

# Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment

Heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb) by superficial stream sediments: effects of pH, temperature and sediment composition

B. SERPAUD, R. AL-SHUKRY, M. CASTEIGNAU et G. MATEJKA<sup>1</sup>

Reçu le 19 janvier 1994, accepté le 10 octobre 1994\*.

## SUMMARY

In an experimental study of the adsorption of Cu, Cd, Zn and Pb by surface sediment in a small stream polluted by the industrial drain of electro-refinery, we have demonstrated the importance of some such experimental parameters as pH, sediment concentration and temperature. These experiments were conducted in batch systems at constant temperature with continuous agitation, using a mixture of sediment and metals at an adjusted pH; the quantity of metals remaining in solution was determined by a polarographic method. Adsorption percentages for the concentrations of sediment (200 and 1000 mg/L) and metals (1 mg/L) reached the following maximum values: Pb (99-100%), Zn (80-90%), Cd (75-85%) and Cu (70-80%). These variations in metal sorption are attributed to differences in binding energy between the metallic cation and the sediment sites, when all other parameters are fixed. Based on metal partitioning among the different sedimentary fractions, as determined according to the sequential extraction method of TESSIER *et al.* (1979), it was possible to attribute metal adsorption to complexation, coprecipitation and complexation reactions respectively with organic matter, carbonates and Fe-Mn oxides or alumino-silicates. Our results highlight the specific roles played by the reducible Fe-Mn oxides and by humic substances. Fulvic and humic acids, which are considered as the stable fraction of sedimentary organic matter, can form complexes and participate in the fixation of metals on the sediments (GODFRIN and BLADEL, 1990; WILLIAM and HANSON, 1979; FITCH *et al.*, 1968; BIZRI *et al.*, 1985). The stability of these complexes depends on the variety of reaction sites in these macromolecules, which in turn determines the degree of fixation of the cations (specific adsorption). Concerning the iron-manganese oxides and the alumino-silicate compounds, their surface sites are engaged in

1. Laboratoire de Génie Chimique Traitement des Eaux, Faculté des Sciences, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges (France).

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 juillet 1995.

surface complex formation by a mechanism of proton exchange in which humic substances can be also involved (BELZILE *et al.*, 1989a; BELZILE and TESSIER, 1990; BELZILE *et al.*, 1989b).

Adsorption kinetics for Cu, Zn and Cd were relatively fast, with more than 50% of the metal adsorbed in a few hours, followed by a partially reversible stage over the next few days leading to an equilibrium state. Reversibility of Pb binding was not significant (attributed to the chemical precipitation of  $Pb_3(PO_4)_2$ ). An enhancement of adsorption with increasing pH between 5 and 8 was noted for Cu, Zn and Cd. Several factors may contribute to this increase in the quantity of adsorbed metals:

- the  $M^{++}$  and  $MOH^+$  species become more competitive than  $H^+$  for the adsorption sites on the sediment;
- the number of adsorption sites increases;
- the change in conformation of the humic substances, from aggregated to stretched forms, may render the metal complexing sites more accessible;
- the rate of Fe(III) and Mn(IV) formation is more significant at higher pH values;
- at higher pH, the precipitation of oxides, hydroxides and hydroxycarbonates becomes important, as well as the adsorption on the suspended phases;
- the degree of oxide crystallization is influenced by the pH value and hence the adsorption capacity of reducible phases is also affected.

A decrease in metal adsorption was also observed as the temperature increased between 10°C and 40°C. The adsorption of metals was described using FREUNDLICH and LANGMUIR equations in their linear form.

*Key-words* : adsorption, isotherms, heavy metals, sediments, water stream, Cu, Zn, Cd, Pb.

## RÉSUMÉ

Une étude expérimentale concernant l'adsorption des métaux lourds Cu, Cd, Zn et Pb par des sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industriels, a été entreprise pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux, notamment le pH, la masse de sédiments et la température. Elle a permis également d'analyser la nature des liens qui participent à la fixation des cations métalliques sur les différentes fractions sédimentaires déterminées selon la méthode de TESSIER *et al.*, (1979) et d'interpréter les capacités d'adsorption relativement variables suivant la nature du métal. Les résultats confirment le rôle particulier des fractions réductible (oxydes de fer et de manganèse) et organique (substances humiques en particulier), dont les propriétés respectives d'échange d'ions et de complexation ont été souvent vérifiées. La capacité d'adsorption de ce sédiment a notamment pu être interprétée en termes d'isothermes d'adsorption en exploitant les modèles de Langmuir et de Freundlich et leurs équations linéarisées.

*Mots clés* : adsorption, isothermes, métaux lourds, sédiments, cours d'eau.

## 1 - INTRODUCTION

Dans les phénomènes de pollution des eaux et des sédiments par les métaux lourds, les interactions sédiments-cations métalliques jouent un rôle clé qui règle le comportement de ces métaux, leur distribution dans la phase

solide et leur transfert dans l'eau. Ces interactions font intervenir plusieurs types de phénomènes de surface ; précipitation (sous formes oxydées, réduites), coprécipitation et adsorption (par plusieurs mécanismes) sur des composés minéraux et organiques (fig. 1) (SIGG *et al.*, 1992).

Les processus d'échange des métaux lourds à l'interface eau-sédiments, en relation en particulier avec les équilibres d'adsorption et de désorption, sont fonction d'un certain nombre de paramètres de l'eau (température, pH, force ionique) et de conditions expérimentales qui rendent difficile voire ambiguë la comparaison des résultats publiés et leurs interprétations.

L'effet du pH sur l'adsorption des métaux a été particulièrement étudié (BALISTRERI et MURRAY, 1984 ; TESSIER *et al.*, 1989 ; TADA et SUZUKI, 1982 ; DHILLON *et al.*, 1985 ; BASTA et TABATABAI, 1992a, b ; ZHU et ALVA, 1993) ; ainsi une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse), après échange des cations métalliques avec les ions  $H^+$  sur certains sites de surface. La formation de sulfures, la biodégradation de la matière organique, toutes deux fonctions de l'acidité du milieu permettent d'interpréter la spéciation des métaux dans les sédiments et leur biodisponibilité. L'existence en solution

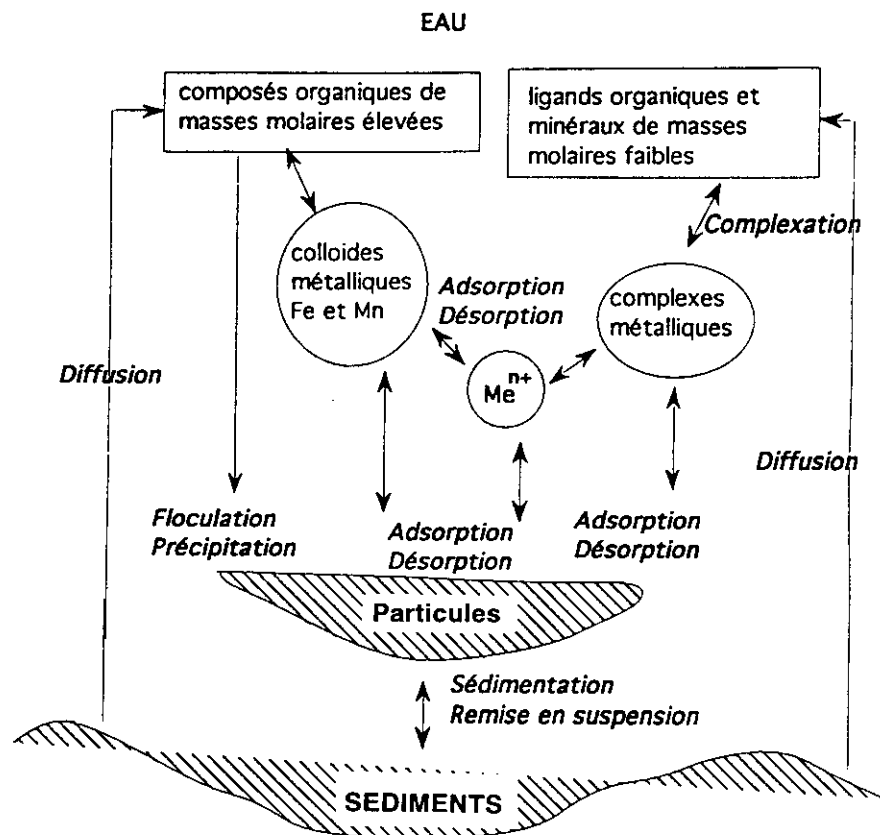


Figure 1 Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment.  
Schematic representation of exchanges at the sediment-water interface.

d'ions de nature minérale (anions de l'électrolyte de fond :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) ou organique (substances humiques) influence les phénomènes de désorption et d'adsorption des métaux lourds sur les sédiments (BERMOND et MALENFANT, 1990 ; CALVET et MSAKY, 1990). Ces équilibres dépendent non seulement du milieu aqueux où les éléments métalliques peuvent se présenter sous plusieurs formes (libres, complexées et précipitées) mais aussi du milieu sédimentaire dont la constitution (oxydes de fer et de manganèse, matières organiques, fractions carbonatée et échangeable, fraction argilo-silicatée) est un élément important d'évaluation de la rétention des métaux lourds.

Faisant suite à des travaux antérieurs sur la pollution des sédiments d'un cours d'eau par un effluent industriel (AL-SHUKRY *et al.*, 1992b), une étude a été entreprise sur les mécanismes d'échange de ces métaux à l'interface eau-sédiments, en particulier sur les conditions d'adsorption sur ce type de sédiments en fonction du pH et de la température, pour une force ionique donnée et un type de contact eau-sédiments (suspension de sédiment agitée en flacons thermostatés), ces phénomènes sont très rarement étudiés pour les solides naturels.

Les données bibliographiques montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir, initialement utilisés pour étudier l'adsorption de gaz à la surface des solides sont les plus fréquemment employés et décrivent convenablement ces phénomènes (DUDDRIDGE et WAINWRIGHT, 1981 ; TADA et SUZUKI, 1982 ; GODFRIN et BLADEL, 1990 ; GONGMIN-FU et ALLEN, 1992). L'isotherme d'adsorption décrit la relation existant à l'équilibre et à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide ( $C_e$ ) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant ( $q_e$ ). Elle est généralement donnée sous la forme de fonctions mathématiques empiriques ou semi-empiriques :  $q_e = \text{KC}_e^m$

## 2 – MÉTHODES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

### Prélèvement de sédiment

**Choix de l'échantillon :** Un échantillon de sédiments superficiels (5 cm d'épaisseur) a été prélevé le 3/4/1990 à l'aide d'une tarière sur une surface de 25 cm<sup>2</sup>. Ces prélèvements sont effectués dans le cours d'eau « La MAZELLE » (Nord de Limoges) à 600 m en amont du rejet industriel d'une industrie d'électroraffinage de cuivre. Ce choix a été fait après avoir étudié une quarantaine d'échantillons répartis tant sur la longueur du cours d'eau que sa largeur pendant un an (AL-SHUKRY *et al.*, 1992b) ; il peut être considéré comme un échantillon de référence non pollué (avec des teneurs en Cu, Zn et Pb très voisines de celles de la région). Séché à 80 °C à l'étuve pendant 24 heures, broyé dans un mortier d'agate, il est homogénéisé et tamisé à 315 µm ; les fractions inférieures sont utilisées.

## Remarques

(\*) Les faibles débits de ce cours d'eau peuvent permettre de considérer la couche superficielle du sédiment comme partiellement oxydée.

(\*\*) Ce séchage à l'étuve pendant 24 heures jusqu'à 80 °C n'est pas sans conséquence sur les propriétés physico-chimiques et biologiques du sédiment. Ce traitement peut modifier le rôle des sulfures, des oxydes de fer et de la matière organique dans le contrôle de la mobilité des métaux traces sédimentaires, ainsi que leur mode d'association d'une façon non négligeable.

## Caractérisation et minéralisation de sédiment

La teneur en matière organique a été déterminée suivant la méthode de WALKLY-BLACK, (JACKSON, 1958). La méthode est basée sur l'oxydation en milieu sulfurique par un excès de dichromate de potassium puis dosage en retour par le sulfate ferreux ammoniacal.

La perte au feu a été réalisée par calcination d'un échantillon (500 mg), à 900 °C pendant seize heures (jusqu'à poids constant) de façon à déterminer le pourcentage de matières organiques volatiles et de carbonates dissociables sous forme de gaz carbonique.

L'alcalinité du sédiment exprimée en pourcentage de carbonate, a été déterminée selon le protocole de RAURET *et al.*, 1988, par un dosage en retour d'un excès de HCl 0,1M par une solution de NaOH, 0,1M.

Pour le protocole de minéralisation totale et de mise en solution, dans un premier temps l'échantillon est porté à ébullition pendant 2 heures puis évaporé à sec avec 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentré. Dans un deuxième temps, à deux reprises 10 ml du mélange (5:1) HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> concentrés sont ajoutés, et l'échantillon est porté à ébullition puis évaporé à sec (3-5 heures) (AL-SHUKRY *et al.*, 1992a). Le minéralisat est refroidi, 10 ml de HCl, 6M sont ajoutés, puis il est porté à ébullition pendant 30 min., refroidi et rincé avec 20 ml d'eau distillée, il est filtré sur papier Whatman 0,45 µm pour séparer la fraction insoluble (composés siliceux), les métaux sont ensuite dosés dans les surnageants. Les résultats sont reportés au tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques chimiques des sédiments.

Table 1 Chemical characteristics of the sediments.

* Matière organique (%)	7,79 (± 0,08)
Perte au feu à 900 °C (%)	11,50 (± 0,25)
** Alcalinité (CO <sub>3</sub> ) (%)	0,10 (± 0,002)
*** Teneurs métalliques initiales mg/g	
Cu	0,150 (± 0,010)
Cd	0,101 (± 0,003)
Zn	0,080 (± 0,001)
Pb	0,110 (± 0,003)

(\*) méthode de WALKLY-BLACK (JACKSON M.L., 1958). (\*\*) méthode de RAURET (RAURET *et al.*, 1988). (\*\*\*) minéralisation totale (RITTER et BERGMAN, 1978 ; SUNG J.F.C. *et al.*, 1984).

Cette méthode modifiée de RITTER C.J. et BERGMAN S.C., 1978, SUNG J.F.C. et al., 1984, permet un rendement d'extraction de 93-98 %.

### Spéciation des métaux

La détermination de la distribution des métaux dans les différentes fractions, suivant la méthode de minéralisation et d'extractions préconisée par TESSIER *et al.*, (1979) a déjà été utilisée pour ce type de sédiment (AL-SHUKRY *et al.*, 1992a).

Cette méthode repose sur les attaques successives des sédiments par des réactifs spécifiques de chaque fraction :

NaOAc à pH = 8 pour la fraction échangeable.

NaOAc à pH = 5 pour la fraction carbonatée.

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  pour la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse).

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  pour la fraction oxydable.

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  pour la fraction résiduelle.

Cette méthode demeure une référence malgré certaines critiques liées à la reproductibilité des résultats sur des matrices différentes, ainsi qu'à un problème de réadsorption lors des deux premières extractions ((RAPIN *et al.*, 1986 ; NIREL, 1987 ; BELZILE *et al.*, 1989a ; NIREL et MOREL, 1990).

### Dosage des métaux lourds

Le dosage des métaux lourds dans les surnageants est effectué par voltamétrie avec redissolution anodique (HMDE) ; les conditions de dosage sont rapportées au tableau 2.

Ces paramètres et conditions de dosage nous ont permis d'avoir une meilleure résolution et une grande sensibilité.

La méthode des ajouts dosés utilisée est très fiable (coefficients de corrélations 0,992-0,999) et reproductible. Les résultats rapportés dans cette étude correspondent à des valeurs moyennes de deux essais avec des dispersions maximales variant entre 1 et 4 %.

**Tableau 2** Conditions de dosage des métaux par voltamétrie (redissolution anodique, HMDE).

**Table 2** Conditions for metal determinations by anodic stripping voltammetry.

Elément	Milieu	pH	Potentiel de dépôt (V)	Potentiel surimposé (mV)	Ep/Ref. (V)
Cu	Acide	1	-0,2	50	0,01
Cd	Acide	1	-0,8	50	-0,58
Pb	Acide	1	-0,6	50	-0,37
Zn	Ammoniacal	9,8	-1,6	50	-1,37

Durée de dégazage : 600 s. Durée de dépôt agité : 30 s. Repos : 30 s. Temps de détermination : 180 s. Vitesse de défilement : 80 mV/cm. Vitesse de balayage : 2 mV/s.

Milieu : - Acide : 1 ml d'échantillon dans 20 ml d'eau distillée + 400  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  conc. - Ammoniacal : 20 ml (tampon  $\text{NH}_3$  0,4M- $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1M) avec 1 ml d'échantillon.

## Expériences d'adsorption

Elles ont été conduites en flacons de verre protégés de la lumière en présence d'air. Les sédiments en suspension dans l'eau distillée (tamponnée au pH voulu par le tampon BRITTON-ROBINSON) étant agités en permanence et la température maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté. L'intervalle de pH choisi,  $5 \leq \text{pH} \leq 8$ , correspond à un domaine où l'adsorption est très sensible aux fluctuations de pH (LION *et al.*, 1982 ; TESSIER *et al.*, 1990).

## Choix et préparation du tampon BRITTON-ROBINSON

Choisir une solution tampon pour fixer le pH n'est pas sans risque compte tenu des propriétés complexantes des métaux de nombreux réactifs utilisés pour la préparation de ce tampon.

Les pouvoirs complexants sont plus ou moins importants selon la nature des métaux trace, des anions, de leurs concentrations en solution et de la valeur du pH (BUFFLE et GRETER, 1979 ; GRETER *et al.*, 1979 ; CALVET *et al.*, 1990).

Les solutions de ce tampon sont constituées d'un mélange d'acides acétique (99,8 %,  $d = 1,05$ ), orthophosphorique (85 %,  $d = 1,70$ ) et orthoborique cristallisé (99,5 %) 0,1M et ajustées par la soude (NaOH, 0,2M) au pH voulu (DOBOS, 1975) ; dans ce domaine de concentration de tampon, le risque de précipitation du phosphate de plomb  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  n'est pas exclu compte tenu du produit de solubilité ( $K_s = 10^{-43,3}$  à 25 °C,  $I = 0,1\text{M}$ ).

## Cinétique d'adsorption

Les expériences ont été réalisées dans des flacons en verre protégés de la lumière, maintenus en agitation pour deux masses de sédiments 200 mg et 1 000 mg par litre de solution, à un pH donné et à une température fixée. A intervalles de temps réguliers des échantillons sont prélevés et filtrés sur membrane (0,45  $\mu\text{m}$ ) avant dosage polarographique :

sédiments : 1 000,0 mg/L et 200,0 mg/L ( $\pm 0,1$  mg )

métaux : solution commune à 1 mg/L Cu, Zn, Cd et Pb

teneur en oxygène : 8,5 mg  $\text{O}_2$ /L à température ambiante

conditions pH = 5,  $I = 0,25\text{M}$ . pH = 6,  $I = 0,34\text{M}$ .

pH = 7,  $I = 0,45\text{M}$ . pH = 8,  $I = 0,54\text{M}$ .

température : 10, 20, 30 et 40 °C  $\pm 0,1$  (°C)

## Isotherme d'adsorption

Les expériences ont été conduites en flacons en fixant la masse de sédiments et en augmentant la concentration des éléments métalliques, la température étant constante. Après 48 heures, temps qui correspond à l'équilibre, les échantillons sont prélevés et filtrés sur membrane (0,45  $\mu\text{m}$ ) avant dosage polarographique :

sédiments : 1 000 mg/L

métaux : 1-7 mg/L en Cu, Cd et Zn

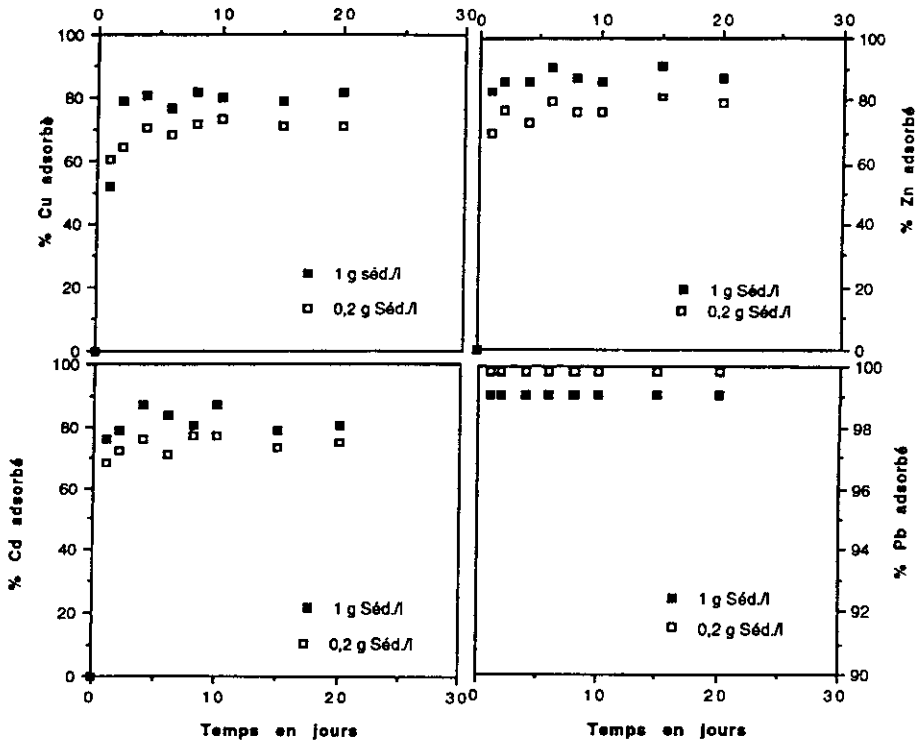
conditions pH : 6, I = 0,34M  
 Teneur en oxygène : 8,5 mg O<sub>2</sub>/L  
 température : 24 °C ± 0,1 °C

### 3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### Cinétiques d'adsorption

Les courbes caractéristiques des cinétiques d'adsorption des quatre métaux Cu, Cd, Zn et Pb, respectivement pour 200 et 1 000 mg/L de sédiments sont représentées sur la figure 2.

Cette adsorption est caractérisée par une fixation rapide (quelques jours), pour laquelle 50 % du métal sont adsorbés, avant que l'équilibre ne soit atteint (1-5 jours). Cet équilibre est perturbé par des phases de désorption et d'adsorption successives sauf dans le cas du plomb, phénomène qui avait



[M<sup>2+</sup>] = 1 mg/L, pH = 6, I = 0,34 M, T<sub>e</sub> = 24°C,

Temps d'équilibre = 30 heures

Figure 2 Cinétiques d'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb.

*Adsorption kinetics for Cu, Cd, Zn and Pb.*



déjà été constaté dans plusieurs études antérieures et qui démontre la réversibilité des échanges mis en jeu. Elles aboutissent à un équilibre variable suivant le métal envisagé et la concentration de sédiments (LION *et al.*, 1982 ; JOHNSON, 1986).

Pb : 99-100 % de métal adsorbé  
 Zn : 80-90 % " " "  
 Cd : 75-85 % " " "  
 Cu : 70-80 % " " "

Ces variations peuvent être attribuées aux différences d'énergie de liaisons site sédimentaire-métal, quand évidemment les paramètres pH, température et force ionique sont fixés. Le classement des métaux suivant leur potentiel d'adsorption,  $Pb > Zn > Cd > Cu$  est conforme aux données bibliographiques (LION *et al.*, 1982 ; LUOMA et DAVIS, 1983 ; BENJAMIN et LECKIE, 1980 ; BASTA et TABATABAI, 1992c).

Dans le cas du plomb, la légère diminution de l'adsorption quand la concentration de sédiments augmente, est peu significative et ne permet pas de conclure.

### Compétition entre les métaux

Comme l'indiquent les résultats du tableau 3, la présence éventuelle d'autres métaux lourds n'a pratiquement pas d'influence sur le pourcentage d'adsorption et par conséquent il n'y a pas aux teneurs de sédiment et de métal considérées, de compétition entre les métaux.

L'adsorption de cations métalliques sur un matériau sédimentaire peut se présenter sous deux formes (CALVET et MSAKY, 1990 ; LUOMA et DAVIS, 1983 ; BARROW *et al.*, 1981 ; TILLER *et al.*, 1984) :

- l'une correspond à des interactions de type ionique, les cations jouant le rôle d'ions compensateurs dans la couche diffuse (adsorption non spécifique),
- l'autre correspond à la formation de complexes métalliques de surface par la mise en jeu de liaisons covalentes entre le métal et certaines espèces des sites de surface (adsorption spécifique).

**Tableau 3** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb).

**Table 3** Adsorption of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb).

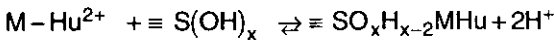
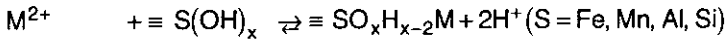
pH = 6    Te = 24 °C    Temps de contac = 72 h		
Métal	% d'adsorption	
	Exp 1	Exp 2
Cu	74-83 (± 3)	79-81
Zn	84-88 (± 3)	86-90
Cd	80-89 (± 4)	84-87
Pb	99-100 (± 2)	99-100

Exp 1 : solution de sel d'un seul métal en contact avec les sédiments.

Exp 2 : solution de sels des quatre métaux en contact avec les sédiments.

Ce dernier type d'adsorption est dominant dans les sols riches en oxydes de fer et en matière organique. Les substances humiques, acides fulviques et humiques, qui constituent la fraction stable de la matière organique, peuvent en effet former des complexes et participer ainsi à la fixation de métaux sur les sédiments (GODFRIN et BLADEL, 1990 ; WILLIAM et HANSON, 1979 ; FITCH *et al.*, 1968 ; BIZRI *et al.*, 1985). La stabilité de ces complexes dépend de la nature des sites réactionnels de ces macromolécules.

En dehors de la fraction organique, les oxydes de fer et de manganèse, et les composés aluminosilicatés des sédiments participent également à l'adsorption des métaux (BELZILE *et al.*, 1989a ; BELZILE et TESSIER, 1990 ; BELZILE *et al.*, 1989b) ; les sites métalliques hydroxylés de surface conduisent par un mécanisme d'échange de proton à la formation de complexes de surface qui peuvent impliquer aussi les matières humiques, conformément aux équilibres suivants.



### Répartition des métaux dans les sédiments

Après extraction des métaux par la méthode préconisée par TESSIER *et al.*, 1979, leur répartition dans les différentes fractions sédimentaires a pu être étudiée dans le sédiment brut initial mais aussi après les expériences d'adsorption. Les distributions du Cu, Zn, Cd et Pb dans les cinq fractions (F1 : fraction échangeable, F2 : fraction carbonatée, F3 : fraction réductible, oxydes de fer et de manganèse, F4 : fraction organique, F5 : fraction résiduelle aluminosilicatée) avant et après l'adsorption, ainsi que les caractéristiques générales du sédiment naturel choisi, sont interprétées en terme de mobilité potentielle suite à des variations physico-chimiques du milieu, plutôt que, directement liée à une phase géochimique bien définie (*tabl. 4*).

Tableau 4 Répartition des métaux dans les fractions sédimentaires.

Table 4 Partitioning of metals in the sedimentary fractions.

#### A : avant adsorption

Métaux	F1	F2	F3	F4	F5	Somme totale	Valeurs de minéralisation **
Cu (mg/g séd.)	ND	0,02	0,04	0,06	0,07	0,18	0,15
%		8,33	19,44	32,22	40,00	100,00	
Pb (mg/g séd.)	ND	0,02	0,02	ND	0,03	0,08	0,11
%		32,00	32,00		36,00	100,00	
Zn (mg/g séd.)	ND	ND	0,02	ND	0,10	0,12	0,08
%			15,25		84,75	100,00	
Cd (µg/g séd.)	1,10	6,10	ND	ND	1,50	8,70	101,0 *
%	12,64	70,11			17,24	100,00	

B : après adsorption en milieu tamponné (pH = 6)

Métaux	F1	F2	F3	F4	F5	Somme totale	Valeurs de minéralisation **
Cu (mg/g séd.)	0,05	0,22	0,27	0,18	0,34	1,06	1,02
%	4,99	20,72	25,33	16,95	32,02	100,00	
Pb (mg/g séd.)	0,09	0,12	0,36	0,08	0,23	0,88	0,93
%	10,23	13,64	40,91	9,09	26,14	100,00	
Zn (mg/g séd.)	0,04	0,33	0,47	ND	0,10	0,93	0,87
%	3,98	35,16	50,54		10,32	100,00	
Cd (µg/g séd.)	160,00	537,00	153,00	8,40	10,00	868,40	1 043,0 *
%	18,42	61,84	17,62	0,97	1,15	100,00	

ND : non détectable.

\* : la différence observée entre la somme totale de cadmium dans les fractions de sédiments et celle obtenue après minéralisation a déjà été évoquée (AL-SHUKRY *et al.*, 1992a).

\*\* : teneur de chaque métal obtenue après minéralisation totale suivant le protocole de RITTER et SUNG (AL-SHUKRY *et al.*, 1992a).

Remarque : compte tenu des conditions d'extractions séquentielles et du dosage, les variations observées pour les valeurs portées dans ce tableau ont les précisions suivantes en pourcentages : (Cu = ± 6,6, Cd = ± 3,0, Zn = ± 1,2, Pb = ± 2,7).

Une grande partie du zinc et du cadmium adsorbés se retrouve dans la fraction F2 c'est-à-dire liée aux carbonates, respectivement 35 et 62 % du total adsorbé. L'affinité de ces deux métaux (Zn et Cd) et à un degré moindre celle du cuivre pour les carbonates avec lesquels ils se fixent très faiblement justifie leur désorption et explique l'évolution des courbes cinétiques.

Le plomb se trouve majoritairement avant traitement dans les fractions F3, F2 et F5 (oxydes de fer et de manganèse et composés aluminosilicatés) sur lesquels il devrait former à la surface de ces oxyhydroxydes des complexes stables par échange de protons (BALISTRERI et MURRAY, 1984 ; LION *et al.*, 1982). Les résultats concernant la distribution de cet élément sur les différentes fractions après traitement, représentent probablement une interférence due à la précipitation de  $Pb_3(PO_4)_2$ , (fig. 3).

### Influence du pH

Les résultats des expériences d'adsorption effectuées à différentes valeurs de pH (pH = 5, 6, 7 et 8) et retranscrits aux figures 4, montrent dans le cas du Cu, Cd et Zn une augmentation systématique du taux d'adsorption quand le pH augmente, (Cu, 70/90 % ; Cd, 75/90 % ; Zn, 75/95 %).

Dans le cas du plomb l'évolution est peu significative, le taux d'adsorption varie de 99 à 97 %, dans cet intervalle du pH.

Des expériences de référence réalisées en absence de sédiment avec une solution de 1 mg/L de chaque métal révèle qu'une précipitation chimique partielle n'apparaît qu'à partir de pH = 9.

Cette évolution est généralement interprétée de diverses manières dans la littérature.

– Les ions  $H^+$  entrent moins en compétition avec les espèces cationiques  $M^{++}$  et  $MOH^+$  sur les sites de sédiments (BALISTRERI et MURRAY, 1984 ; CALVET et MSAKY, 1990 ; BERMOND et MALENFANT, 1990).

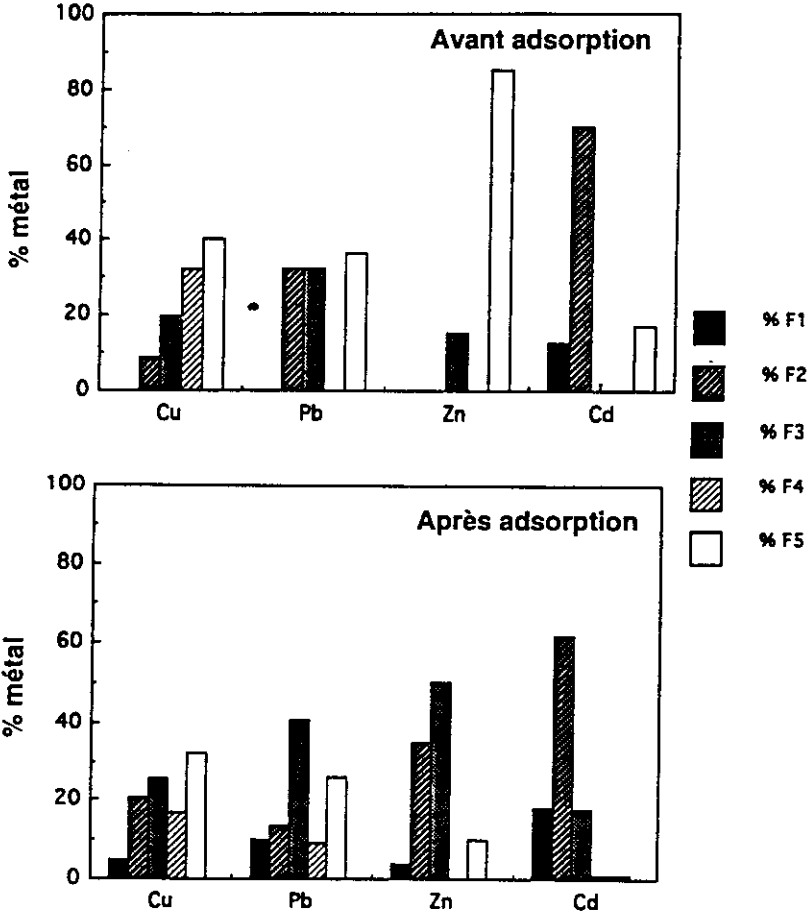


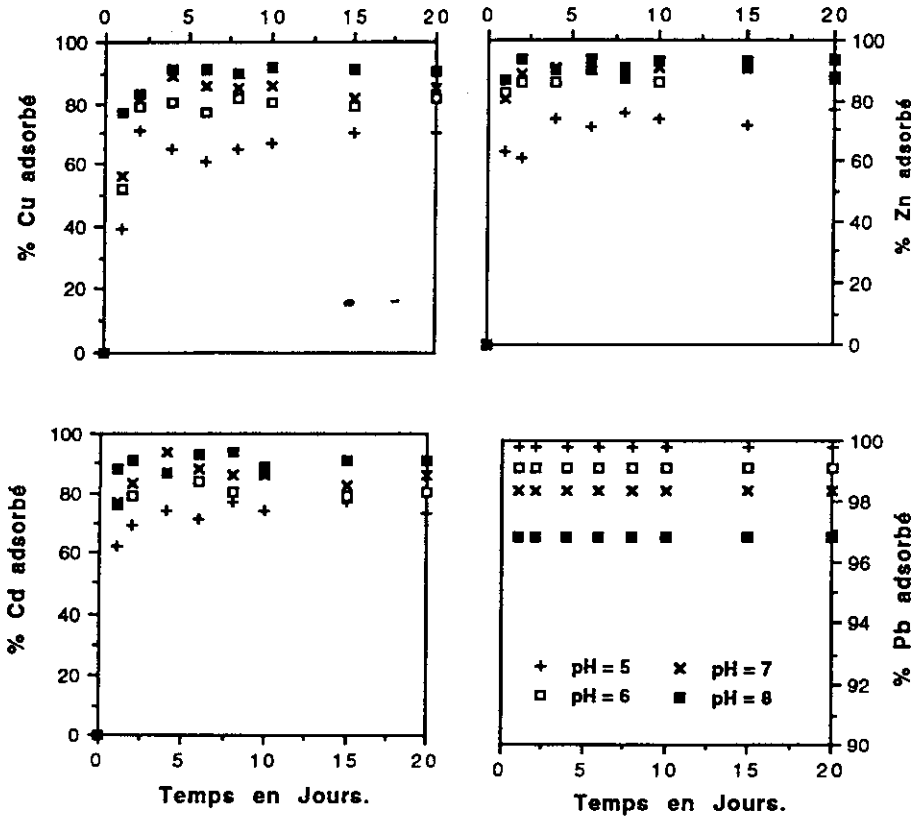
Figure 3 Histogrammes de répartition des métaux dans les fractions sédimentaires.

*Histograms showing metal partitioning among the sedimentary fractions.*

- L'augmentation du pH provoque l'accroissement du nombre de sites (groupements carboxyles de la matière organique, hydroxydes des oxydes et des minéraux argileux) (GODFRIN et BLADEL, 1990 ; GOULD et GENETELLI, 1978).

- Les composés humiques des sédiments passeraient d'une configuration d'agrégats à une structure plus étirée où les sites complexants sont plus accessibles (BIZRI *et al.*, 1985 ; LUOMA et DAVIS, 1983).

- L'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption sur ces phases en suspension (TESSIER *et al.*, 1990 ; BALISTRIERI et MURRAY, 1984 ; ELLIOTT et HUANG, 1981).



[sédiment] = 1000 mg/L,  $[M^{2+}] = 1 \text{ mg/L}$ ,  $T_e=24^\circ\text{C}$

Figure 4 Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb.  
*pH influence on the adsorption kinetics of Cu, Cd, Zn and Pb.*

– Le changement de pH a un effet sur le degré de cristallisation des oxydes et donc sur la capacité d'adsorption des phases réductibles (BELZILE *et al.*, 1989b ; LAXEN, 1985).

– A faible pH la dissolution du composé aluminosilicaté diminue la surface effective d'adsorption (GOULD et GENETELLI, 1978 ; ELLIOTT et HUANG, 1981).

**Influence de la complexation par les composants du tampon**

Il était intéressant de déterminer pour chaque métal la répartition d'espèces dissoutes en tenant compte des complexes éventuels avec les ions phosphate, acétate et hydroxyde. C'est pourquoi le diagramme de distribution d'espèces a-t-il été tracé pour chaque métal à partir des constantes de formation des complexes (MARTELL et SMITH, 1974) .

## Cuivre

Le diagramme du cuivre révèle que les ions libres ( $\text{Cu}^{++}$ ) sont minoritaires par rapport aux complexes acétate,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  et  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$  en milieu acide, et phosphate,  $\text{CuHPO}_4$  en milieu basique. Les complexes hydroxyle et carbonate,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$ , sont négligeables, (fig. 5).

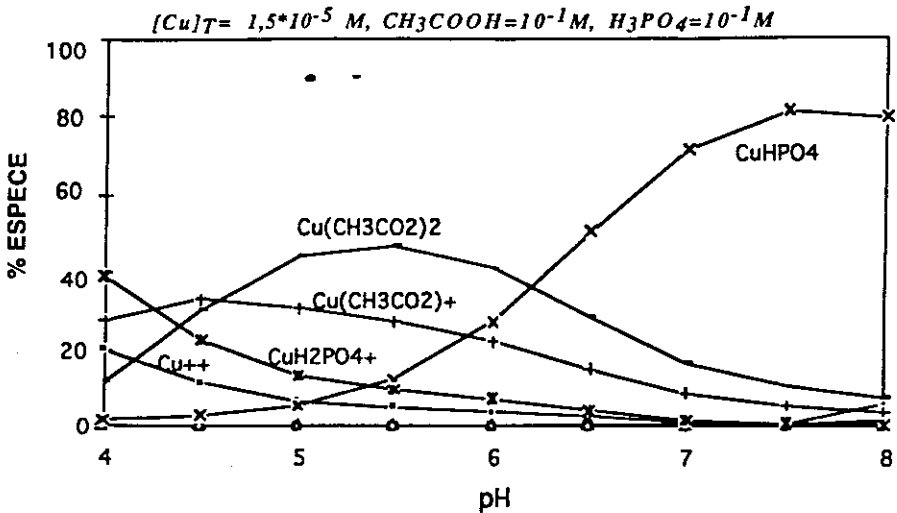


Figure 5 Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH.  
Speciation diagram of copper as a function of pH.

## Cadmium

Il existe essentiellement sous formes,  $\text{Cd}^{++}$  et  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$ , les autres complexes,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cd}_2(\text{OH})^{+++}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4^-$  sont négligeables (fig. 6).

## Zinc

En milieu acide il se trouve sous formes, libre ( $\text{Zn}^{++}$ ),  $\text{ZnH}_2\text{PO}_4^+$  et  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$  et à partir du pH 7, il apparaît majoritairement sous la forme  $\text{ZnHPO}_4$ . Les autres complexes,  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Zn}_2(\text{OH})^{+++}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^-$ , sont négligeables (fig. 7).

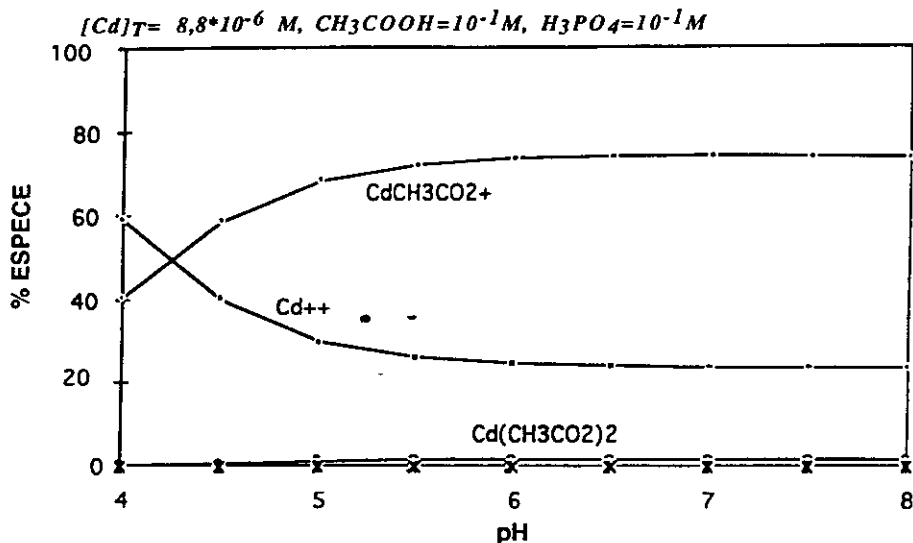


Figure 6 Diagramme de spéciation du cadmium en fonction du pH.  
*Speciation diagram of cadmium as a function of pH.*

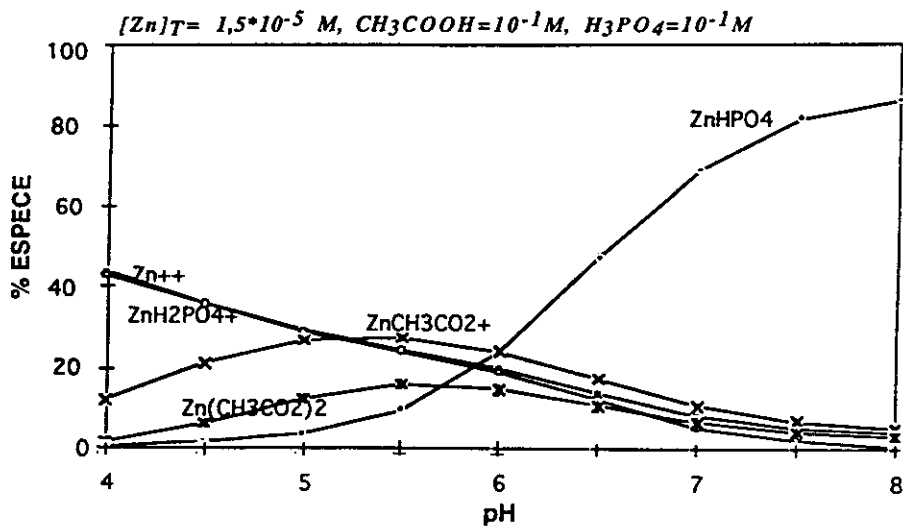


Figure 7 Diagramme de spéciation du zinc en fonction du pH.  
*Speciation diagram of zinc as a function of pH.*

### Plomb

Si le diagramme de spéciation (*fig. 8*) montre que les complexes acétate  $Pb(CH_3CO_2)_2$  et  $Pb(CH_3CO_2)^+$  sont prédominants en milieu acide (pH = 5-6), et que l'espèce  $PbHPO_4$  est devenue prédominante en milieu basique

(pH = 7-8), les calculs des isothermes de saturation des complexes prévus (hydroxylés et phosphatés) du plomb, indiquent que dans cet intervalle de pH, compte tenu des concentrations en  $\text{PO}_4^{3-}$  et en  $\text{Pb}^{2+}$ , le produit de solubilité de  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

( $K_s = 10^{-43,3}$  à  $T_e = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1$ ) est largement dépassé ( $PI = 4,4 \times 10^{-36} - 1,2 \times 10^{-27}$  entre pH 5-8) (fig. 9).

Cette sursaturation favorise la précipitation chimique de  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  surtout en présence de sédiments dont les particules en suspension initient la nucléation étape indispensable à la précipitation chimique de préférence à une éventuelle formation d'une pyromorphite ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{F}^-$ ) (NRIAGU, 1974 ; AL-SHUKRY, 1993) et explique la forte disparition du plomb (99-100 %). Dans le cas du plomb il ne s'agit pas par conséquent d'un phénomène d'adsorption mais de précipitation.

### Influence de la température

Si entre  $10^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$  l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des sédiments n'est pas très significatif, (tabl. 5) entre  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  la diminution de l'adsorption est plus importante, surtout dans le cas de Cu, Zn et Cd. Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption une augmentation de la température entraînera une diminution de l'adsorption (WEBER, 1972). La précipitation du plomb sur les sédiments est telle que l'influence de la température dans cet intervalle  $10-40^\circ\text{C}$  n'est pas du tout significative. Ce résultat permet de vérifier qu'à la température de  $40^\circ\text{C}$  il n'y a pas d'évaporation significative de la solution qui aurait pu expliquer la diminution de l'adsorption constatée pour les autres métaux.

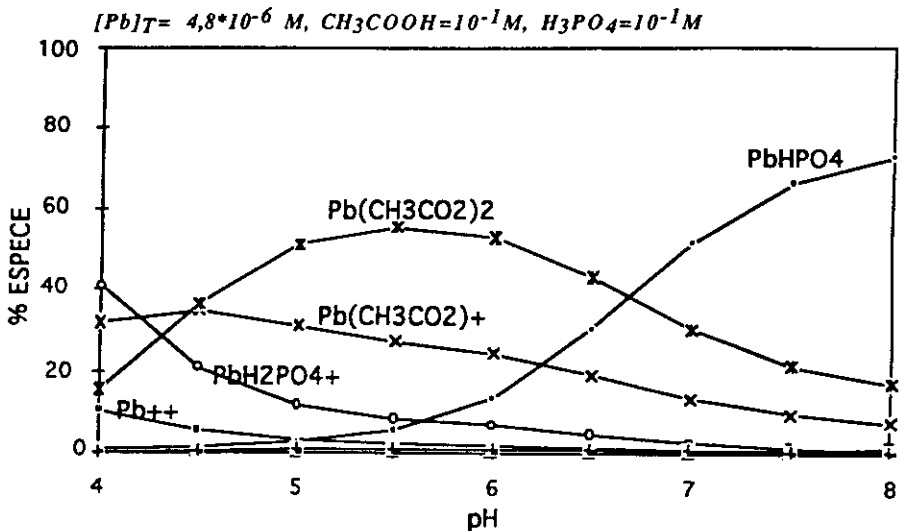


Figure 8 Diagramme de spéciation du plomb en fonction du pH.  
Speciation diagram of lead as a function of pH.



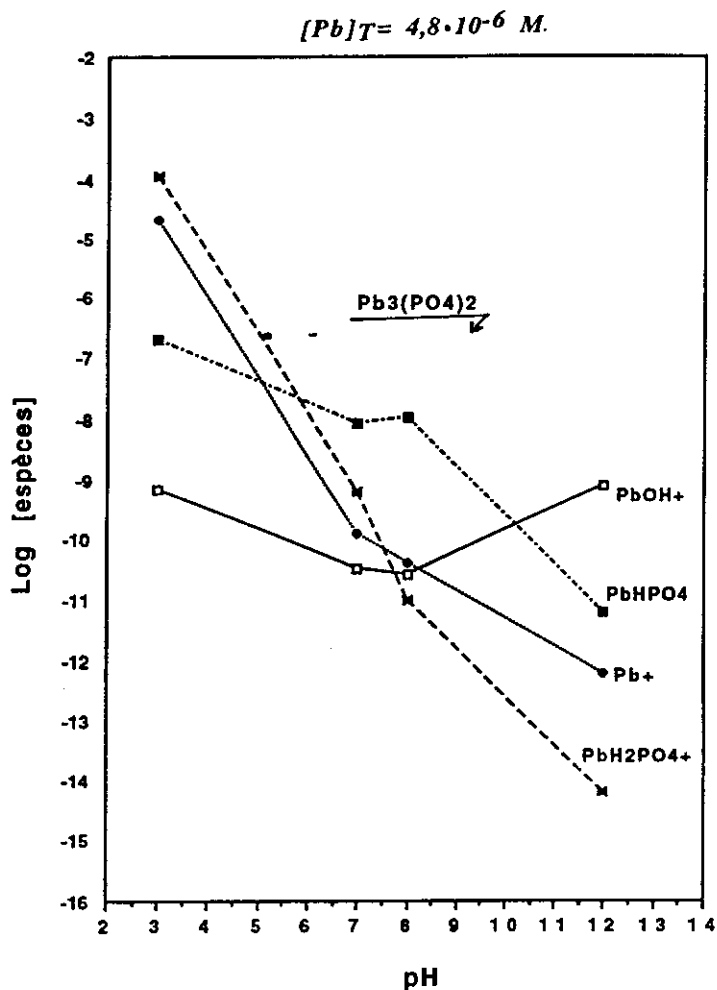


Figure 9 Diagramme de solubilité de complexes du plomb.  
Solubility diagram of lead complexes.

Tableau 5 Effet de la température sur l'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb.

Table 5 Temperature effect on the adsorption of Cu, Cd, Zn and Pb.

Température (°C)	% métal adsorbé			
	Cu	Cd	Zn	Pb
10	79,0	85,5	89,7	99,1
20	77,0	83,5	84,2	99,3
30	73,3	80,1	77,9	99,3
40	67,4	64,0	61,2	99,3

pH = 6. [Sédiment] = 1 g/L. Temps de contact = 72 h. Force ionique = 0,34M.

### Isothermes d'adsorption

Une série d'expériences préliminaires a été entreprise pour déterminer les temps d'équilibre d'adsorption des métaux (environ 30 heures).

Les expériences d'« isothermes » d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de la solution métallique en contact avec une masse fixée de sédiments pendant un temps correspondant au temps d'équilibre, le pH étant maintenu constant et égal à 6 et la température régulée à 24 °C. En fonction de la teneur résiduelle ( $C_e$ ) en métaux lourds, la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) exprimée en mg de métal par gramme de sédiments évolue de la manière suivante (fig. 10).

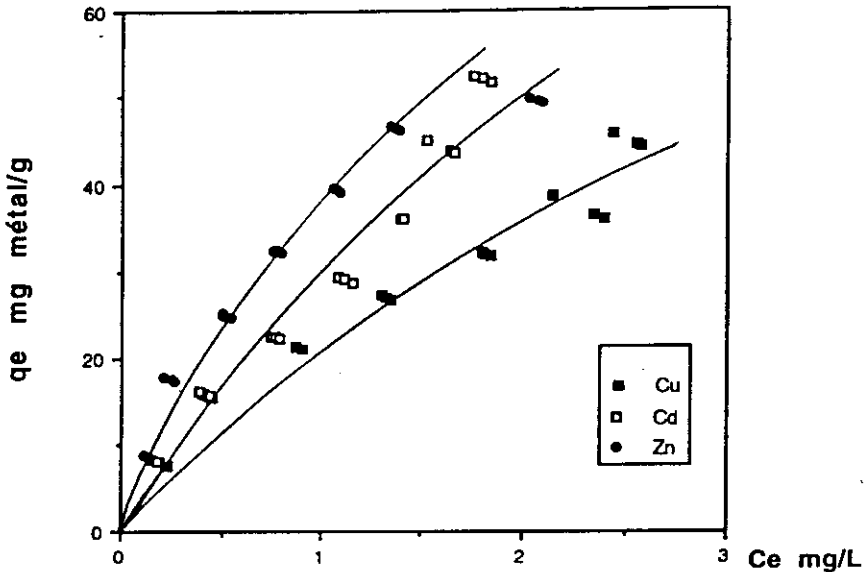


Figure 10 Isothermes expérimentales d'adsorption de Cu, Cd et Zn. [Sédiment] : 1 000 mg/L. pH = 6.  $I = 0,34M$ .  $T = 24$  °C.  $[M^{2+}]$  : 1-7 mg/L en Cu, Cd et Zn.

*Experimental adsorption isotherms for Cu, Cd and Zn. [Sediment]: 1000 mg/L. pH = 6.  $I = 0.34M$ .  $T = 24^{\circ}C$ .  $[M^{2+}]$ : 1-7 mg/L Cu, Cd and Zn.*

La représentation linéaire de ces équations est respectivement :

(1) équation thermodynamique de LANGMUIR ;

$$1/q_e = 1/q_0 + 1/(bq_0)C_e$$

$q_0$  = capacité ultime d'adsorption,

$b$  = constante liée à l'énergie d'adsorption par la relation,

$b = b_0 \exp(-\Delta H/RT)$ ,

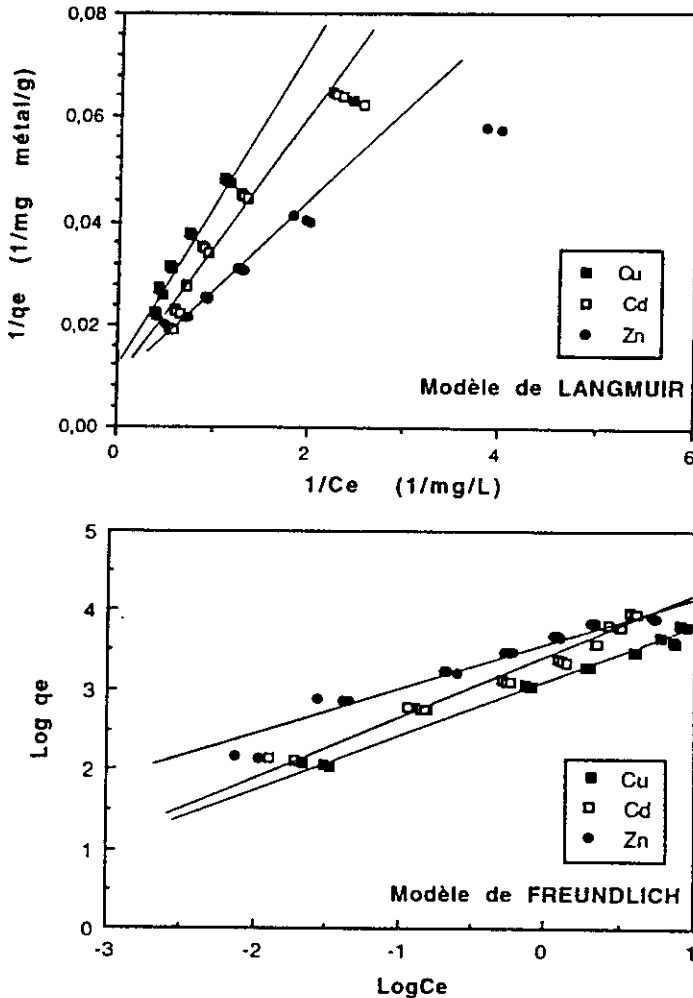
(2) équation empirique de FREUNDLICH ;

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K$$

Cette équation empirique à deux paramètres  $K$  et  $1/n$  (coefficients de FREUNDLICH), tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés.

Le modèle thermodynamique de LANGMUIR n'est théoriquement applicable que dans le cas de sites d'adsorption localisés, homogènes et d'égale énergie sans interactions latérales entre les particules adsorbées. L'application de ces formes linéarisées des équations de LANGMUIR et FREUNDLICH dans le cas de cette étude a permis de vérifier que ces deux modèles étaient parfaitement applicables et que le pouvoir adsorbant varie dans le même sens avec les deux modèles. On constate également une meilleure adsorbabilité dans le cas du zinc par rapport au cadmium et au cuivre (*tabl. 6*).

En effet les coefficients de corrélation obtenus sont très satisfaisants. Les courbes obtenues sont reportées aux figures 11.



**Figure 11** Représentations linéaires des isothermes d'adsorption. [Sédiment] : 1 000 mg/L. pH = 6. I = 0,34M. T = 24 °C.  $[M^{2+}]$  : 1-7 mg/L en Cu, Cd et Zn.

*Linear representation of adsorption isotherms. [Sediment]: 1000 mg/L. pH = 6. I = 0.34M. T = 24°C.  $[M^{2+}]$ : 1-7 mg/L Cu, Cd and Zn.*

Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont rassemblées au tableau 6.

Tableau 6 Constantes d'adsorption de LANGMUIR et de FREUNDLICH.

Table 6 LANGMUIR and FREUNDLICH adsorption constants.

Métal	Conditions d'adsorption			Constantes d'adsorption					
				FREUNDLICH			LANGMUIR		
	Temps d'équilibre H	Gamme C <sub>e</sub> mg/L	Cqnc. Séd. mg/L	K mg/g	1/n	R	q <sub>0</sub> mg/g	b L/mg	R
Cu	48	0,21-2,5	1 000	23,00	0,63	0,989	56,20	0,79	0,985
Cd	48	0,17-1,8	1 000	29,40	0,74	0,988	62,80	0,89	0,981
Zn	48	0,11-2,1	1 000	36,38	0,60	0,979	72,40	1,13	0,980

Puisque la surface polycristalline du sédiment est nécessairement hétérogène, tous les sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement homogènes ; par conséquent si l'isotherme expérimentale d'adsorption peut être linéarisée suivant le modèle de Langmuir, il est probable que cet accord est purement fortuit, les conditions thermodynamiques d'établissement de ce modèle étant toutefois réunies. En effet le modèle de Langmuir n'est théoriquement applicable que lorsque l'enthalpie libre d'adsorption reste constante ( $\Delta G_a = 0$ ), ce qui peut être vérifié pour une diminution simultanée des termes enthalpique ( $\Delta H_a$ ) et entropique ( $\Delta S_a$ ) :  $\Delta H_a$  diminue puisque les sites de plus grande énergie sont occupés les premiers,  $\Delta S_a$  diminue avec la mobilité des espèces adsorbées qui augmente avec l'occupation des sites. Même si les valeurs des coefficients de LANGMUIR et de FREUNDLICH n'ont qu'une signification théorique limitée, il n'est pas sans intérêt pour l'étude quantitative des équilibres à l'interface eau-sédiment de pouvoir représenter les isothermes expérimentales par des relations mathématiques adéquates.

#### 4 - CONCLUSION

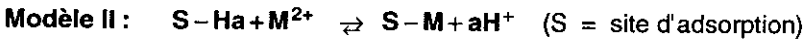
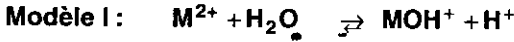
Cette étude de l'adsorption de métaux lourds sur des échantillons de sédiments naturels de cours d'eau a permis de confirmer l'importance de certains paramètres expérimentaux, pH, température et composition sédimentaire. En particulier une augmentation du pH favorise l'adsorption de Cu, Zn et Cd.

Par contre, l'adsorption du plomb est peu significative en raison de la précipitation de  $Pb_3(PO_4)_2$  dans ces conditions.

Le rôle du pH est caractéristique d'une compétition entre les ions  $H^+$  et les cations métalliques, et d'une fixation par échange d'ions sur les fractions réductibles de type oxydes de Fe-Mn et inerte de type alumino-silicaté. Les

composés organiques, notamment les substances humiques par leur pouvoir complexant participent également à ces échanges et par conséquent au processus d'adsorption des cations métalliques. La fixation de ces métaux sur les sédiments se déroule en quelques heures, et aboutit pour Cu, Zn et Cd à un état de pseudo-équilibre. L'affinité d'adsorption évolue dans l'ordre suivant ; **Zn > Cd > Cu**.

Deux mécanismes sont envisageables pour cette adsorption (MOUVET et BOURG, 1983 ; BASTA et TABATABAI, 1992b et 1992c) ;



Les modèles de LANGMUIR et de FREUNDLICH sous leurs formes linéarisées ont été utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. Ces deux équations conviennent parfaitement pour représenter les isothermes expérimentales d'adsorption. Il a été possible à partir de ces modèles de calculer la capacité limite de fixation exprimée notamment par la capacité ultime d'adsorption  $q_0$  dans le cas du modèle de Langmuir : elle correspond respectivement pour Cu, Cd et Zn à 56,2, 62,8 et 72,4 mg métal/g sédiment.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AL-SHUKRY R., SERPAUD B., MATEJKA G., CAULLET C., 1992a. Spéciation des métaux lourds d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environ. Technol.*, 13 (2), 129-140.
- AL-SHUKRY R., SERPAUD B., MATEJKA G., CAULLET C., 1992b. Pollution métallique des sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environ. Technol.*, 13 (2), 141-150.
- AL-SHUKRY Raad, 1993. Détermination de la pollution des sédiments d'un cours d'eau par des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni). Étude de leur accumulation et de leur relargage : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment, Thèse, Labo. Génie chimique Traitement des Eaux, Université de Limoges, n° d'ordre : 29.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J. W., 1984. Marine scavenging : Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 921-929.
- BARROW N.J., BOWDEN J.W., POSNER A.M., QUIRK J.P., 1981. Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface., *Aust. J. Soil Res.*, 19, 309-321.
- BASTA N.T., TABATABAI M.A., 1992a. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils : I. Single metal adsorption, *Soil Sci.*, 153 (2), 108-114.
- BASTA N.T., TABATABAI M.A., 1992b. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils : II. Effect of pH, *Soil Sci.*, 153 (3), 195-204.

- BASTA N.T., TABATABAI M.A., 1992c. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils : III. Competitive adsorption, *Soil Sci.*, 153 (4), 331-337.
- BELZILE N., TESSIER A., 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 103-109.
- BELZILE N., DE VITRE R.R., TESSIER A., 1989b. In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature*, 340 (6232), 376-377.
- BELZILE N., LECOMTE P., TESSIER A., 1989a. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (8), 1015-1020.
- BENJAMIN M.M., LECKIE J.O., 1980. Adsorption of metals at oxide interfaces : effects of the concentration of adsorbate and competing metals. In : Contaminants and sediments. R.A. BAKER, Ed. ; *Ann Arbor Science* ; 2, Ann Arbor, MI, 305-322.
- BERMOND A., MALENFANT C., 1990. Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique. *Sci. du Sol*, 28 (1), 43-51.
- BIZRI Y., CROMER M., LAMY I., SCHARFF J.P., 1985. Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles (acide caféique et tiron) et naturels (substances humiques). *Analisis*, 13 (3), 128-133.
- BUFFLE L., GRETER F.L., 1979. Voltammetric study of humic and fulvic substances, Part II. Mechanism of reaction of the lead-fulvic complexes on the mercury electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (2), 231-251.
- CALVET R., MSAKY J.J., 1990. Facteurs influençant la détermination expérimentale des quantités de cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux. *Sci. du Sol.*, 28 (1), 1-14.
- DHILLON S.K., DHILLON K.S., SINHA M. K., 1985. Copper adsorption characteristics of selected alkaline soils. *Intern. J. Trop. Agri.*, 111 (1), 28-34.
- DOBOS D., 1975. Electrochemical Data, A handbook for electrochemists in industry and universities. Elsevier Scientific publishing company, 239.
- DUDDRIDGE J.E., WAINWRIGHT M., 1981. Heavy metals in river sediments- calculation of metal adsorption maxima using LANGMUIR and FREUNDLICH isotherms, *Environ. Pollut.*, 2, 387-397.
- ELLIOTT H.A., HUANG C.P., 1981. Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. *Water Res.*, 15, 849-855.
- FITCH A., STEVENSON F.J., CHEN Y., 1986. Complexation of Cu(II) with a soil humic acid : response characteristics of the Cu(II) ion-selective electrode and ligand concentration effects. *Org. Geochem.*, 9 (3), 109-116.
- GODFRIN J.M., BLADEL R.V., 1990. Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. *Sci. du sol*, 28 (1), 15-26.
- GONGMIN-FU, ALLEN E.H., 1992. Cadmium adsorption by oxic sediment. *Water Res.*, 26, 225-233.
- GOULD M.S., GENETELLI E.J., 1978. Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludges. *Water Res.*, 12 (2), 505-512.
- GRETER F.L., BUFFLE L., HAERDI W., 1979. Voltammetric study of humic and fulvic substances, Part I, Study of the factors influencing the measurement of their complexing properties with lead, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (2), 211-229.
- JACKSON M.I., 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice hall inc. , New Jersey, 498.
- JOHNSON C.A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage : the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2433-2438.
- LAXEN D.P.H., 1985. Trace metal adsorption /coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Water Res.*, 19 (10), 1229-1236.
- LION L. W., ALTMANN R.S., LECKIE J.O., 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter : evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16 (10), 660-666.
- LUOMA S. N. and DAVIS J. A., 1983. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediments. *Marine Chem.*, 12, 159-181.

- MARTELL A.E. et SMITH R.M., 1974. « Critical stability constants », Plenum press, New York.
- MOUVET C., BOURG A.C.M., 1983. Speciation (including adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the MEUSE river, *Water Res.*, 17 (6), 641-649.
- NIREL P.M.V. 1987. Evolution de la distribution particulière des éléments chimiques en milieu marin, Thèse, Université de Paris VII, France.
- NIREL P.M.V., MOREL F.M.M., 1990. Technical note, Pitfalls of sequential extractions, *Water Res.*, 24 (8), 1055-1056.
- NRIAGU J.O., 1974. Lead orthophosphates-IV, formation and stability in the environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 887-898.
- RAPIN F., TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., CARIGNAN R. 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (8), 836-840.
- RAURET G., RUBIO R., LOPEZ-SANCHEZ J.F., CASASSAS E.C., 1988. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a mediterranean river (river tenes, catalonia, Spain). *Water Res.*, 22 (4), 449-455.
- RITTER C.J., BERGMAN S.C., 1978. Comparison of sample preparation techniques for atomic absorption analysis of sludge and soil, *Atomic absorption news letter*, 17(4), 70-74.
- SIGG L., STUMM W. et BEHRA P., 1992. « Chimie des milieux aquatiques », *Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'Environnement*, Masson, Paris.
- SUNG J.F.C., NEVISSI A.E., DEWALLE F.B., 1984. Simple sample digestion of sewage and sludge for multi-element analysis, *J. Environ. Sci. Health, A* 19 (8), 959-972.
- TADA F., SUZUKI S., 1982. Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Water Res.*, 16, 1489-1494.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (7), 844-851.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., CARIGNAN R., 1990. 2. - Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. T.S.M. - L'EAU, (2), fév., 69-73.
- TESSIER A., CARIGNAN R., DUBREUIL B., RAPIN F., 1989. Partitioning of zinc between water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1511-1522.
- TILLER K.G., GERTH J., BRUMMER G., 1984. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions : procedure for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma.*, 34, 1-16.
- WEBER W.J., 1972. Adsorption in physico-chemical processes for water quality control, Ed. by METCALF R.L., PITTS J.N., Wiley interscience, New-York, chap. 5, 199-259.
- WILLIAM G. S., HANSON P. J., 1979. Chemical speciation of copper in river water, effect of total copper, pH, carbonate and dissolved organic matter. chemical modeling in aqueous systems, 8, 147-180.
- ZHU B., ALVA A.K., 1993. Differential adsorption of metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength, *Soil Science*, 155 (1), 61-66.