de la concentration de COD dans la solution finale correspond à une augmentation de la quantité de COD sorbé par le sol (figure 26).

La sorption de la matière organique dissoute sur le sol montre, par ailleurs, des résultats plus dispersés que ceux obtenus lors des expériences de sorption des métaux. On constate aussi que la relation entre la concentration de COD dans la solution finale et la quantité de COD sorbé est de type semi-logarithmique et que les coefficients de détermination varient de 0,87 à 0,93 pour les expériences de sorption menées avec les extraits L1, L2 et FH. Dans ce contexte, nous assumons que la pente de leur relation représente le taux apparent de sorption de la matière organique dissoute en fonction de la concentration de COD dans la solution finale. Pour ce qui est des expériences de sorption de la matière organique de type tourbe, on constate que le coefficient de détermination est de 0,69. Une des raisons qui explique la valeur de ce coefficient est probablement que ces expériences ont été réalisées avec un spectre plus limité de concentrations initiales de COD (tableau VII).

L'analyse des pentes révèle que la sorption du COD ne diffère pas de façon significative ($\alpha=0,05$) d'un type de matière organique dissoute à l'autre (tableau XIII). Cependant, on note, lors des expériences menées avec L1, L2 et FH, que plus le ratio HPO/HPI augmente, plus la

concentration de COD à laquelle la sorption est nulle (concentration de COD à l'équilibre avec le sol telle que révélé par l'abscisse à l'origine) diminue (tableau XIV). Concrètement, cette observation signifie que plus la matière organique dissoute possède un contenu hydrophobique/hydrophilique élevé, plus la sorption est élevée.

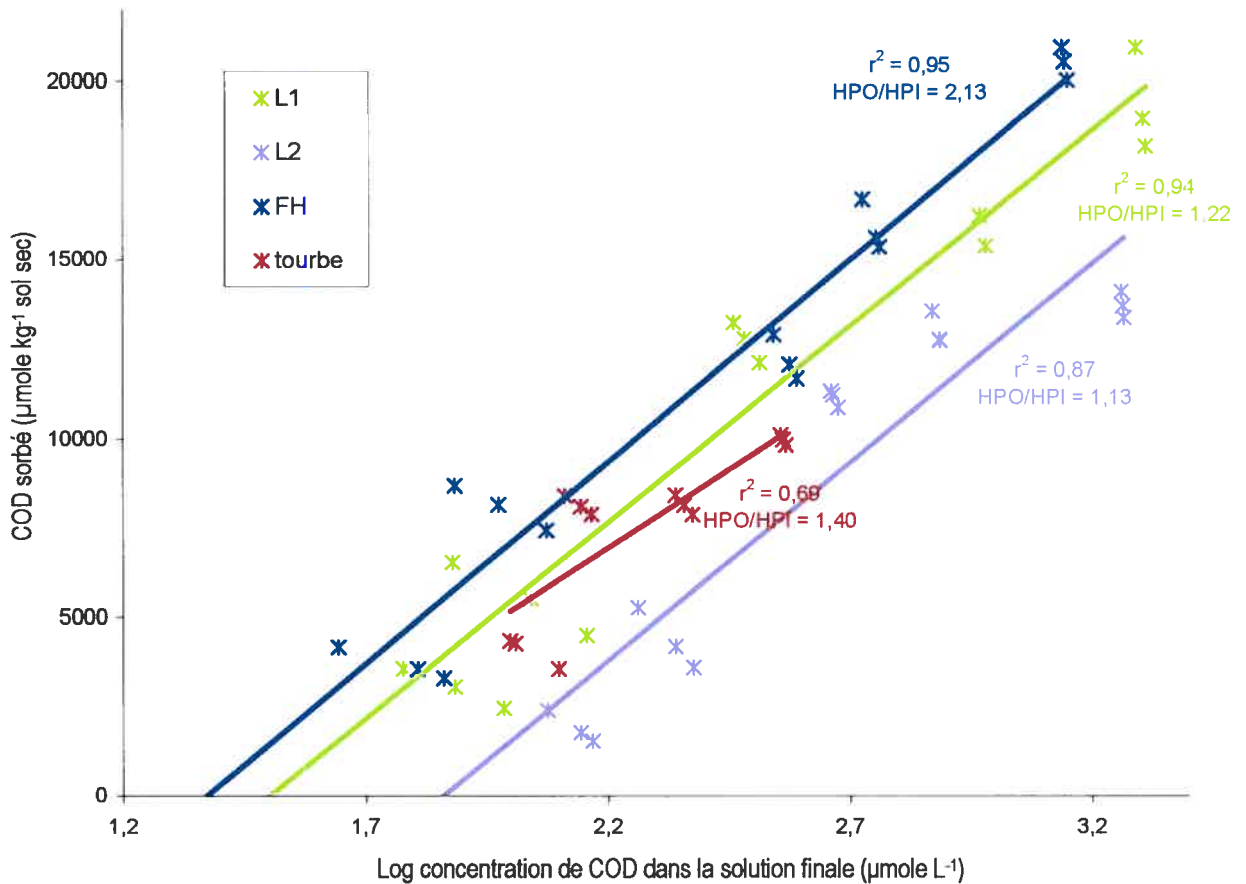


Figure 26 Isotherme de sorption du COD sur le sol. Noter que la concentration de COD dans la solution finale est transformée en logarithme. La droite de régression, le coefficient de détermination ainsi que le ratio hydrophobique/hydrophilique sont présentés pour chaque solution.

Tableau XIII Pentas des isothermes de sorption de COD sur le sol. Les pentes suivies par une lettre distincte sont significativement différentes ($\alpha = 0,05$).

Matière organique	Pente	SE	Pente $\pm 2,20 \times$ SE		r^2	n
	log (L kg ⁻¹)	log (L kg ⁻¹)	min. log (L kg ⁻¹)	max. log (L kg ⁻¹)		
L1	10965 a	1776	7218	14712	0.93	15
L2	11120 a	1883	7147	15093	0.87	15
FH	11297 a	1481	8172	14422	0.95	15
Tourbe	6800 a	1331	3992	9608	0.69	12

Tableau XIV Abscisse à l'origine des isothermes de sorption de COD sur le sol. Les valeurs d'abscisse à l'origine sont transformées en logarithme.

Matière organique	Ratio HPO/HPI	Abcisse à l'origine log ($\mu\text{mole L}^{-1}$)
L1	1.22	1.50
L2	1.13	1.87
FH	2.13	1.37

4.3.2 LA SORPTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE EN PRÉSENCE DE MÉTAUX

Afin de comprendre l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux, nous devons également examiner le comportement de la matière organique lors des expériences de sorption des métaux sur le sol. La comparaison entre la quantité de COD sorbé sur le sol en présence et en l'absence des métaux permet de caractériser ce comportement. Nous avons déterminé l'effet des métaux sur le comportement de sorption du COD en soustrayant la quantité de COD sorbé par le sol en l'absence de métaux de celle obtenue lors des expériences menées en présence de métaux (figure 27). Ainsi, une différence positive exprime une augmentation de la sorption du COD sur le sol en présence de métaux alors qu'une différence négative révèle l'inverse.

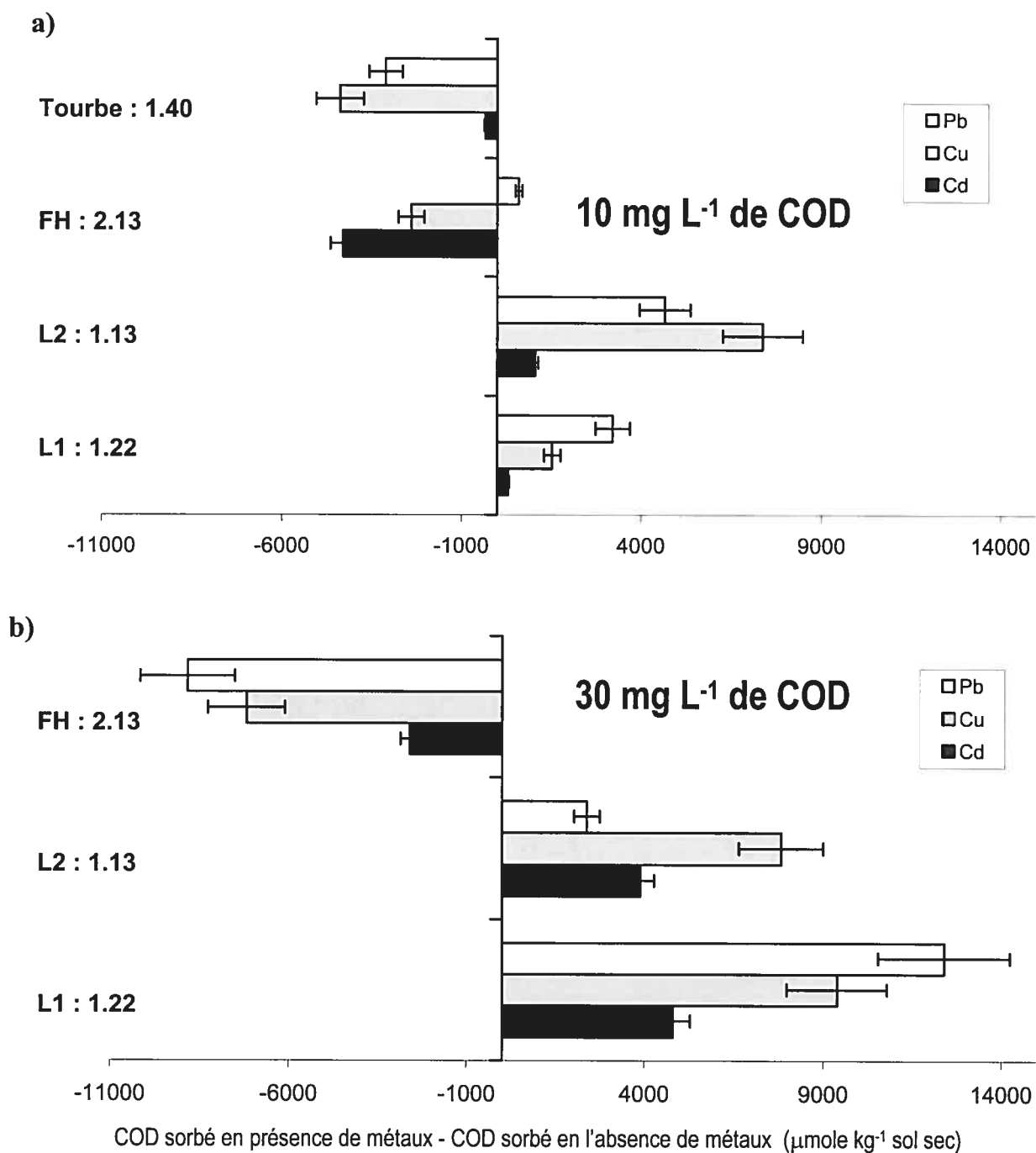


Figure 27 Différence entre la sorption de COD sur le sol en présence de métaux et la sorption de COD sur le sol en l'absence de métaux lors des expériences impliquant a) 10 mg L⁻¹ de COD et b) 30 mg L⁻¹ de COD. Les barres représentent 15% d'erreur, soit l'erreur maximale observée en additionnant l'erreur associée à chaque variable de l'équation. Le ratio HPO/HPI est présenté pour chaque type de MOD.

Les résultats montrent que les trois métaux affectent le comportement de sorption de la matière organique dissoute. On observe ainsi une augmentation de la sorption du COD issu des solutions L1 et L2 lorsqu'elles sont en présence des trois métaux (figures 28). La présence de Cd, Cu et Pb provoque aussi, inversement, une baisse de la sorption du COD provenant des solutions tourbe et FH. La seule exception est liée à la présence de Pb qui provoque une légère augmentation de la sorption du COD issu de la solution FH lorsque ce type de matière organique dissoute est présent à une concentration de 10 mg L⁻¹ de COD (figure 27).

Les résultats montrent aussi que l'effet de chaque métal sur le comportement de sorption de la matière organique peut varier lorsque la concentration de COD passe de 10 à 30 mg L⁻¹. Ainsi, la sorption de L1, L2 et FH à 30 mg L⁻¹ de COD croît en présence de Cd en comparaison au traitement à 10 mg L⁻¹. En fait, lorsque la concentration de COD augmente, la présence de Cd dans la solution atténue la baisse de la sorption du COD provenant de la solution FH et accentue la hausse de celle du COD issu de L1 et L2 (figure 27). On remarque ainsi que cette tendance à accroître la sorption du COD sur le sol s'intensifie pour les extraits de matière organique dissoute qui possèdent une plus grande proportion de composés hydrophiliques, soit L1 et L2. La présence de Cu augmente, par ailleurs, la sorption du COD provenant de L1, diminue celle du COD provenant de FH et n'a aucun effet sur la sorption du COD issu de la solution L2. La présence de Pb engendre le même effet que celle de Cu sur la sorption du COD provenant de L1 et FH mais, provoque, inversement, une légère baisse de la sorption du COD issu de L2 lorsque la concentration de COD augmente de 10 à 30 mg L⁻¹. Dans ce contexte, on ne peut observer de relation systématique quant à l'effet de Cu et Pb sur la sorption de la matière organique dissoute par le sol.

L'examen des données de sorption de la matière organique dissoute sur le sol en l'absence et en présence de métaux traces permet donc de constater certains faits. Dans un premier temps, outre le cas de la matière organique provenant de la tourbière, le comportement de sorption de la matière organique dissoute sur le sol confirme les données contenues dans la littérature, soit une plus forte sorption par le sol de la matière organique dissoute possédant une plus grande proportion de composés hydrophobiques (Jardine *et al.*, 1989; Vance et David, 1989; Gu *et al.*, 1995; Kaiser *et*

al., 1996; Kaiser et Zech, 1997; 1998). L'explication de la sorption plus élevée des composés organiques dissous hydrophobiques (caractérisés selon la méthode de Leenheer (1981)) sur les particules de sol demeure encore un sujet de débat. En effet, dans la littérature, la sorption préférentielle des composés hydrophobiques s'explique de diverses façons : 1) leur plus grande masse moléculaire (Davis et Gloor, 1981; Ochs *et al.*, 1994; Gu *et al.*, 1995), 2) leur contenu aromatique plus élevé (McKnight *et al.*, 1992) ou 3) un arrangement de leurs groupes fonctionnels plus favorable que celui des composés hydrophiliques (Jekel, 1986; Gu *et al.*, 1995, Kaiser *et al.*, 1997).

Dans un deuxième temps, on note également que la présence des trois métaux dans la solution influence la sorption de la matière organique dissoute sur le sol. Dans une étude sur l'effet des interactions entre des métaux traces (Cd et Ni) et des substances organiques (de type phénolique), Gagnon *et al.* (1992) ont observé que la présence de Cd augmente la sorption des composés phénoliques sur les particules de minéraux argileux. Nos résultats montrent aussi que lorsque le ratio HPO/HPI de la matière organique dissoute est faible (L1 et L2), la présence de Cd affecte davantage la sorption de la matière organique dissoute sur le sol. Dans une étude sur la relation entre les propriétés des sols et le type de fraction organo-métallique formée dans les sols amendés avec des boues d'épuration, Keefer et Sing (1986) ont montré que les complexes Cd-COD formés à partir de composés hydrophiliques acides sont fortement sorbés sur les particules de sol de texture argileuse. Ainsi, non seulement, la présence de Cd dans la solution influence la sorption de la matière organique dissoute sur le sol, mais cette influence pourrait être conditionnée par le type de complexe Cd-COD, soit hydrophilique ou hydrophobique, formé en solution. La formation de complexes Cd-COD hydrophiliques (lorsque le COD présent est de cette nature) pourrait expliquer les résultats observés dans cette étude, soit un effet positif de Cd sur la sorption du COD pour les solutions à faible ratio HPO/HPI (L1 et L2). En fait, le COD du complexe Cd-COD qui ne serait pas sorbé en l'absence de Cd, puisqu'il est hydrophilique, l'est sous la forme de complexe avec Cd. À l'opposé, un effet négatif de Cd sur la sorption du COD survient dans les solutions à haut ratio HPO/HPI (FH).

Par ailleurs, bien que la présence de Cu et Pb influence considérablement la sorption de la matière organique dissoute sur le sol, il semble que le ratio HPO/HPI de la matière organique dissoute ne soit pas le facteur dominant. À cet effet, et contrairement à Cd, Cu et Pb sont des métaux très organophiles (Alloway, 1990). Dès lors, il est possible que l'affinité de Cu et Pb pour la matière organique soit si forte (figures 22 et 27) qu'elle confère aux propriétés de la matière organique dissoute, comme le ratio HPO/HPI, un rôle secondaire dans la réaction entre le sol, les métaux et la matière organique. L'effet du ratio HPO/HPI pourrait ainsi dépendre du degré de stabilité des complexes organo-métalliques présents dans la solution. Par exemple, un degré de stabilité faible entre le métal et la matière organique, comme dans le cas de Cd (Lindsay, 1979), signifierait que le ratio HPO/HPI joue un rôle sur la sorption des métaux alors qu'un degré de stabilité élevé, comme pour le cas de Cu et Pb (Lindsay, 1979), signifierait que le ratio HPO/HPI influence pas ou peu la sorption des métaux. Schnitzer et Skinner (1967) ont noté que le comportement des métaux dans le sol dépendait de la stabilité relative des complexes qu'ils forment avec la matière organique dissoute. Notre étude tend à confirmer leurs observations.

4.4 LE PH DES SOLUTIONS FINALES

La figure 28 présente le pH des solutions finales des expériences de sorption des métaux, en l'absence et en présence de matière organique dissoute, et ce, en fonction de la quantité de métal sorbé. Le pH des solutions initiales sans ajout de métaux ou de matière organique dissoute est de 5,64. Pour les expériences de sorption de Cu et Pb en l'absence de matière organique dissoute (les points de couleur rouge de la figure 28), les résultats montrent que le pH des solutions finales diminue au fur et à mesure qu'augmente la sorption de ces deux métaux sur le sol (tableau XV, figure 28). Yu et al. (2002) ont également observé une baisse de l'ordre de 0.8 unité de pH dans un Ultisol où une forte sorption de Cu s'est produite. Cette baisse de pH des solutions s'explique par la charge électrique positive portée par les métaux ajoutés au système (Mc Bride, 1994). En effet, la sorption des métaux chargés positivement se fait sur les sites de fixation occupés, notamment, par des ions H^+ à la surface des particules de sol. Cet échange cationique provoquera une augmentation

de la concentration des ions H^+ dans la solution et, par conséquent, occasionnera une baisse du pH de la solution finale. Dans le cas des expériences de sorption impliquant Cd, les résultats montrent que le pH des solutions finales varie très faiblement (tableau XV et figure 28). En effet, la sorption beaucoup plus limitée de Cd sur le sol comparativement à celles de Cu et Pb (figure 22) explique cette faible variation du pH des solutions finales puisque peu d'ions H^+ sont alors déplacés par Cd vers la solution.

Tableau XV Différence entre le pH moyen des solutions finales mesurée lors des expériences de sorption de métaux impliquant la plus grande concentration de métaux ajoutée au système et le pH de la solution initiale sans ajout de métaux.

Métal	pH moyen des solutions finales	pH initial – pH final
Cd	5.64	0.00
Cu	5.37	-0.27
Pb	5.47	-0.17

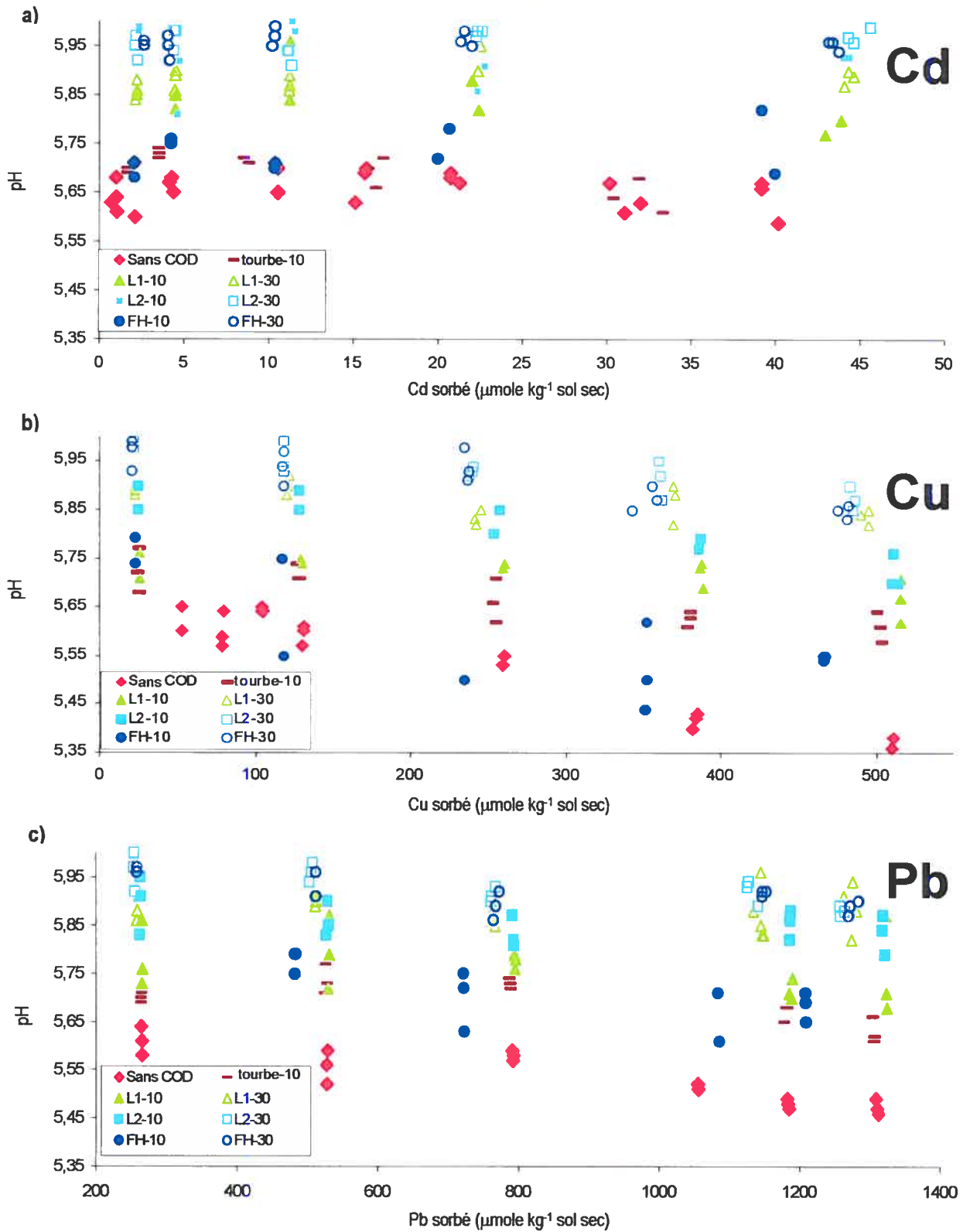


Figure 28 pH des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de a) Cd, b) Cu et c) Pb.

Par ailleurs, on observe également que la présence de matière organique dissoute engendre une légère augmentation du pH des solutions finales pour une quantité de métal sorbé donnée, et ce, d'autant plus lorsque la concentration de COD est de 30 mg L^{-1} (figure 28). Ce constat est lié à la présence de charges négatives à la surface de la matière organique dissoute et donc, à la sorption des anions (Mc Bride, 1994). Lorsque l'on l'ajoute du COD aux solutions destinées aux expériences de sorption des métaux, ces anions organiques sont ensuite sorbés à la surface du sol, notamment par les oxydes de Al et Fe présents dans l'horizon de sol à l'étude (tableau VIII). Les anions OH^- déjà fixés à la surface des particules de sol sont alors déplacés par les anions organiques nouvellement introduits dans le système. Ainsi, la plus grande concentration d'anions OH^- présente en solution augmente le pH des solutions finales. Plus la sorption des anions organiques est élevée, plus le déplacement d'ions OH^- est important, expliquant ainsi l'écart de pH entre les solutions contenant 10 et 30 mg L^{-1} de COD, respectivement. En appui à cette affirmation, la figure 29 présente le pH des solutions finales obtenues à la suite des expériences de sorption de la matière organique en l'absence de métaux traces, et ce, en fonction de la quantité de COD sorbé. Les résultats montrent que le pH des solutions augmente de façon exponentielle à mesure que la quantité de COD sorbé sur le sol croît, à l'exception du pH de la solution de tourbe.

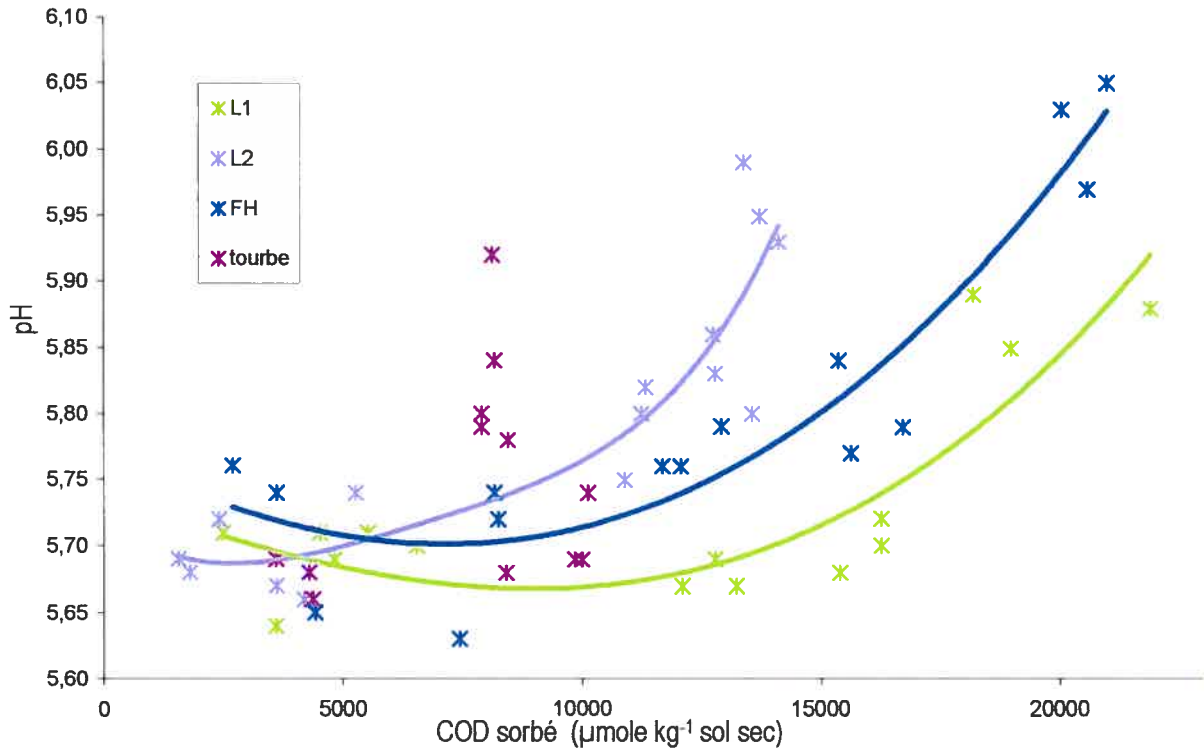


Figure 29 pH des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de matière organique dissoute en l'absence de métaux. Les courbes de relation proviennent d'une régression quadratique.

Il est à noter que la magnitude de la variation du pH entre les expériences de sorption de métaux en présence de COD et celles réalisées en l'absence de matière organique dissoute atteint une valeur moyenne de +0,17, +0,30 et +0,28 unité de pH pour Cd, Cu et Pb, respectivement. Le maximum observé est de +0,54 unité de pH pour l'expérience menée avec Cu. Nous pouvons ainsi considérer que les observations concernant l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux ne sont que légèrement influencées par le changement de pH en cours d'expérience.

4.5 LA FORCE IONIQUE DES SOLUTIONS FINALES

La conductivité électrique des solutions initiales sans métaux ni matière organique ajoutée est de $1089 \mu\text{S cm}^{-1}$. La figure 30 présente la conductivité électrique des solutions finales obtenues lors des expériences de sorption en fonction de la quantité de métaux sorbés sur le sol. Les résultats montrent qu'une augmentation de la quantité de Cd, Cu et Pb sorbés sur le sol n'affecte pas la valeur de la conductivité électrique des solutions finales (figure 30). Aussi, on ne constate pas de différence significative de la conductivité électrique entre les solutions avec et sans matière organique dissoute à l'exception de la solution extraite à partir de la tourbe. En effet, la conductivité électrique des solutions de type tourbe est nettement plus élevée que celle des solutions finales contenant les autres types de matière organique dissoute (figure 30).

La plus grande conductivité électrique des solutions finales de type tourbe pourrait certainement constituer un des éléments qui expliquent l'effet de la présence de ce type de matière organique sur la sorption de Cd (tableau XI). En effet, la force ionique influence les interactions entre la surface du sol, les métaux en solution, la matière organique dissoute et l'électrolyte. Une augmentation de la force ionique de la solution de sol provoque généralement, comme nous l'avons vu dans la deuxième section, une diminution de la sorption des métaux à la surface des particules de sol (Naidu *et al.* 1997; Harter et Naidu, 2001). Comme la solution de tourbe possède une plus forte conductivité électrique (figure 30) mais qu'elle diminue uniquement la sorption de Cd (tableau XI), nos observations réitèrent seulement en partie ce que la littérature rapporte à ce propos. Par ailleurs, l'absence d'influence de la matière organique dissoute de type tourbe sur la sorption de Cu et Pb, du moins sous une concentration de 30 mg COD L^{-1} , s'explique probablement par la plus forte affinité de Cu et Pb pour les sites de surface du sol à l'étude.

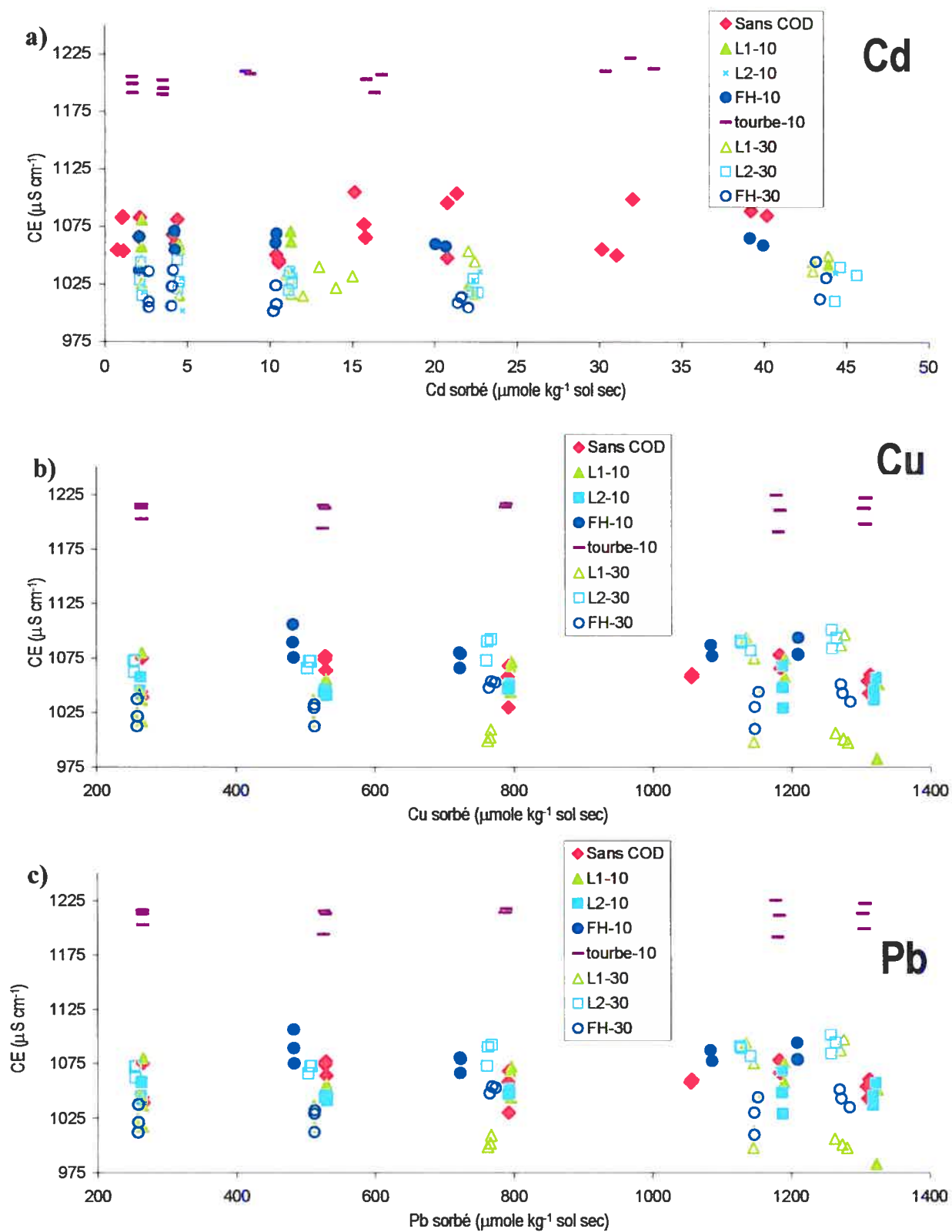


Figure 30 Conductivité électrique des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de a) Cd, b) Cu et c) Pb.

La figure 31 présente la conductivité électrique des solutions finales issues des expériences de sorption de la matière organique en l'absence de métaux traces en fonction de la quantité de COD sorbé sur le sol. Les résultats montrent que la quantité de COD sorbé à la surface du sol influence peu la conductivité électrique des solutions finales L1, L2 ou FH et que cette influence ne semble pas systématique. La quantité de COD sorbé de la solution de tourbe augmente, par contre, drastiquement la conductivité électrique des solutions finales, une observation qui concorde avec celles de la figure 30.

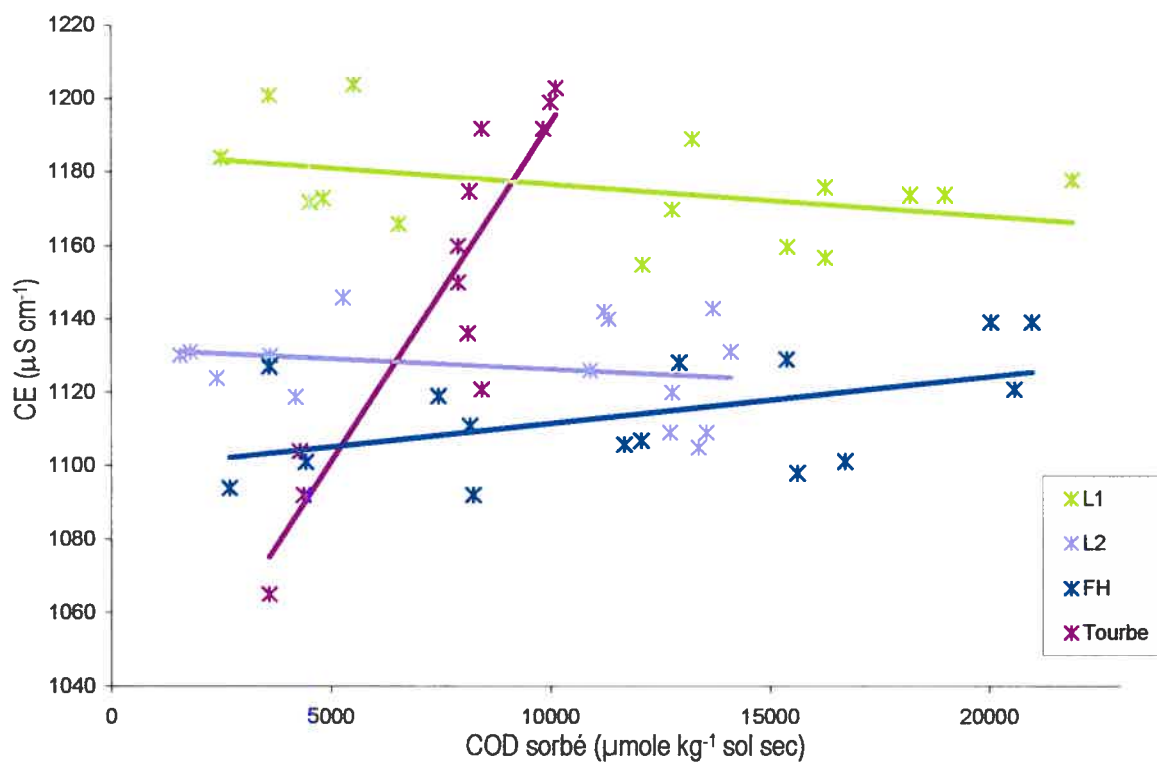


Figure 31 Conductivité électrique des solutions finales recueillies lors des expériences de sorption de matière organique dissoute en l'absence de métaux.

Dans une étude sur la cinétique de désorption du SO_4^{2-} dans les sols en présence d'acides organiques, Langlois (1997) a observé que la conductivité électrique des solutions de sol varie selon le type d'acide organique présent en solution. Cette variation peut être engendrée par le niveau d'oxydation de la matière organique. En effet, lorsqu'elle s'oxyde, la matière organique dissoute s'ionise (développement de charge négative à la surface de la molécule organique) et, par conséquent, elle fournit une quantité supplémentaire d'ions capables de conduire l'électricité en solution. Comme nous l'avons également mentionné dans la deuxième section, c'est par ce processus d'ionisation que la matière organique dissoute peut complexer les cations métalliques solubles chargés positivement et qu'elle influence la sorption des métaux traces. Ainsi, il est possible que le degré d'oxydation de la matière organique dissoute extraite à partir de la tourbière soit plus élevé que celui des autres solutions et que cette caractéristique soit à l'origine de sa plus grande conductivité électrique ainsi que de son influence sur la sorption de Cd (tableau XI).

Par ailleurs, le fait que les échantillons L1, L2 et FH originent d'un site d'échantillonnage différent de celui où l'on a recueilli l'échantillon de tourbe pourrait aussi avoir un effet sur les propriétés de la matière organique dissoute. En analysant les caractéristiques chimiques de plusieurs types de substances humiques de provenances diverses, Balcke *et al.* (2002) ont observé que l'acide humique extrait à partir d'un sol de tourbière possédait une plus grande aromaticité que celui extrait à partir d'horizons organiques provenant de Podzols et de Chernozems. Brady (1984) rapporte que la matière organique provenant d'échantillons de tourbière contient des quantités plus élevées de N, P, Ca et S comparativement à ceux qui sont représentatifs de la matière organique provenant des horizons organiques de sols minéraux. Ainsi, le caractère distinct des propriétés de la matière organique extraite à partir de la tourbe pourrait également constituer un des éléments qui expliquent l'effet de la solution de type tourbe sur la sorption de Cd dans le système étudié (tableau XI).

L'analyse de la conductivité électrique des solutions finales permet aussi d'observer une constance relative des valeurs de conductivité électrique des solutions finales lors des expériences de sorption des métaux en présence et en l'absence matière organique dissoute provenant du sol forestier (figure 30). La magnitude de la variation des valeurs de conductivité électrique entre les expériences de sorption de métaux en présence de L1, L2 et FH et celles réalisées en l'absence de

matière organique dissoute atteint une valeur moyenne, pour une quantité de métal sorbé donnée, de -19 , -27 et $-11 \mu\text{S cm}^{-1}$ pour Cd, Cu et Pb, respectivement. Le maximum observé est de $186 \mu\text{S cm}^{-1}$ pour l'expérience menée avec Pb. Ces observations signifient que la variation de la conductivité électrique des solutions n'influence pas de façon importante les observations concernant l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption des métaux traces sur le sol à l'étude.

5 - DISCUSSION

5.1 L'APPROCHE ANALYTIQUE

L'approche méthodologique employée dans cette étude implique d'abord la mise en contact des métaux traces avec la matière organique dissoute en solution et ensuite l'ajout de sol à cette solution. Cependant, la question de l'ordre de mise en contact entre les différentes substances utilisées dans cette étude doit être considérée pour des fins de comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature. En effet, étant donnée l'organophilie de Cu et Pb, l'approche méthodologique utilisée aurait pu influencer les résultats obtenus. Par exemple, Vulava *et al.* (1997) ont montré, dans une étude sur la solubilité de Cu dans l'horizon B d'un Alfisol en présence d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), que ce métal est plus soluble lorsque l'on ajoute le DTPA avant le Cu. Les auteurs rapportent également que cette augmentation de la solubilité de Cu devient plus importante avec une hausse de la concentration de l'acide organique en solution, un résultat semblable à ceux de notre étude. L'acide éthylène diamine tetraacétique (EDTA) est aussi fortement adsorbé à la surface des oxydes de Fe et son adsorption rend la surface de sol plus négative (Rueda *et al.*, 1985).

La sorption de composés organiques simples ou polymériques peut altérer la nature de la surface du sol, engendrant, dans la plupart des cas, une augmentation de la densité de charge nette négative ou une diminution de la charge nette positive de surface (Harter et Naidu, 1995). Ce changement de la densité de charge pourrait ainsi augmenter le potentiel de sorption des cations métalliques comme Cd, Cu et Pb. D'un point de vue pratique, les enrobements organiques sur les oxydes et les hydroxydes métalliques devraient engendrer une hausse de la sorption des cations dans le sol et ainsi influencer leur mobilité (Davis, 1982; Davis et Leckie, 1978). C'est pourquoi nous avons préconisé, dans l'approche analytique, le mélange des métaux avec la matière organique dissoute avant la mise en contact avec le sol.

5.2 L'EFFET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE SUR LA SORPTION DE Cu ET Pb

L'analyse des résultats nous permet de constater que, peu importe le ratio HPO/HPI, la présence de matière organique dissoute provenant de sols forestiers influence la sorption de Cu et Pb de façon similaire. En effet, la présence d'une faible concentration de COD extrait à partir du sol forestier peut augmenter la sorption de Cu et Pb alors qu'une forte concentration diminue systématiquement la sorption de ces deux métaux. Dans leur étude concernant l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption de Cu par des loams sableux, Zhou et Wong (2001) ont aussi observé qu'une augmentation de la concentration de matière organique dissoute en solution diminue la sorption de Cu sur le sol. De plus, selon cette même étude, la réduction de la sorption de ce métal s'amplifierait lorsque le pH du système augmente. Dans des études concernant l'effet d'agents liants organiques sur la sorption de Cu, Stadler et Schindler (1994) et Christl et Kretzschmar (2001) ont aussi observé une variation de l'effet de la MOD sur la sorption de Cu. Selon leurs études, cette variation serait également associée à un changement de pH du système. Murphy et Zachara (1995) ont proposé que la présence de matière organique dissoute ne pouvait pas augmenter la sorption des métaux possédant une forte constante de stabilité avec la MOD dans un système acide; une baisse de la sorption de ce type de métal en présence de matière organique dissoute ne devant, selon les auteurs, être observée qu'à pH alcalin.

Le pH du système dans lequel se sont déroulées les expériences de sorption des métaux est légèrement acide (tableau VIII). Cependant, nous avons constaté une faible augmentation du pH suite à l'ajout de matière organique dissoute dans la solution pour une concentration donnée de métal (figure 28). De plus, comme nous l'avons constaté précédemment, la hausse de pH s'accroît encore lorsque l'on passe de 10 à 30 mg L⁻¹ de COD en solution (figure 28). Par conséquent, il se peut que la faible hausse de pH survenant après l'ajout de la plus forte concentration de COD puisse être suffisante pour dépasser un seuil critique de pH à partir duquel la matière organique a pour effet de diminuer la sorption des métaux organophiles sur le sol (figures 24-25 et tableau XI), comme il a été observé dans les études de Zhou et Wong (2001), Stadler et Schindler (1994) et Christl et Kretzschmar (2001).

Afin de décrire l'effet de la matière organique sur la sorption de Cu et Pb observée dans cette étude ainsi que dans la littérature, nous proposons un modèle conceptuel basé sur l'influence de la concentration de matière organique dissoute ainsi que du pH de la solution de sol (figure 32). On y présente 1) la sorption de Cu et Pb en l'absence de MOD (figure 32a) ainsi que 2) la sorption de ces deux métaux traces en présence de concentrations de COD faible et élevée (figure 32b).

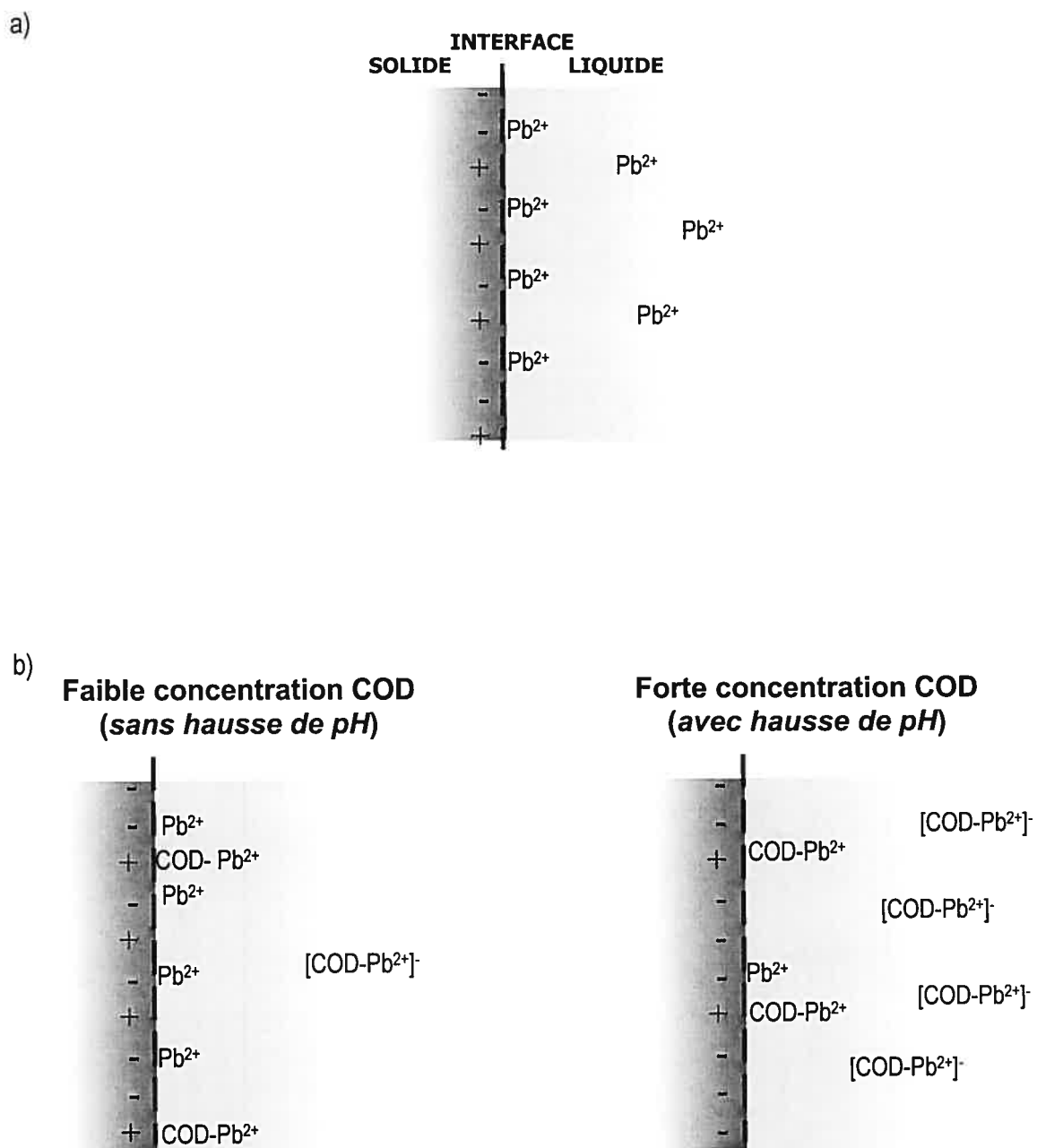


Figure 32 Modèle conceptuel de la sorption de Cu et Pb sur l'horizon de sol B_t sous l'influence de différentes concentrations de COD : a) sorption de Pb sur le sol en l'absence de COD, b) sorption Pb sur le sol en présence d'une faible ou d'une forte concentration de COD. Noter que Pb²⁺ est utilisé pour représenter les ions bivalents de Pb et Cu.

Dans le modèle présenté, en comparaison à un système sans matière organique dissoute, on remarque une hausse de la sorption de Cu et Pb en présence d'une faible concentration de COD et une diminution de la sorption de ces deux métaux en présence d'une plus grande concentration de COD en solution (figure 32).

À faible concentration de COD, la charge de surface des particules de sol n'est pas affectée significativement. Non seulement les sites chargés négativement à la surface du sol sorbe la même quantité de métaux libres qu'en l'absence de COD (figure 32a vs 32b), mais la formation des complexes organo-métalliques Cu-COD et Pb-COD, chargés négativement, contribue à sorber davantage de métaux par le biais de la rétention du complexe métal-COD sur les sites chargés positivement (figure 32b).

Toutefois, l'introduction d'une plus grande concentration de COD en solution augmente légèrement le pH de la solution, comme nous l'avons constaté dans cette étude, et provoque une hausse de la charge nette négative de la surface des particules de sol ainsi qu'une plus grande ionisation de la matière organique dissoute présente en solution. Bien que l'augmentation du pH de la solution contribue normalement à accroître le nombre de sites chargés négativement capables de sorber le Cu et le Pb libres en solution, une diminution générale de la sorption de Cu et Pb est causée par l'intensification de la formation de complexes organo-métalliques dissous et chargés négativement (la constante de stabilité métal-COD est relativement forte pour Cu et Pb) et par la baisse du nombre de sites chargés positivement.

Selon la littérature, la complexation organo-métallique en solution est responsable de la diminution de la sorption de métaux traces comme Cu et Pb et, par conséquent, de leur mobilité dans les sols (Berggren *et al.*, 1990; Puls *et al.*, 1991; Vulava *et al.*, 1997; Morera *et al.*, 2001; Burton *et al.*, 2003). Dans une étude sur la complexation de Cu et Pb par le COD dans les eaux souterraines, Christensen *et al.* (1999) ont observé que plus de 85% du contenu en Cu et Pb se trouve sous la forme organo-complexée. Berggren (1989) a aussi démontré que Cu et Pb présents dans les horizons A de Cambisols le sont principalement sous la forme de complexes organo-métalliques. Tyler (1981) rapporte que la corrélation entre la concentration de matière organique

dissoute et Pb dans les solutions de sol des horizons E de Podzols est si forte, qu'aucun autre mécanisme de transport que celui par complexation organo-métallique ne lui semble possible.

Somme toute, il semble que l'organophilie de Cu et Pb puisse expliquer l'effet de la matière organique dissoute sur leur sorption, la nature de cet effet étant conditionnée par le pH de la solution. Ce mécanisme pourrait, par le fait même, être en partie responsable du transport de ces deux métaux traces dans les écosystèmes terrestres et aquatiques.

5.3 L'EFFET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE SUR LA SORPTION DE Cd

Le comportement de sorption de Cd en présence de matière organique dissoute est distinct de celui des deux autres métaux étudiés. En effet, bien que l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption de Cd dans le sol soit également influencé par le pH du système (Chubin et Street, 1981), l'influence du pH demeure, tout de même, moins importante que pour Cu et Pb (Inskeep et Baham, 1983; Collins *et al.*, 2003). Comme Cd ne possède qu'une faible constante de stabilité avec la matière organique dissoute du sol (Lindsay, 1979), l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption de ce métal devrait être peu influencé par le pH. À cet égard, Vermeer *et al.* (1999) ont observé une faible variation de la sorption de Cd sur l'hématite en présence d'acide humique de Aldrich, et ce, tant à pH 4 qu'à pH 6 ou même 9. En fait, à pH acide, la charge nette de l'hématite est positive (pH inférieur à son PCNZ). Sous ces conditions, l'hématite ne sorbe pas ou peu le Cd libre en solution, mais la sorption de Cd sous la forme de complexes organo-métalliques chargés négativement, augmente. Cependant, suite à une hausse du pH, l'augmentation de la charge nette négative à la surface de l'hématite (pH supérieur à son PCNZ) permet la sorption de Cd sous la forme libre. Cette sorption sous la forme Cd^{2+} serait moins probable si ce métal possédait une constante de stabilité élevée avec la matière organique dissoute. En effet, le Cd serait davantage sous la forme Cd-COD chargé négativement. Cette situation aurait pour conséquence, comme c'est le cas pour Cu et Pb dans cette étude, de réduire la rétention de Cd sur la surface de l'hématite puisque sa charge nette devient de plus en plus négative à mesure que le pH augmente.

Dans notre étude, l'effet de l'ajout de matière organique dissoute sur le pH des solutions contenant Cd est moins prononcé que pour le cas des expériences menées avec Cu et Pb. Le pH de la solution de sol peut donc difficilement servir de base pour expliquer le comportement de sorption de Cd en présence de MOD, et ce, d'autant plus si l'on considère la plus faible constante de stabilité de Cd avec la MOD ainsi que l'effet systématique du ratio HPO/HPI sur sa sorption. En fait, l'analyse des résultats concernant l'effet de la MOD sur la sorption de Cd mène à penser que le type de complexation organo-métallique formé en solution (de type hydrophobique (Cd-COD_{HPO}) ou de type hydrophilique (Cd-COD_{HPI})) est à l'origine de l'explication de l'effet de la MOD sur la sorption de Cd. D'abord, la sorption de Cd sur le sol étudié semble augmenter avec la baisse du ratio HPO/HPI (figure 23 et tableau XI). Pourtant, les expériences de sorption de la matière organique dissoute en l'absence de métaux nous ont révélé que la matière organique dissoute possédant la plus grande proportion de composés hydrophobiques est celle qui semble être la plus sorbée sur le sol (figure 26). Aussi, comme nous avons pu le noter lors de l'analyse des résultats concernant la différence de sorption du COD en présence et en l'absence de métaux (figure 27), la présence de Cd diminue la sorption de la MOD possédant un haut ratio HPO/HPI (MOD extraite à partir de FH) alors qu'elle augmente celle qui possède un plus faible ratio (MOD extraite à partir de L1 et L2). Il se pourrait donc que la formation de complexes organo-métalliques de type Cd-COD_{HPI} en solution confère une plus grande affinité à Cd ainsi qu'à la MOD pour le sol à l'étude alors que la formation de complexes Cd-COD_{HPO} tende à inhiber sa rétention.

Afin de décrire l'effet de la matière organique dissoute ainsi que de son ratio HPO/HPI sur le comportement de sorption de Cd sur le sol étudié, nous proposons un modèle conceptuel basé sur le type de complexe Cd-COD formé en solution et sur l'affinité de ces complexes pour le sol à l'étude (figure 33). On y présente 1) la sorption de Cd en l'absence de matière organique dissoute (figure 33a), 2) la sorption de matière organique dissoute en l'absence de métaux (figure 33b) et 3) la sorption de métaux en présence de matière organique dissoute (figure 33c). Il est à noter que pour les cas impliquant la présence de matière organique dissoute, nous présentons un scénario qui distingue la matière organique dissoute de haut ratio HPO/HPI de celle qui possède un faible ratio.

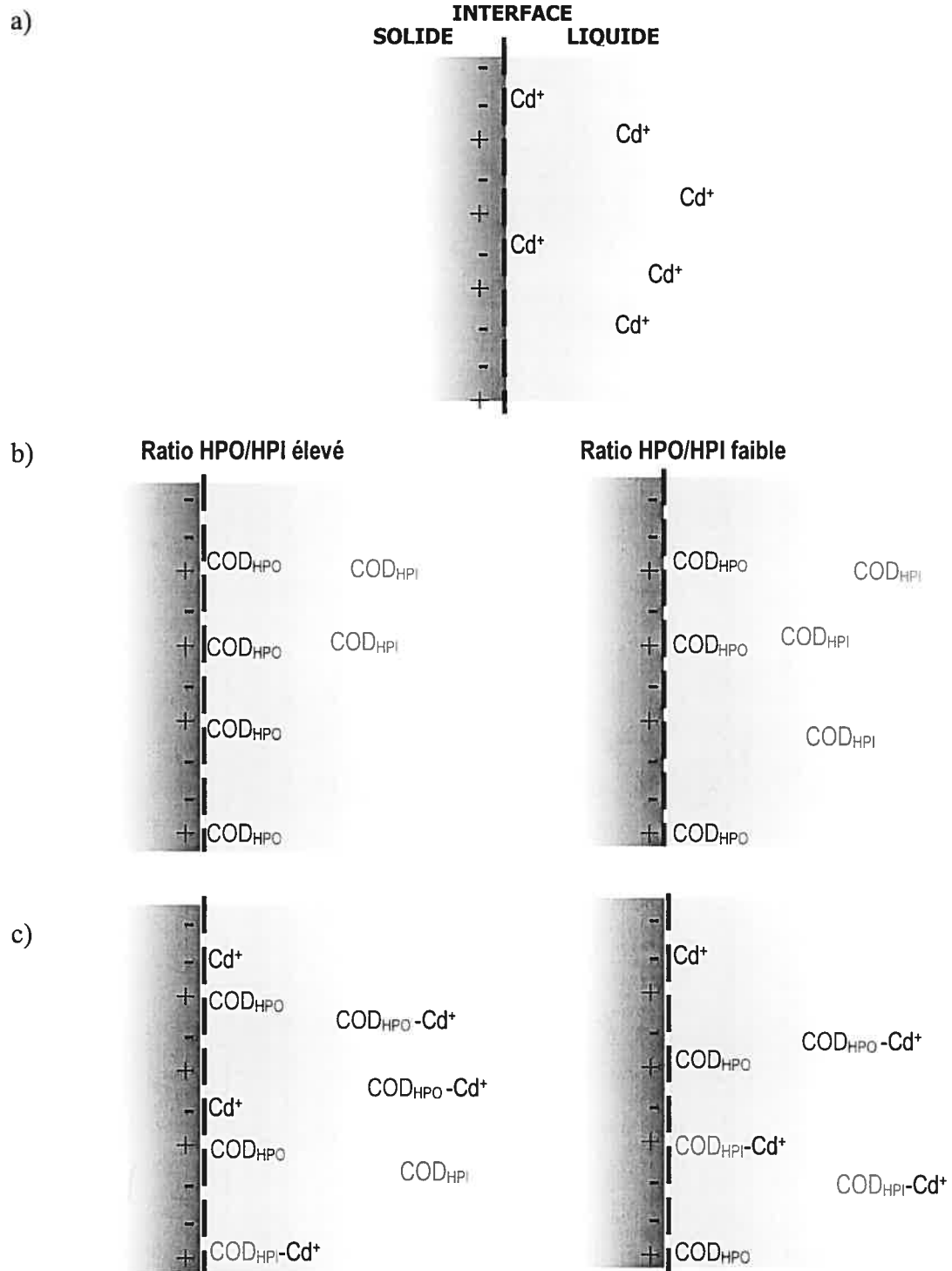


Figure 33 Modèle conceptuel de la sorption de Cd sur l'horizon de sol B_r sous l'influence de la MOD possédant différents ratios HPO/HPI : a) sorption de Cd sur le sol en l'absence de MOD, b) sorption de la MOD sur le sol en l'absence de métaux et c) sorption de Cd sur le sol en présence de MOD.

Dans le modèle proposé, lorsque Cd est en présence d'un haut ratio HPO/HPI, il se forme peu de complexes organo-métalliques Cd-COD_{HPI} au profit de la formation de complexes organo-métalliques de type Cd-COD_{HPO}. En supposant que les complexes Cd-COD_{HPI} possèdent une meilleure affinité que les complexes Cd-COD_{HPO} pour le sol, il devient possible d'expliquer l'effet du ratio HPO/HPI sur la sorption de Cd par le sol.

D'abord, en examinant le scénario portant sur le ratio HPO/HPI élevé de la figure 33, on observe que bien que la présence de complexes Cd-COD_{HPI} puisse engendrer une augmentation de la sorption Cd sur le sol (figure 33c vs 33a correspondant à la figure 23 des résultats), les complexes Cd-COD_{HPO}, demeurent en solution et diminuent la sorption de la matière organique (figure 33b vs 33c correspondant à la figure 27 avec FH) qui serait, autrement, fortement sorbée sur cette surface (figure 33b vs 33c correspondant à la figure 26 des résultats). En outre, on note, pour le scénario portant sur le faible ratio HPO/HPI, que lorsque la matière organique dissoute est en présence de Cd, il se forme une plus grande quantité de complexes Cd-COD_{HPI} qui, non seulement, augmentent la sorption de Cd sur le sol (figure 33c vs 33a correspondant à la figure 23 des résultats) mais, augmentent aussi la sorption de la matière organique dissoute (figure 33b vs 33c correspondant à la figure 27 avec L1 et L2), qui serait, autrement, plus faiblement attirée par le sol (figure 33b vs 33c correspondant à la figure 26). Bien que Keefer et Sing (1986) aient aussi observé une plus grande sorption de Cd sous la forme organo-métallique Cd-COD_{HPI} sur des particules de sol argileuses, le modèle proposé exige d'être vérifiée de façon plus rigoureuse.

En somme, il semble que la grande affinité des complexes Cd-COD_{HPI} pour le sol à l'étude puisse expliquer l'effet du ratio HPO/HPI sur la sorption de Cd par le sol. Seulement, étant donné le faible nombre d'étude réalisée sur l'influence du ratio HPO/HPI sur les mécanismes de sorption des métaux dans les sols, cette hypothèse devient une avenue de recherche des plus prometteuses.

5.4 RÔLE DU RATIO HPO/HPI SUR LE COMPORTEMENT DES MÉTAUX DANS LE SOL.

L'hypothèse de recherche voulant que la matière organique dissoute du sol qui possède un haut ratio HPO/HPI est susceptible d'augmenter la sorption des métaux traces dans les sols doit être rejetée. En effet, il apparaît que bien que la fraction hydrophobique des extraits de la matière organique dissoute retenue pour l'étude possèdent une plus grande affinité pour le sol, elle ne contribue pas à hausser la sorption de Cd, Cu et Pb dans l'horizon B de Podzols. C'est même plutôt l'inverse pour Cd; plus le ratio HPO/HPI est petit, plus la MOD augmente la sorption de ce métal.

Ainsi, malgré le fait que Guggenberger *et al.* (1994) aient observé, dans leur étude sur l'organo-complexation des métaux traces à l'intérieur des horizons A et B de Podzol, que les composés hydrophiliques possèdent une plus grande capacité, comparativement aux composés hydrophobiques, à complexer les métaux en solution, il n'en demeure pas moins que ce type de composés ne peut, selon notre étude, être responsable d'une diminution de la sorption de Cd dans l'horizon B de ces sols. D'autre part, bien que Zhou et Wong (2001) aient suggéré, suite à leur étude sur l'effet de la matière organique dissoute sur la sorption de Cu par des loams sableux, que plus le ratio HPO/HPI est élevé, plus la sorption de Cu dans le sol devrait diminuer, il apparaît, d'après les résultats de notre étude, que ce ne soit pas le cas. L'influence de la matière organique dissoute sur la sorption de Cu (ainsi que celle de Pb) se manifesterait plutôt simplement à travers l'effet de la concentration de COD en solution.

Bien qu'elle ait été menée à l'échelle du laboratoire, notre étude permet, tout de même, de mieux comprendre divers aspects de l'effet de la matière organique dissoute sur le comportement des métaux traces à l'échelle du terrain, et ce, tant pour les métaux qui possèdent une forte affinité pour la matière organique dissoute que ceux qui en possèdent une faible.

En ce qui a trait au comportement de Cd, nous savons que la rétention de ce métal à la surface des sols est plus faible que celle de Pb et de Cu (Keller et Védy, 1994; Keller et Domergue, 1996; Li et Shuman, 1996; Kabala et Singh, 2001). Cependant, même si le Cd (ou tout autre métal possédant un comportement similaire vis-à-vis la MOD) parvient à migrer plus facilement que Cu et

Pb à travers les horizons organiques des sols, notre étude montre, d'une part, que la matière organique dissoute provenant d'écosystèmes forestiers contribuerait à accentuer la rétention de Cd dans un horizon B podzolique. D'autre part, notre étude montre aussi que la proportion de substances hydrophiliques produites par la matière organique du sol conditionnerait l'intensité de la rétention de ce métal dans l'horizon B, les substances hydrophiliques augmentant probablement la rétention de Cd sous la forme d'un complexe Cd-COD_{HPI}.

De plus, en ce qui a trait au comportement de Cu et Pb (ou tout autre métal possédant un comportement similaire vis-à-vis la matière organique dissoute), les résultats de notre étude suggèrent qu'une fois que ces métaux sont solubilisés et complexés à un agent liant organique en solution, ils migrent plus facilement vers les eaux souterraines lorsqu'ils traversent un horizon B podzolique riche en matière organique dissoute. Ils seraient, par contre, davantage retenus par un processus de sorption sur des sites chargés négativement dans les horizons pauvres en MOD. À cet égard, les oxydes (ex. : hématite) et les oxyhydroxydes (ex. : goethite), qui sont positivement chargés en milieu acide, jouent probablement un rôle important dans la rétention de Cu et Pb sous la forme organo-complexé en raison de leur capacité à retenir ces complexes anioniques à leur surface (Rueda *et al.*, 1985; Sposito, 1984; Berggren *et al.*, 1990; McBride, 1994; Sparks, 1995).

Ainsi, même si le transport de métaux comme Cu et Pb dans les sols n'est pas directement affecté par le ratio HPO/HPI de la solution de sol, il demeure, tout de même, influencé par l'effet que possède la matière organique dissoute sur ce type de métal. Conséquemment, c'est le taux de dissolution de la matière organique du sol, à son tour conditionné par les paramètres morphoclimatiques des différents écosystèmes, ainsi que les conditions de drainage du sol, qui gouverneraient l'influence de la matière organique dissoute sur le transport des métaux possédant une forte affinité pour elle

6. CONCLUSION

L'utilisation de la technique de fractionnement de la matière organique dissoute (en substances hydrophobes - HPO et hydrophiles – HPI) de Leenheer (1981) et la possibilité qu'elle offre d'étudier la réactivité de la matière organique dissoute naturelle vis-à-vis des métaux ont permis d'améliorer la connaissance et la compréhension de l'influence de la matière organique dissoute sur les mécanismes de sorption de Cd, Cu et Pb dans les horizons B de sols podzoliques.

Les résultats ont montré que l'influence de la matière organique dissoute sur la sorption des trois métaux ne se manifeste pas par l'intermédiaire des mêmes propriétés de la matière organique. D'une part, on a constaté que la sorption de Cd est fortement influencée par le ratio HPO/HPI. Ainsi, plus son contenu hydrophilique est élevé, plus la matière organique dissoute contribue à accroître la sorption de Cd à la surface des particules de sols. D'autre part, nous avons aussi observé que le ratio HPO/HPI n'explique pas l'influence de la matière organique dissoute sur la sorption de Cu et Pb. Nous proposons plutôt que le caractère organophilique de ces deux métaux domine la réaction et que le rôle du ratio HPO/HPI lui est subordonné dans la réaction entre le sol, Cu et Pb et la matière organique. En fait, l'influence du ratio HPO/HPI sur la sorption des métaux traces par le sol semble dépendre davantage du degré de stabilité des complexes organo-métalliques présents dans la solution du sol, la formation desquels étant gouvernée par l'affinité mutuelle entre la matière organique dissoute et les ions métalliques constituant le complexe. Ces observations ont été intégrées dans un modèle conceptuel décrivant la dynamique du système métal-MOD-sol.

Les résultats obtenus ont aussi permis d'étudier le comportement de sorption de la matière organique dissoute dans les sols. Non seulement avons-nous pu constater qu'un haut ratio HPO/HPI augmente la rétention de la matière organique dissoute dans le sol, mais il a également été possible d'observer que la présence des trois métaux peut soit augmenter ou, encore, diminuer la sorption de la matière organique dissoute sur le sol selon la nature du métal et de matière organique dissoute étudiée.

Notre étude a ainsi permis d'améliorer le niveau de compréhension des mécanismes contrôlant la rétention et la mobilité des métaux traces dans les sols affectés par des dépôts de métaux traces d'origine anthropique. La compréhension fine de ces mécanismes est fondamentale pour la connaissance, la gestion et la modélisation des écosystèmes terrestres (ainsi que pour les écosystèmes aquatiques associés) subissant ce type de stress environnemental. À toute fin pratique, les résultats observés montrent la nécessité d'intégrer le type de matière organique dissoute dans les modèles biogéochimiques simulant l'évolution des écosystèmes terrestres comme GEOCHEM ou WHAM. Dans un contexte où les apports de métaux traces provenant des activités anthropiques deviennent de plus en plus abondants au sein des environnements terrestres et aquatiques, notre étude trouve donc toute son utilité dans l'appui qu'elle peut fournir aux chercheurs et aux décideurs qui tentent d'évaluer la quantité de métaux traces que les sols peuvent accepter sans que leurs concentrations n'atteignent des niveaux toxiques pour les organismes vivants.

Bien que le modèle conceptuel proposé se base sur les nombreuses observations faites dans cette étude et qu'il corrobore les résultats de plusieurs autres, il exige, néanmoins, d'être vérifié dans le cadre de travaux futurs.

Dans un premier temps, l'effet du ratio HPO/HPI sur les métaux possédant une faible affinité pour la matière organique devrait faire l'objet de recherches plus avancées. Bien que la sorption de Cd ait été influencée par le ratio HPO/HPI, il demeure primordial d'établir si l'influence de ce ratio se manifeste pour l'ensemble des métaux traces possédant une faible constante de stabilité avec la matière organique dissoute. Il est également à noter que Cd est le métal qui a été le moins fortement sorbé sur le sol à l'étude. Ainsi, bien que la question de l'affinité du métal pour la matière organique dissoute soit très pertinente, il n'en demeure pas moins que l'intensité de la sorption du métal sur le sol doit également être considérée lors de travaux impliquant l'étude de l'effet du ratio HPO/HPI sur les métaux faiblement organophiles.

Dans un deuxième temps, il serait impératif, dans le cadre de travaux futurs, d'établir l'existence réelle des composés organo-métalliques possédant un caractère hydrophobique ($\text{Me-COD}_{\text{HPO}}$) ou hydrophilique ($\text{Me-COD}_{\text{HPI}}$) dans la solution de sol de terrain. Cette démarche permettrait de tester la validité du modèle conceptuel proposé. Aussi, si l'existence de ces

complexes est confirmée, l'étude de leur comportement de sorption dans le sol serait, dès lors, une avenue de recherche prometteuse puisqu'elle permettrait d'établir si le caractère (hydrophobique ou hydrophilique) des complexes organo-métalliques constitue vraiment la raison qui explique l'effet du ratio HPO/HPI sur la sorption des métaux trace possédant une faible affinité pour la matière organique.

7 - BIBLIOGRAPHIE

- Abd-Elfattah, A. et K. Wada. 1981. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.* 32:271-283.
- Adriano, D.C. 1986. *Traces Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York. p. 2-21.
- Ali, M.A. et D.A. Dzombak. 1996. Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 : 291-304.
- Alloway, B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils*. John Wiley and Sons. New York. 339 p.
- Asher, L.E. et B. Bar-Yosef. 1982. Effects of pyrophosphate, EDTA, DTPA on zinc sorption by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46 : 271-276.
- Baham, J. et G. Sposito. 1986. Proton and metal complexation by water-soluble ligands extracted from anaerobically digested sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 15 : 239-244.
- Balasoïu, C.F., G.J. Zagury et L. Deschênes. 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils : influence of soil composition. *Sci. Tot. Environ.* 280:239-255.

- Balcke, G.U., N.A. Kulikova, S. Hesse, F.-D. Kopinke, I.V. Perminova et F.H. Frimmel. 2002. Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1508-1812.
- Barrow, N.J. et B.R. Whelan. 1998. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and goethite, and on uptake by plants. *Eur. J. Soil Sci.* 49 : 683-692.
- Bar-Tal, A., B. Bar-Yosef et Y. Chen. 1988. Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on montmorillonite. *Soil Sci.* 146 : 367-373.
- Beijer, K., A. Jernelöv. 1986. Sources, transport and transformation of metals in the environment, Dans *Handbook on the toxicology of metals*, L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, Elsevier. Vol.1, p. 68-84.
- Benyahya, L. et J.M-. Garnier. 1999. Effect of salicylic acid upon trace-metal sorption (Cd^{II}, Zn^{II}, Co^{II}, and Mn^{II}) onto alumina, Silica, and Kaolinite as a fonction of pH. *Environ. Sci. Technol.* 33 : 1398-1407.
- Berggren, D. 1992. Speciation and mobilization of aluminium et cadmium in podzols and cambisols of S. Sweden. *Water Air Soil Pollut.* 62 : 125-156.
- Berggren, D. 1989. Speciation of aluminium, cadmium, copper, and lead in humic soil solutions – a comparison of the ions exchange column procedure and equilibrium dialysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 35 : 1-15.

- Berggren, D., B. Bergkvist, U. Falkengren-Grerup, L. Folkesson et G. Tyler. 1990. Metal solubility and pathways in acidified forest ecosystems of South Sweden. *Sci. Tot. Environ.* 96 : 103-114.
- Bergkvist, B., L. Folkesson et D. Berggren. 1989. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 47 : 217-286.
- Birkeland, P.W. 1999. *Soil and geomorphology*. Oxford University Press, New York, 372 p.
- Boekhold, A.E., E.J.M. Temminghoff et S.E.A.T.M. van der Zee. 1993. Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid soil. *J. Soil. Sci.* 44 : 85-96.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal et G. A. O'Connor. 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, USA, 329p.
- Bolan, N.S., R. Naidu, J.K. Syers et R.W. Tillman. 1999. Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agron.* 67 : 87-139.
- Bollag, J.-M., J. Dec et P.M. Huang. 1998. Formation mechanisms of complex organic structures in soil habitats. *Adv. Agron.* 62 : 237-266.
- Brady, N.C. 1984. Chapitre 4, Organic matter of mineral soils. Dans *The nature and properties of soils*. Macmillan Publishing Company. p. 254-282.

- Burton, E.D., D.W. Hawker et M.R. Redding. 2003. Estimating sludge loadings to land based on trace metal sorption in soil : effect of dissolved organo-metallic complexes. *Wat. Res.* 37:1394-1400.
- Campbell, G.D., Galicia, H.F. et P.W Schindler. 1987. Binding of cadmium by montmorillonite-humic acid mixtures : miscible-displacement experiments. *Aust. J. Soil Res.* 25 : 391-403.
- Catlett, K. M., D.M. Heil, W.L. Lindsay et M. H. Ebinger. 2002. Soil chemical properties controlling zinc²⁺ activity in 18 Colorado soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1182-1189.
- Chairidchai, P. et G.S.P. Ritchie. 1993. Zinc adsorption by sterilized and non-sterilized soil in the presence of citrate and catéchol. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24 : 261-275.
- Chairidchai, P. et G.S.P. Ritchie. 1992. The effect of pH on zinc adsorption adsorption by a lateritic soil in the presence of citrate and oxalate. *J. Soil Sci.* 43 : 723-728.
- Chairidchai, P. et G.S.P. Ritchie. 1990. Zinc adsorption by a lateritic soil in the presence of organic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 : 1242-1248.
- Chang, A.C., J.E. Warneke, A.L. Page et L.J. Lund. 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 13 : 87-91.

Christensen, J.B. , J.J. Botma et T.H. Christensen. 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Wat. Res.* 33:3231-3238.

Christensen, T.H. 1989. Cadmium soil sorption at low concentrations : VIII Correlation with soil parameters. *Water Air Soil Pollut.* 44 : 71-82.

Christensen, T.H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations : Effect of time, cadmium loading, pH, and calcium. *Water Air Soil Pollut.* 21 : 105-114.

Christl, I. R. Kretzschmar. 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65:3435-3442.

Chubin, R.G. et J.J. Street. 1981. Adsorption of cadmium on soil constituents in the presence of complexing ligands. *J. Environ. Qual.* 10 : 225-228.

CNRC (Conseil national de recherche du Canada). 1980. Effets du Mercure dans l'Environnement au Canada. Publications NRCC/CNRC, Ottawa, publication 16742 : 87-103.

Collins. R.N., G. Merrington, M.J. McLaughlin et J.-L. Morel. 2003. Organic ligand and pH effect on isotopically exchangeable cadmium in polluted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67:112-121.

Cosovic, B. et V. Vojvodic. 1989. Adsorption behaviour of the hydrophobic fraction of organic matter in natural waters. *Marine Chem.* 28 : 183-198.

- Coughlin, B.R. et A.T. Stone. 1995. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , and Pb^{II}) onto goethite : Effect of acidification, Fe^{II} addition, and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.* 29 : 2445-2455.
- David, M.B., G.F. Vance, J.M. Rissing et F.J. Stevenson. 1989. Organic carbon fractions extracts of O and B horizons from a New England Spodosol : Effects of acid treatment. *J. Environ Qual.* 18 : 212-217.
- Davis, J.A. 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46 : 2381-2393.
- Davis, J.A. et R. Gloor. 1981. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide. Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.* 15 : 1223-1229.
- Davis, J.A. et J.O. Leckie. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 67 : 91-107.
- Dawson, H.J., F.C. Ugolini, B.F. Hrutford et J. Zachara. 1978. Role of soluble organics in the soil processes of a Podzol, Central Cascades, Washington, *Soil Sci.* 126 : 290-296.
- Dixon, J.B et S.B. Weed (eds). 1989. Minerals in soil environments. 2nd edition, book series #1, Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, 1244p.

- Easthouse, K.B., J. Mulder, N. Christophersen et H.M. Seip. 1992. Dissolved organic carbon fractions in soil and stream water during variable hydrological conditions at Birkenes, Southern Norway. *Water Resour. Res.* 28 : 1585-1596.
- Elliott, H.A. et C.M. Denny. 1982. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands. *J. Environ. Qual.* 11 : 658-662.
- Elliott, H.A. et C.P. Huang. 1979. The adsorption characteristics of Cu(II) in the presence of chelating agents. *J. Colloid Interface Sci.* 70 : 29-45.
- Elliott, H.A., M.R. Liberati et C.P. Huang. 1986. Competitive adsorption of heavy metal by soils. *J. Environ. Qual.* 15 : 214-219.
- Ellis, S et A. Mellor. 1995. *Soils and Environment*, K. Richards (ed). Routledge Physical Environment Series, Londre. 364 p.
- Esser, K.B., P.A. Helmke et J.G. Bockheim. 1991. Trace element contamination of soils in the Indiana dunes. *J. Environ. Qual.* 20 : 492-496.
- Evanko et Dzombak. 1998. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.* 23 : 1046-1056.
- Evans, L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23 : 1047-1056.

Farrar, H. et W.F. Pickering. 1977. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Aust. J. Chem.* 30 : 1417-1422.

Filius, A., T. Streck et J. Richter. 1998. Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH : Isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.* 27 : 12-18.

Forbes, E.A., A.M. Posner et J.P. Quirk. 1974. The specific adsorption of inorganic Hg(II) species and Co(III) complex ions on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 49:403-409.

Fox, T.R. 1995. The influence of low-molecular-weight organic acids on properties and process in forest soils. Dans *Carbon forms and fonctions in forest soils. Chap. 4*; W.W. McFee et J.M. Kelly (eds.) SSSA, Madison, Wisconsin, p.43-62.

Gagnon C., M. Arnac et J.-R. Brindley. 1992. Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals. *Wat. Res.* 26:1067-1072.

Garcia-Miragaya, J. et A.L. Page. 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 40 : 658-663.

Ge, Y. 2000. Chemical speciation and solubility of Cd, Hg, and Pb in eastern Canadian soils, Ph. D. proposal.

- Gee, G.W. et J.W. Baudder. 1986. Particle-size analysis. P. 383-412. Methods of soil analysis. Part 1-Physical and mineralogical methods. Second edition. Edi. Klute A. American Society of Agronomy and Soil Science of America . Madison. Wisconsin. 1188p.
- Gomes, P.C., M.P.F. Fontes, A.G. da Salva, E.S. Mendonça et A.R. Netto. 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 65 : 1115-1121.
- Gray, C.W., R.G. McLaren, A.H.C. Roberts et L.M. Condron. 1999. Solubility, sorption and desorption of native and added cadmium in relation to properties of soils in New Zealand. Eur. J. Soil Sci. 50 : 127-137.
- Gu, B., J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang et J. F. McCarthy. 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Geochim. Cosmochim. Acta. 59 : 219-229.
- Guggenberger, G., B. Glaser et W. Zech. 1994. Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fraction in a spodosol A and B horizon. Wat. Air Soil Pollut. 72 : 111-127.
- Günther, T. 1992. The role of trace elements for life from the point of view of an analytical chemist, Dans *Metal Compounds in Environment and Life (Interaction between chemistry and biology*, E. Merian et W. Haerdi, 4 : 1-22.
- Gupta, G.C. et F.L. Harrison. 1982. Effect of humic acid on copper adsorption by kaolin. Water Air Soil Pollut. 17 : 357-360.

- Haas, C.N et N.D. Horowitz. 1986. Adsorption of cadmium to kaolinite in the presence of organic material. *Water Air Soil Pollut.* 27 : 131-140.
- Harter, R.D. et R. Naidu. 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 : 597-612.
- Harter, R.D. et R. Naidu. 1996. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Soil Sci.* 55:219-263.
- Harter, R.D. et R. Naidu. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.* 55 : 219-263.
- He, Q.B. et B.R. Singh. 1993. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *J. Soil Sci.* 44 : 641-650.
- Hendershot, W. H. et M. Duquette. 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 : 605-608.
- Huang, C.P. et Y.T. Lin. 1981. Specific adsorption of Co(II) and [Co(III)EDTA]⁻ complexes on hydrous oxides surfaces. Dans *Adsorption from Aqueous Solutions*. P.H. Tewari (ed). Plenum Press, New York, p. 61-91.
- Inskip, W.P. et J. Baham. 1983. Competitive complexation of Cd(II) and Cu(II) by water-soluble organic ligands and Na-Monmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 1109-228.

James, R.O. et M.G. MacNaughton. 1977. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41 : 1549-1555.

Jardine, P.M., N.L. Weber et J.F. McCarthy. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53 : 1378-1385.

Jekel, M.R. 1986. Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. *Wat. Res.* 20:1535-1542.

Jenne, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.* 73 : 337-387.

Kabala, C. et R. Singh. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30:485-492.

Kabata-Pendias, A., H. Pendias. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd Edition. CRC Press. Londres. 413 p.

Kaiser, K. et W. Zech. 1998. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils. *Soil Sci.* 163 : 714-725.

Kaiser, K. et W. Zech. 1997. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61 : 64-69.

- Kaiser, K., G. Guggenberger et W. Zech. 1996. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma*. 74 : 281-303.
- Kaiser, K., G. Guggenberger, L. Haumaier et W. Zech. 1997. Dissolved organic matter sorption on subsoils and soil minerals phases studied by ^{13}C -NMR and DRIFT-spectroscopy. *Eur. J. Soil Sci.* 48 : 301-310.
- Keefer, R.F. et R.N. Singh. 1986. Correlation of metal-organic fraction with soil properties in sewage-sludge-amended soils. *Soil Sci.* 142 : 20-26.
- Keller, C et F.-L. Domergue. 1996. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe, and some major elements in gravitational waters of a podzol. *Geoderma*. 71 : 263-274.
- Keller, C. et J.-C. Védy. 1994. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.* 23 : 987-999.
- Kinniburgh, D.G., M.L. Jackson et J.K. Syers. 1976. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40 : 796-799.
- Klute, A. (ed.) 1986. *Methods of soil analysis. Part 1 : Physical and mineralogical methods.* 2^{ième} éd. Agronomy # 9, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 1188 p.

- Lagerwerf, J.V. et D.L. Brower. 1974. Effect of a smelter on the agricultural conditions in the surrounding environment, Dans *Trace substances in environmental health*. D.D. Hemphill (ed). 8 : 203-212.
- Lagerwerf, J.V. et D.L. Brower. 1972. Exchange adsorption of trace quantities of cadmium in soils treated with chlorides of aluminium, calcium and sodium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36 : 734-737.
- Langlois, J. 1997. La cinétique de la désorption du SO_4 dans les sols acides forestiers en présence d'anions organiques. Mémoire de maîtrise, département de géographie, Université de Montréal. 86 p.
- Leenheer, J.A. 1981, Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and waste waters. *Environ. Sci. Technol.* 15 : 578-587.
- Leenheer, J.A. et E.W.D. Huffman, Jr. 1979. Analytical method for dissolved-organic carbon fractionation. *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.* 79-4. 16 p.
- Leenheer, J.A. et E.W.D. Huffman, Jr. 1976. Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins. *J. Res. U.S. Geol. Surv.* 4 : 737-751.
- Levy, R. et C.W. Francis. 1976. Adsorption and desorption of cadmium by synthetic and natural organo-clay complexes. *Geoderma* 15 : 361-370.

Li, Z. et L.M. Shuman. 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161 : 656-666.

Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons. 449 p.

Liu, C., A.I. Frenkel, A. Vairavamurthy et P.M. Huang. 2001. Sorption of cadmium on humic acid : mecanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray adsorption fine structure spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.* 81 : 337-348.

Livens, F.R. 1991. Chemical reactions of metals with humic material. *Environ. Pollut.* 70 : 183-208.

Lund, U. et A. Fobian. 1991. Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma.* 49 : 83-103.

Mace, J.E., R.C. Graham et C. Amrhein. 1997. Anthropogenic lead distribution in rodent-affected and undisturbed soils in southern California. *Soil Sci.* 162 : 46-50.

Malcolm, R.L. 1993. Concentration and composition of DOC in soils, streams, and ground waters
Dans *Organic substances in soil and water : natural constituents and their influences on
contaminants behaviour*. A.J. Beck, K.C. Jones, M. H.B. Hayes et U. Mingelgrin (eds) The
Royal society of chemistry. p. 19-30.

Mantoura, R.F.C. and J.P. Riley. 1975. The analytical concentration of humic substances from natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 76 : 97-106.

- Martin, R.B. 1986. Metals Ions in Biological Systems. Sigel, H., (ed). Dekker, New York, Vol. 20 : 21-65.
- McBride, M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. Dans *Handbook of Soil Science*. M.E. Sumner (ed). CRC Pres, Londres p. B265-B302.
- McBride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soil, Oxford University Press, New York. 406 p.
- McBride, M.B. 1989a. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. *Adv. Soil Sci.* 10:1-56.
- McBride, M.B. 1989b. Surface chemistry of soil mineral, Dans *Minerals in soil environment*, 2nd Ed. J.B. Dixon et S.B. Weed (eds), SSSA Book Series No.1, USA, p. 35-88.
- McBride, M.B. 1985. Influence of glycine on Cu²⁺ adsorption by microcrystalline gibbsite and boehmite. *Clays Clay Miner.* 33 : 397-402.
- McBride, M.B. S. Sauvé et W. Hendershot. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Europ. J. Soil Sci.* 48 : 337-346.
- McCarthy, J.F. et J.M. Zachara. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 : 496-502.

- McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil. Res.* 18 : 61-73.
- McKnight, D.M., K.E. Bencala, G.W. Zellweger, G.R. Aiken, G.L. Feder et K.A. Thorn. 1992. Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminium and iron oxides occurring at the confluence of Dur Creek with the Snake River, Summit County, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 26 : 1388-1396.
- Meier, M., K. Namjesnik-Dejanovic, P.A. Maurice, Y.-P. Chin et G.R. Aiken. 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite. *Chem. Geol.* 157 : 275-284.
- Moore, T.R, et L. Matos. 1999. The influence of source on the sorption of dissolved organic carbon by soils. *Can. J. Soil Sci.* 79 : 321-324.
- Mora S. A. et N. J. Barrow. 1996. The effect of time of incubation on the relation between charge and pH of soil. *Eur. J. Soil Sci.* 47 : 131-136.
- Morera, M.T., J.C. Echeverria et J.J. Garrido. 2001. Mobility of heavy metals in soils amended with sewage sludge. *Can. J. Soil. Sci.* 81 : 405-414.
- Murphy, E.M. et J.M. Zachara. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma.* 67 : 103-124.

- Naidu, R. et R.D. Harter. 1998. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62 : 644-650.
- Naidu, R., N.S. Bolan, R.S Kookana et K.G. Tiller. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European J. Soil Sci.* 45 : 419-429.
- Naidu, R., R.S. Kookana, M.E. Summer, R.D. Harter et K.G. Tiller. 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils : A review. *J. Environ. Qual.* 26 : 602-617.
- Neuman, D.R. et D.J. Dolhopf. 1992. Lead Levels in Blood from Cattle Residing near a Lead Smelter. *J. Environ. Qual.* 21 : 181-184.
- Norrman, B. 1993. Filtration of water samples for DOC studies. *Marine Chem.* 41 : 239-242.
- Ochs, M., B. Cosovic et W Stumm. 1994. Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al_2O_3 and hydrophobic mercury surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58:639-650.
- O'Connor, G.A., C. O'Connor et G.R. Cline. 1984. Sorption of cadmium by calcareous soils : Influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 : 1244-1247.
- Olivier, M.J. 1997. *Chimie Environnementale*, Les Productions Jacques Bernier Enr. 316 p.

- Pais, I. et J. Benton Jones Jr. 2000. The Handbook of Trace Elements. St. Lucie Press, Floride, p. 1-80.
- Pardo, M.T. 2000. Sorption of lead, copper, zinc, and cadmium by soils: Effect of nitriloacetic acid on metal retention. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31: 31-40.
- Petruzzelli, G., G. Guidi et L. Lubrano. 1985. Ionic strength effects on heavy metal adsorption by soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16 : 971-986.
- Pignatello, J.J. 2000. The measurement et interpretation of sorption and desorption rates of organic compounds in soil media. *Adv. Agron.* 69 : 1-73.
- Puls, R.W., R.M. Powell, D. Clark et C.J. Eldred. 1991. Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water Air Soil Pollut.* 57-58 : 423-430.
- Richmond, M.A et R.A Bourbonnière. 1987. Manual for the fractionation of dissolved organic matter in natural waters. Rivers Research Branch, National Water Research Institute, # 87-145. 24p.
- Riffaldi, R. et R. Levi-Minzi. 1975. Adsorption and desorption of Cd on humic acid fraction of soils. *Water Air Soil Pollut.* 5 : 179-184.
- Ross, D.S. et J. Bartlett. 1990. Effects of extraction methods and sample storage on properties of solution obtained from forested Spodosol. *J. Environ. Qual.* 19 : 108-113.

- Rueda, E.H., R.L. Grassi et M.A. Blesa. 1985. Adsorption and dissolution in the system goethite/aqueous EDTA. *J. Colloid Interface Sci.* 106 : 243-246.
- Sanchez-Martin, M.J. and M. Sanchez-Camazano. 1993. Adsorption and mobility of cadmium in natural, uncultivated soils. *J. Environ. Qual.* 22 : 737-742.
- Scheidegger, A.M. et D.L. Sparks. 1996. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Sci.* 161 : 813-831.
- Schnitzer, M. 1986. Binding of humic substance by soil mineral colloids. Dans *Interactions of soils minerals with natural organics and microbes*. P.M. Huang et M. Schnitzer (eds). SSSA. Spec. Publ. 17 SSSA, Madison, Wisconsin, p.77-112.
- Schnitzer, M. et S.U. Khan. 1978. Soil Organic Matter. *Developments in Soil Science* 8. Elsevier. New York, 319 p.
- Schnitzer, M et S.I.M. Skinner. 1967. Organo-metalic in soils. 5. Stability constants of Cu^{++} , Fe^{++} , and Zn^{++} -fulvic acids complexes. *Soil Sci.* 102:361-365.
- Schroth, B.K. et G. Sposito. 1998. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 32 : 1404-1408.
- Sheldrick, B.H. 1984. Analytical methods manual 1984. Land Resource Research Institute contribution no. 84-130, Agriculture Canada, Ottawa.

- Sparks, D.L. 1995. Environmental soil chemistry, Academic Press. Etats-Unis. 267 p.
- Sparks, K.M., B.B. Johnson et J.D. Wells. 1995a. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *Eur. J. Soil Sci.* 46 : 621-631.
- Sparks, K.M., J.D. Wells et B.B. Johnson. 1995b. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.* 46 : 633-640.
- Sposito, G. 2000. Ion exchange phenomena. Dans *Handbook of Soil Science*. M.E. Sumner (ed). CRC Press, Londres. p. B-241-B263.
- Sposito, G. 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, p. 148-169.
- Sposito, G. 1986. Metals Ions in Biological Systems. Sigel, H. (ed). Dekker. New York, Vol. 20 : 1-20.
- Sposito, G. 1984. The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, 234 p.
- Stadler, M. et P.W. Schindler. 1994. The effect of dissolved ligands upon the sorption of Cu(II) by Ca montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 42:148-160.
- Stadler, M. et P.W. Schindler. 1993. The effect of dissolved ligands upon the sorption of Cu(II) by Ca montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 41 : 680-691.

- Stevenson, F.J. 1982. *Humus Chemistry : Genesis, composition reactions*. John Wiley & Sons. New York. 443 p.
- Stevenson, F.J. 1977. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Sci.* 125 : 377-386.
- Stone, A.T. et J.J. Morgan. 1984a. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 1. Reaction with hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.* 18 : 450-456.
- Stone, A.T. et J.J. Morgan. 1984b. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics. 2. Survey of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol.* 18 : 617-624.
- Tan, K.H. 1986. Degradation of soil mineral by organic acids. Dans *Interactions of soils minerals with natural organics and microbes*. P.M. Huang et M. Schnitzer (Eds). SSSA. Spec. Publ. 17 SSSA, Madison, WI, p.1-28.
- Thurman, E., M. 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. W. Junk, Boston, MA.
- Thurman, E.M., R.L. Malcolm et G.R. Aiken. 1978. Prediction of capacity factors for aqueous solutes on a porous acrylic resin. *Anal. Chem.* 50 : 775-779.
- Tiller, K.G. 1989. Heavy Metals in Soils and their Environmental Significance. *Adv. Soil Sci.* 9 : 113-142.

- Tiller, K.G., J. Gerth et G. Brümmer, 1984. The relative affinities of Cd, Ni, and, Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*. 34 : 17-35.
- Tyler, G. 1981. Leaching of metals from the A/horizon of a spruce forest soil. . *Wat. Air Soil Pollut.* 15 : 353-369.
- Tyler, L.D. et M.B. McBride. 1982. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. *Soil Sci.* 134 : 198-205.
- Vance, G.F et M.B. David. 1989. Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a Spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53 : 1242-1247.
- Vaughan, D., D.G. Lumsdon et D.J. Linehan. 1993. Influence of dissolved organic matter on the bio-availability and toxicity of metals in soils and aquatic systems. *Chem. Ecol.* 8 : 185-201.
- Vermeer, A.W.P., J.K. McCulloch, W.H. van Riemsdijk et L.K. Koopal. 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides : deviations from the additivity rule. *Environ. Sci. Technol.* 33 : 3892-3897.
- Vile, M.A., R.K. Wieder, et M. Novák. 2000. 200 Years of Pb Deposition throughout the Czech Republic : Patterns and Sources. *Environ. Sci. Technol.* 34 : 12-21.
- Vulava, V.M., B.R. James et A. Torrents. 1997. Copper Solubility in Myersville B horizon soil in the presence of DTPA. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61: 44-52.

- Weiss, D., W. Shotyk, P.G. Appleby, J.D. Kramers et A.K. Cheburkin. 1999. Atmospheric Pb Deposition since the Industrial Revolution Recorded by five Swiss Peat Profiles : Enrichment Factors, Fluxes, Isotopic Composition, and Sources. *Environ. Sci. Technol.* 33 : 1340-1352.
- Wilkinson, L. 1989. SYSTAT: The system for statistics for the PC. SYSTAT, Inc. Evaston. Il.
- Yu, S., Z.L. He, C.Y. Huang, G.C. Chen et D.V. Calvert. 2002. Adsorption-desorption behaviour of copper at contaminated levels in red soils from China. *J. Environ. Qual.* 31:1129-1136.
- Zachara, J.M., S.C. Smith et C.T. Resch. 1994. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58:553-566.
- Zhang, Z.Z. et D.L. Sparks. 1996. Sodium-copper exchange on Wyoming montmorillonite in chloride, perchlorate, nitrate, and sulfate solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 : 1750-1757.
- Zhou, L.X. and J.W.C. Wong. 2001 Effect of dissolved organic matter from sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.* 30 : 878-883.
- Zhu, B. et A.K. Alva. 1993. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.* 155 : 61-66.