

# Facteurs influençant la détermination expérimentale des quantités de cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux

Raoul CALVET<sup>(1)</sup>  
John Joseph MSAKY<sup>(2)</sup>

## RESUME

Cet article présente des exemples illustrant l'influence de plusieurs facteurs expérimentaux sur la détermination des quantités de métaux traces adsorbées par un matériau terreux. Celui-ci provient d'un sol limoneux et les résultats concernent le cuivre et le zinc. D'un point de vue méthodologique, il en résulte qu'une quantité adsorbée doit toujours être associée à une valeur de pH et de la force ionique du milieu étudié, à la composition de l'électrolyte de fond (nature des cations et des anions) et au rapport masse de terre/volume de solution.

**MOTS CLES** : métaux traces - adsorption - sol - cuivre - zinc.

## DETERMINATION OF AMOUNTS OF TRACE METALLIC CATIONS

*Determination of adsorbed amounts of trace metallic cations is always done under experimental conditions closely related to factors having a marked effect on adsorption. These factors are : pH and ionic strength of the adsorption medium, nature of the back-ground electrolyte and the soil/solution ratio. Examples are presented to illustrate the influence of these factors on the adsorption of copper and zinc on a silty loam soil (table 1). The influence of pH is shown through adsorption edges (fig. 1) and adsorption isotherms (fig. 2). The role played by the ionic strength is discussed from the variations of adsorbed amounts with the background electrolyte concentration (fig. 3a and 3b) taking into account the pH of the solution at equilibrium (Table 2). Interpretation of these results must be done on the basis of the metal activities in solution (fig. 4); it shows that the background electrolyte concentration has an apparent effect only at least for low values of the ionic strength. Cations and anions from the back-ground electrolyte have also a marked influence on adsorption. Cations, more or less behave as competing cations (fig. 5) and anions can modify adsorbed amounts through complexation (fig. 6) or pH effect (Table 3). Soil/solution volume ratio has also to be considered since adsorbed amounts increase as it decreases (fig. 7). Observed results cannot be explained by pH values (Table 4) so that further researches are necessary to propose a complete explanation. In conclusion, it is worth emphasizing that adsorbed amounts of trace metallic cations are only meaningful if experimental conditions are completely and precisely defined.*

**KEY WORDS** : trace metals - adsorption - soil - copper - zinc.

(1) Institut National Agronomique Paris-Grignon - Laboratoire des Sols - Centre de Grignon, 78850 Thiverval-Grignon, France.

(2) Department of Soil Science, Faculty of Agronomy, Sokoine University, Tanzania.  
Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

## INTRODUCTION

Les activités agricoles, industrielles et urbaines sont très souvent à l'origine d'apports plus ou moins importants de métaux lourds dans l'air, les eaux et les sols. Ces derniers sont particulièrement exposés à des pollutions soit directement par les divers épandages et stockages de déchets et l'utilisation de certains engrais, soit indirectement par les poussières du fait de la pollution de l'air. Étant donné le rôle clé que jouent les sols dans la production végétale et le déterminisme de la qualité des eaux, il est tout à fait justifié de chercher à connaître le comportement des divers métaux qui leur sont apportés. Un des aspects les plus importants de ce comportement est l'adsorption par les constituants minéraux et organiques du sol.

L'information de base nécessaire à la description de l'adsorption est la quantité de métal adsorbée par un matériau terreux en suspension dans une solution de composition connue. La détermination de cette grandeur, a priori très simple, est en fait délicate en raison des nombreux facteurs expérimentaux qui peuvent l'influencer. La littérature sur l'adsorption des cations métalliques traces fait apparaître une grande variété des conditions expérimentales, ce qui rend difficile voire parfois impossible la comparaison des résultats publiés et leur utilisation dans des études de synthèse. Ces études sont pourtant nécessaires tant du point de vue agronomique que du point de vue de l'environnement. Elles doivent, notamment, pouvoir apporter les bases indispensables à la réalisation d'inventaires de pollution (niveau de pollution, distribution spatiale des polluants), à la définition de zones à risques pour les épandages de déchets divers et à la prévision du comportement des polluants apportés dans les milieux naturels. C'est pourquoi il importe de disposer d'informations précises sur les caractéristiques des phénomènes impliqués. Parmi eux, la rétention par adsorption a été reconnue depuis longtemps comme un des principaux déterminants de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux traces dans les sols. L'objet de cette publication est d'attirer l'attention sur l'importance des conditions expérimentales utilisées lors des études d'adsorption, en illustrant l'influence des facteurs suivants sur la détermination des quantités de métaux adsorbés :

- le pH de la phase liquide au contact du matériau adsorbant,
- la composition de l'électrolyte de fond : force ionique, nature des cations, nature des anions,
- la concentration de la suspension de matériau adsorbant.

## I. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Le matériau utilisé provient de la couche labourée (30 cm d'épaisseur) d'un sol limono-argileux situé dans un dispositif expérimental destiné à étudier les effets d'apports de boues de station d'épuration (FRANÇOIS, 1981). Sa compo-

Argiles	138,0 g/kg
Limons fins	232,0
Limons grossiers	537,0
Sables fins	28,0
Sables grossiers	18,0
Carb. organique	9,0
Carbonates	10,0
pH	7,9
CEC	9,4 meq/100 g

Tableau 1 : Quelques caractéristiques du matériau étudié.

*Some characteristics of the soil used in this study.*

sition et quelques caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau 1. Les résultats concernent deux métaux, le cuivre et le zinc.

Les quantités adsorbées ont été déterminées par la méthode des restes. m grammes de matériau terreux sont mis en contact avec une solution contenant le métal à étudier et un électrolyte de fond contenant des cations calcium sauf pour les expériences relatives à l'étude des compétitions ioniques. Le calcium a été choisi car il permet une séparation facile des phases solide et liquide. Le volume et la concentration ( $< 5.10^{-4}$  mol./l) de cette solution sont tels que les quantités de métal apportées soient toujours inférieures à  $5.10^{-3}$  mol./g de matériau (ce qui représente au plus 10 % de la capacité d'échange cationique du matériau). La suspension est agitée pendant 24 heures dans une armoire thermostatée à  $25 \pm 1^\circ$  C puis centrifugée à 20 000 g à la même température. La concentration en métal de la solution, déterminée par spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour calculer la quantité de métal ayant disparu de la solution. Elle est considérée comme la quantité adsorbée par les constituants du matériau car les valeurs des activités du métal et celles du pH des solutions ne permettent pas d'envisager l'existence d'un phénomène de précipitation (STUMM et MORGAN, 1981). Cela ne signifie pas nécessairement que les complexes hydroxylés ne jouent pas un rôle déterminant dans l'adsorption des métaux (JAMES et HEALY, 1972 ; LOGANATHAN *et al.*, 1977 ; DAVIES et LECKIE, 1978a ; BARROW *et al.*, 1981 ; BARROW, 1987).

Les suspensions sont agitées pendant douze heures, durée suffisante pour atteindre l'équilibre avec des matériaux en suspension (BENJAMIN et LECKIE, 1981 ; CHRISTENSEN, 1984 ; ARINGHIERI *et al.*, 1985).

Cette procédure est appliquée pour chaque facteur étudié.

L'influence de la concentration de la suspension est déterminée avec des systèmes constitués de 1 g de matériau additionné à 10, 20, 50 ou 100 ml de solution contenant le métal dont on étudie l'adsorption. Le rapport  $R = \text{masse de terre} / \text{volume de solution}$  prend ainsi les valeurs 0,1, 0,05, 0,02 et 0,01 g/ml. L'électrolyte de fond est  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,1 mol./l.

Tous les autres facteurs sont étudiés avec la même valeur du rapport R, soit 0,1 g/ml.

L'influence du pH est déterminée selon une procédure expérimentale décrite par ailleurs (MSAKY, 1987). L'électrolyte de fond est le même que précédemment et les variations du pH sont obtenues par addition à la suspension de NaOH 0,1 N ou de  $\text{HNO}_3$  0,1 N. Dans tous les cas, le pH déterminé est celui de la phase liquide en équilibre avec la phase solide de la suspension.

Plusieurs concentrations de l'électrolyte de fond sont utilisées pour étudier l'influence de la force ionique :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mol./l. Les quantités adsorbées sont déterminées pour différentes quantités initiales de métal sans toutefois ajouter d'acide ou de base.

L'étude de l'influence des cations compétiteurs a été réalisée sur des matériaux homo-ioniques saturés par  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Les quantités adsorbées sont déterminées en présence d'un électrolyte de fond constitué par le nitrate du cation considéré à la concentration de  $2 \cdot 10^{-2}$  mol./l. Les isothermes d'adsorption du cuivre et du zinc sont obtenues selon la procédure suivie pour étudier l'influence du pH.

La nature de l'anion apporté par l'électrolyte de fond doit être prise en considération en raison de possibles propriétés complexantes à l'égard des métaux étudiés. La complexation peut en effet modifier l'adsorption de façon très importante (FARAH et PICKERING, 1976 ; BOURG et SCHINDLER, 1978 ; VUCETA

et MORGAN, 1978 ; BOURG *et al.*, 1979 ; BOURG, 1983 ; CALVET, 1989). Dans ces conditions, des mesures ont été effectuées avec un électrolyte de fond  $\text{Ba}(\text{L})_2$  où

$\text{L} = \text{NO}_3^-$  et  $\text{ClO}_4^-$ , anions très peu complexants (SILLEN et MARTELL, 1971),

$\text{L} = \text{Cl}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , anions dont le pouvoir complexant est assez important (SILLEN et MARTELL, 1971) et qui sont souvent présents dans les réactifs utilisés pour extraire les métaux lourds des sols.

L'effet de la nature de l'anion accompagnateur a été étudié en présence de baryum car c'est le cation alcalino-terreux qui exerce la compétition la plus grande à l'égard de l'adsorption du cuivre et du zinc (voir plus loin). Cela donne des conditions favorables à l'observation d'éventuelles diminutions des quantités adsorbées résultant de la complexation par des anions.

Enfin, une étude préliminaire de la variabilité expérimentale des quantités adsorbées a montré qu'elles étaient obtenues avec un intervalle de confiance moyen de 10 %.

## II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### A) INFLUENCE DU PH

L'influence du pH est mise en évidence de deux façons. La plus fréquente utilise les profils d'adsorption représentant les variations des quantités de métal adsorbées en fonction du pH pour une quantité de métal initiale donnée. La figure 1 en donne un exemple et montre que, dans le domaine de pH étudié, les variations des quantités de zinc et de cuivre adsorbées sont très différentes. Cela est dû à la plus grande énergie de complexation du cuivre par les surfaces adsorbantes comparée à celle du zinc (KINNIBURGH *et al.*, 1976 ; BENJAMIN et LECKIE, 1981). Les profils d'adsorption pour de nombreux systèmes métaux-matériaux adsorbants ont été décrits et discutés (ex. : JAMES et HEALY, 1972 ; GRIFFIN *et al.*, 1977 ; BENJAMIN et LECKIE, 1981 ; BARROW *et al.*, 1981 ; BOURG, 1983).

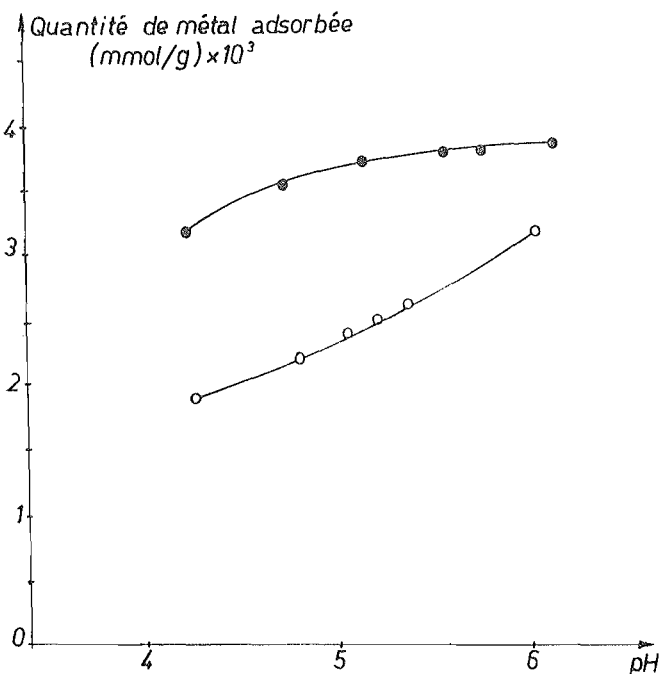


Figure 1 :  
Exemples de profils d'adsorption du cuivre (●) et du zinc (○) sur le matériau étudié.  
Concentration initiale des métaux :  
 $4 \cdot 10^{-5}$  mol./l ;  
Electrolyte de fond :  
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3}$  mol./l ;  
Rapport R = 0,1 g/ml.  
Examples of adsorption curves for copper (●) and zinc (○) on the soil used in this study.  
Initial concentration of metals :  
 $4 \cdot 10^{-5}$  mol./l ;  
Background electrolyte :  
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-3}$  mol./l ;  
Ratio R = 0.1 g/ml.

Le pH a également une influence sur les isothermes d'adsorption. Les informations publiées sur ce sujet sont cependant moins nombreuses ; des exemples ont été décrits par GARCIA-MIRAGAYA et PAGE (1978), HARTER (1983), BARROW (1986), MSAKY et CALVET (1989). La figure 2 en donne une illustration et montre que les caractéristiques des isothermes d'adsorption dépendent beaucoup du pH : dans le cas de l'exemple présenté, l'affinité des surfaces pour le métal et le nombre de sites adsorbants augmentent quand il augmente.

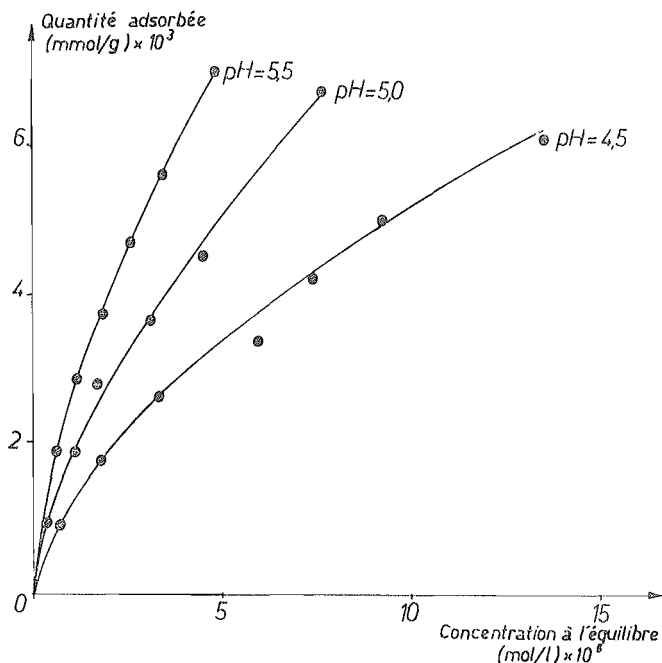


Figure 2 :  
Exemple de l'influence du pH sur l'isotherme d'adsorption du cuivre par le matériau étudié. Electrolyte de fond :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol./l ; Rapport R = 0,1 g/ml.  
*Example of the influence of pH on adsorption isotherms of copper on the soil used in this study. Background electrolyte :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  mol./l ; Ratio R = 0.1 g/ml.*

Du point de vue méthodologique, ces résultats signifient qu'il faut toujours pour un système donné, associer une quantité adsorbée à une valeur du pH de la phase liquide en équilibre avec la phase solide.

## B) INFLUENCE DE L'ÉLECTROLYTE DE FOND

Les études relatives à l'adsorption des métaux sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte de fond plus ou moins concentré dont l'influence est également très importante.

### 1. Influence de la concentration de l'électrolyte de fond

Les figures 3a et 3b représentent respectivement les quantités de cuivre et de zinc adsorbées en fonction de la concentration de ces métaux dans la solution à l'équilibre pour trois valeurs de la concentration de l'électrolyte de fond ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  à des concentrations  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  mol./l). De semblables variations ont été observées par d'autres auteurs (ex. : GARCIA-MIRAGAYA et PAGE, 1976 ; KINNIBURGH et JACKSON, 1982). Les courbes de la figure 3 ne sont pas des isothermes d'adsorption au sens strict car le pH de la solution n'a pas une valeur fixe comme le montre le tableau 2 et ne peuvent donc pas être interprétées comme telles. La représentation graphique présentée a seulement pour but de faciliter la comparaison des résultats. L'interprétation de ces courbes correspondant à des forces ioniques très différentes, nécessite l'utilisation des activités des ions en solution. La figure 4 représente les variations des

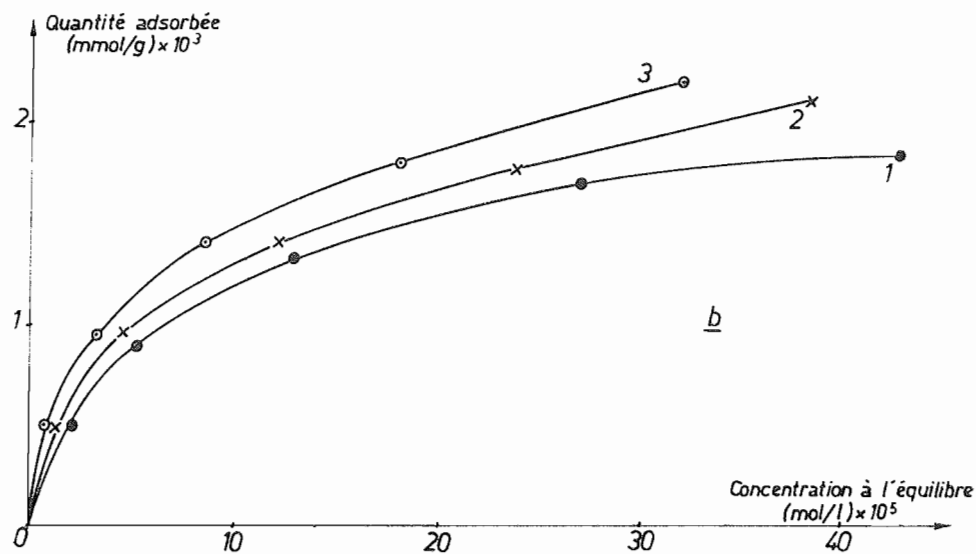
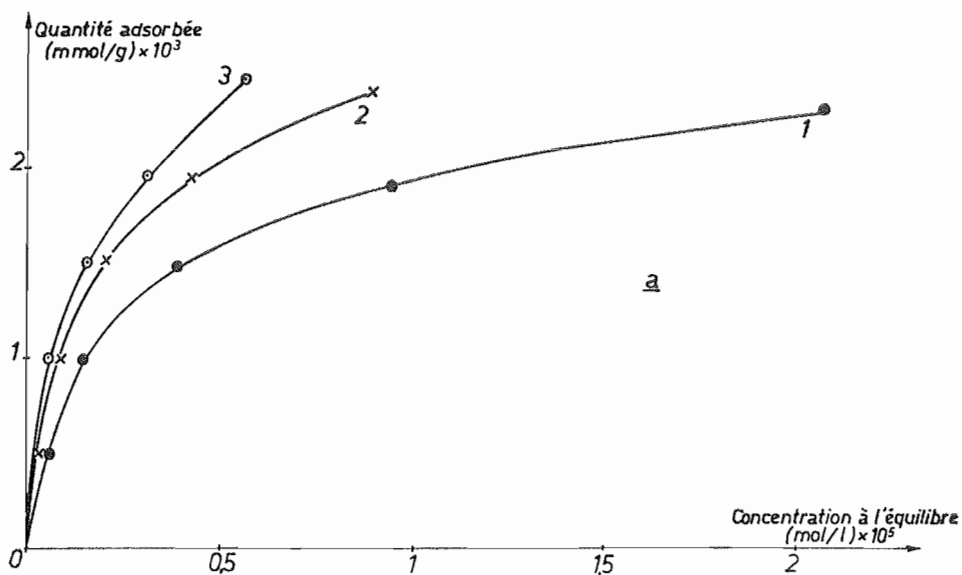


Figure 3 : Influence de la concentration de l'électrolyte de fond sur les quantités de cuivre (a) et de zinc (b) adsorbées.  
Concentrations de l'électrolyte de fond :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $10^{-3}$  (courbe 3),  $10^{-2}$  (courbe 2) et  $10^{-1}$  (courbe 1) mol./l.  
Rapport R = 0,1 g/ml.

*Influence of background electrolyte concentration on adsorbed amounts of copper (a) and zinc (b).  
Background electrolyte concentrations :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $10^{-3}$  (curve 3),  $10^{-2}$  (curve 2) and  $10^{-1}$  (curve 1) mol./l.  
R = 0,1 g/ml.*

Tableau 2 : Valeur du pH correspondant aux points des courbes 1 et 3 de la figure 3 ; les points sont numérotés selon l'ordre croissant des quantités adsorbées.  
 pH values for points of curves 1 and 3 of figure 3 ; points are numbered according to the order of increasing adsorption.

Concentration de l'électrolyte de fond mol./l				
Point N°	Cuivre		Zinc	
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>
1	6,95	7,15	6,95	7,05
2	6,75	7,00	6,80	6,95
3	6,45	6,85	6,65	6,90
4	6,20	6,60	6,45	6,80
5	5,95	6,35	6,30	6,75
6	5,65	6,20	6,20	6,70

quantités de cuivre adsorbées en fonction de l'activité du cuivre en solution calculée avec la formule de Davies (in STUMM et MORGAN, 1981) :

$$\log \gamma = -0,51 z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I$$

où  $\gamma$  : activité en solution

$z$  : valence de l'ion dont on calcule l'activité

$I$  : force ionique de la solution

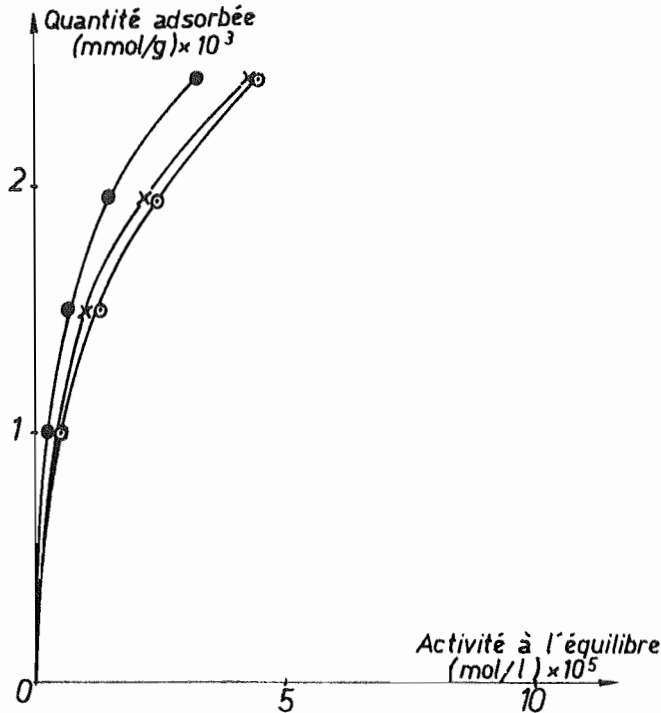


Figure 4 :

Variations des quantités de cuivre adsorbées en fonction de l'activité en solution pour trois concentrations de l'électrolyte de fond : Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 10<sup>-3</sup> (○), 10<sup>-2</sup> (×) et 10<sup>-1</sup> (●) mol./l. R = 0,1 g/ml.

Amounts of adsorbed copper as a function of the activity in solution for three background electrolyte concentrations.

Il apparaît que les courbes correspondant aux concentrations 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> mol./l de l'électrolyte de fond sont presque confondues, ce qui signifie que la force ionique a une faible influence sur l'état électrique des surfaces des

constituants des matériaux étudiés quand elle est très petite. En revanche, la courbe correspondant à la force ionique la plus élevée ne coïncide pas avec les deux courbes précédentes. L'activité plus faible des protons pourrait être dans ce cas la cause de ce comportement. En effet, sa réduction correspond à une diminution à la fois de la charge électrique positive de surface et de la compétition entre les ions  $(H_3O)^+$  et les cations métalliques.

Les mêmes observations peuvent être faites avec le zinc.

Malgré ces explications plausibles, la prudence reste recommandée car ce genre de considération repose seulement sur un calcul de l'activité des ions en solution et ne tient pas compte de l'activité des ions adsorbés. En tout état de cause, il est clair qu'il est difficile de comparer des résultats obtenus avec des forces ioniques très différentes.

## 2. Influence de la nature du cation apporté par l'électrolyte de fond

Le cation apporté par l'électrolyte de fond est un cation compétiteur pour le cation métallique dont on étudie l'adsorption. D'autres cations compétiteurs sont ceux qui se trouvent initialement adsorbés sur le matériau étudié. Des informations sur les compétitions sont données dans les figures 5a et 5b qui représentent les isothermes d'adsorption obtenues à pH = 5,0. Pour les deux métaux, les quantités adsorbées augmentent dans l'ordre :

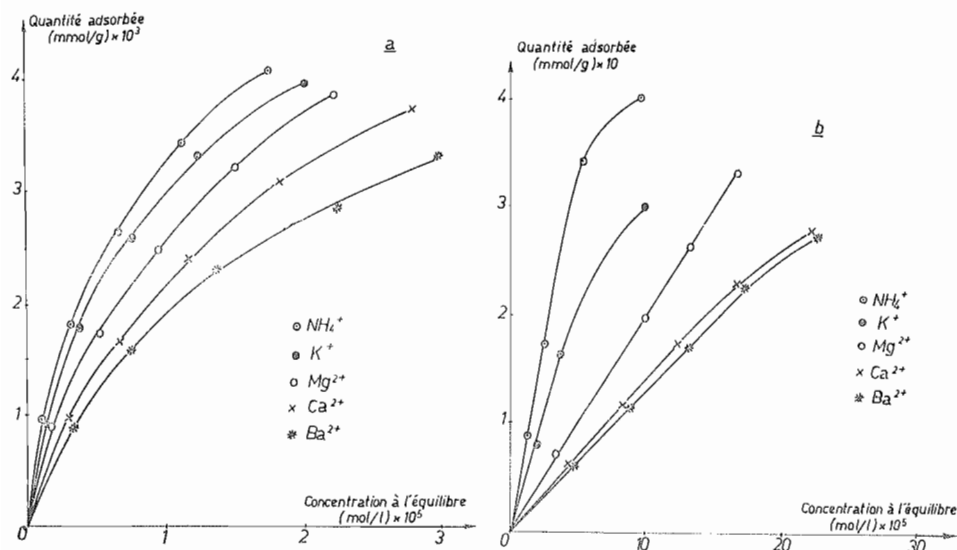


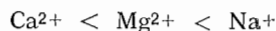
Figure 5 : Influence de la nature du cation compétiteur apporté par l'électrolyte de fond sur l'adsorption du cuivre (a) et du zinc (b). Concentration de l'électrolyte de fond :  $2 \cdot 10^{-2}$  mol./l ; rapport R = 0,1 g/ml.

*Influence on copper (a) and zinc (b) adsorption of the competing cation from the background electrolyte at a concentration of  $2 \cdot 10^{-2}$  mol./ml.*

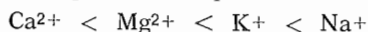
Il existe assez peu de travaux sur les effets de compétition et les résultats publiés sont difficiles à comparer entre eux car les conditions expérimentales utilisées sont souvent très différentes (MSAKY, 1987). Ils sont néanmoins en



accord avec ceux de NABHAN et COTTENIE (1973) qui, étudiant plusieurs métaux, ont trouvé que l'adsorption augmentait dans l'ordre :



Ils le sont également avec ceux de SINGHAL et GUPTA (1977) qui ont observé le classement suivant pour l'adsorption du zinc :



L'adsorption des cations métalliques fait intervenir deux mécanismes (LOGA-NATHAN *et al.*, 1977 ; BENJAMIN et LECKIE, 1980 ; SCHINDLER, 1981). Le premier met principalement en jeu des interactions de type ionique et les cations se comportent comme des ions compensateurs dans la couche diffuse ; il lui correspond l'adsorption non spécifique. Le deuxième fait intervenir des liaisons de coordination responsables de la formation de complexes de surface ; il s'agit alors de l'adsorption spécifique. Peu de publications proposent une évaluation de la part respective de ces deux mécanismes. Pour les cations métalliques, il semble cependant que le premier soit dominant dans les sols riches en smectites et le deuxième dans les sols riches en oxyde et en matière organique (BARROW *et al.*, 1981 ; TILLER *et al.*, 1984 ; MSAKY et CALVET, 1989). Le classement observé pour l'adsorption du cuivre et du zinc étant le même que celui des sélectivités d'adsorption des cations alcalins et alcalino-terreux (WIKLANDER, 1964 ; JENNY, 1980), on peut supposer que l'adsorption non spécifique joue certainement un rôle important dans le sol étudié. Il n'est toutefois pas possible d'aller plus loin dans la discussion car les informations expérimentales sont insuffisantes et les expériences n'ont pas été conçues pour étudier les mécanismes d'adsorption.

### 3. Influence de la nature de l'anion apporté par l'électrolyte de fond

L'effet d'un anion s'explique par la formation de complexes métalliques suffisamment stables pour limiter l'adsorption quand les surfaces adsorbantes ont une faible affinité pour les complexes formés (SPOSITO, 1981). C'est le cas des anions minéraux dont l'effet varie comme leur pouvoir complexant. C'est ce qui est observé dans les figures 6a et 6b, en raison des pouvoirs complexants plus grands de  $\text{Cl}^{-}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  que ceux de  $\text{NO}_3^{-}$  et  $\text{ClO}_4^{-}$ .

Pour les systèmes étudiés, les différences sont surtout marquées entre  $\text{NO}_3^{-}$  et  $\text{CO}_3\text{COO}^{-}$  mais ne sont pas significatives entre  $\text{NO}_3^{-}$  et  $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{ClO}_4^{-}$  et  $\text{Cl}^{-}$ . L'examen du tableau 3 indique que les valeurs du pH sont légèrement supérieures avec  $\text{NO}_3^{-}$  comparé à  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  pour les quantités adsorbées les plus grandes. Dans ce cas, la différence d'adsorption peut être attribuée à la fois à la complexation par l'anion (plus grande avec  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ ) et à l'affinité de la surface pour le métal (moins grande avec  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  puisque le pH est plus petit).

Tableau 3 : Valeurs du pH correspondant aux anions  $\text{NO}_3^{-}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  ; les points sont numérotés selon l'ordre croissant des quantités adsorbées.

*pH values for  $\text{NO}_3^{-}$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  ; points are numbered according to the order of increasing adsorption.*

Nature de l'anion apporté par l'électrolyte de fond				
Point N°	Cuivre		Zinc	
	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{CH}_3 \text{COO}^{-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{CH}_3 \text{COO}^{-}$
1	7,55	7,70	7,50	7,70
2	7,35	7,60	7,30	7,30
3	7,20	7,25	7,25	7,05
4	7,00	7,05	7,10	6,90
5	6,95	6,75	6,90	6,90
6	6,85	6,60	6,90	6,65

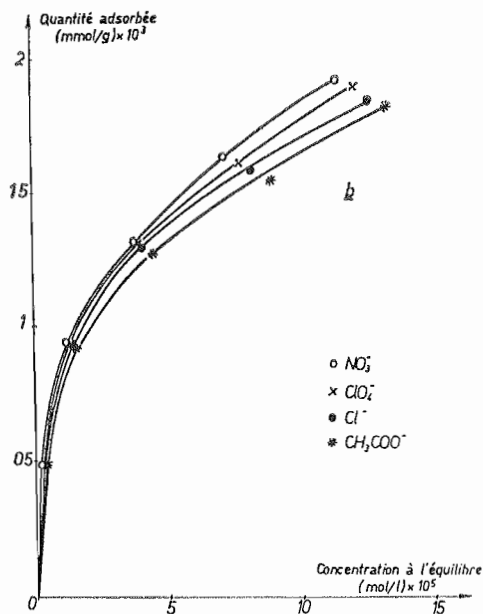
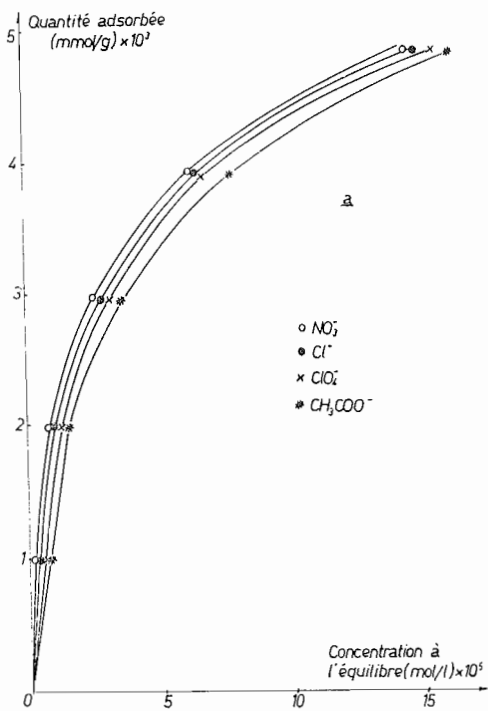


Figure 6 : Influence de la nature de l'anion apporté par l'électrolyte de fond sur l'adsorption du cuivre (a) et du zinc (b). Concentration de l'électrolyte de fond : 0,1 ml./l ; rapport R = 0,1 g/ml.

Influence on copper (a) and zinc (b) adsorption of the anion from the background electrolyte at a concentration of 0.1 mol./l ; R = 0.1 g/ml.

Il faut ajouter que les ligands organiques ou minéraux présents dans les matériaux étudiés peuvent aussi avoir un effet sur l'adsorption, le plus souvent dépressif, mais parfois au contraire, entraînent une augmentation des quantités adsorbées (DAVIS et LECKIE, 1978b ; BOURG et SCHINDLER, 1978 ; BOURG *et al.*, 1979 ; BOURG, 1983 ; CALVET, 1989). Ces ligands font partie des matériaux et ne concernent pas directement les conditions expérimentales relatives aux études sur l'adsorption. Ils les concernent cependant indirectement par le fait que la phase liquide mise au contact du matériau adsorbant solubilise plus ou moins de composés organiques qui peuvent affecter les quantités adsorbées. Il s'agirait là d'un autre effet de l'électrolyte de fond, difficile à contrôler cependant.

### C) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SUSPENSION DE MATÉRIAU

Les figures 7a et 7b donnent les variations des quantités adsorbées en fonction de la concentration de cuivre ou de zinc en solution, à l'équilibre. Les valeurs

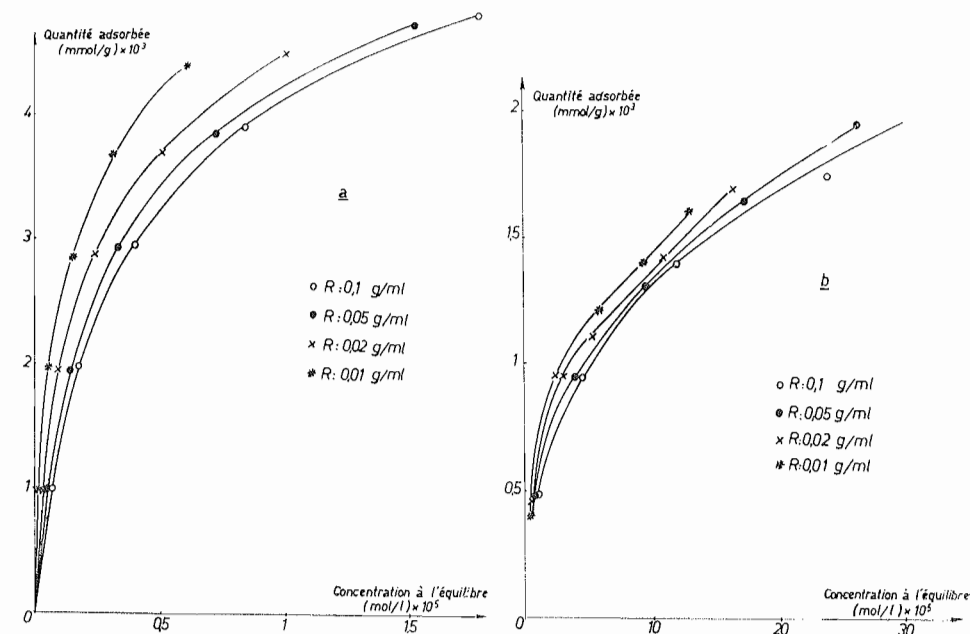


Figure 7 : Influence du rapport R = masse de terre/volume de solution sur l'adsorption du cuivre (a) et du zinc (b).

Electrolyte de fond : Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 mol./l.

*Influence of the soil/solution ratio on copper (a) and zinc (b) adsorption.  
Background electrolyte : Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.1 mol./l.*

du pH sont indiquées dans le tableau 4 et montrent qu'il ne s'agit pas, là aussi, d'isothermes d'adsorption au sens strict. On observe, avec le cuivre surtout, que les valeurs du pH pour le système avec R = 1/100 g/ml sont en général plus élevées qu'avec R = 1/10 g/ml, ce qui pourrait expliquer le classement des courbes des figures 7 (puisque les quantités adsorbées augmentent avec le pH).

Tableau 4 : Valeurs du pH pour deux rapports R ; les points sont numérotés selon l'ordre croissant des quantités adsorbées.

*pH values for two values of R ; points are numbered according to the order of increasing adsorption.*

Rapport masse de terre/volume de solution				
Point N°	Cuivre		Zinc	
	1/10	1/100	1/10	1/100
1	7,15	7,10	7,15	7,10
2	6,95	6,95	6,85	6,95
3	6,70	6,80	6,75	6,70
4	6,35	6,60	6,50	6,45
5	6,15	6,45	6,35	6,40
6	5,95	6,30	6,25	6,30

Les variations de pH ne sauraient toutefois être la seule cause des observations précédentes. En effet :

pour le cuivre, les écarts de pH entre  $R = 1/100$  g/ml et  $R = 1/10$  g/ml sont très petits mais les quantités adsorbées sont très différentes ;

pour le zinc, les écarts de pH sont soit très petits, soit nuls, alors que les quantités adsorbées sont pourtant différentes.

De tels effets ont été observés de nombreuses fois avec des molécules organiques ionisées ou non (CALVET, 1988) mais n'ont pas reçu d'explication définitive. On considère en général que l'augmentation de la quantité adsorbée est probablement due soit à un accroissement de l'aire de l'interface solide-liquide soit à une modification de la nature de la surface solide due à la dilution de la suspension. Cette dernière explication pourrait être plausible dans le cas de l'adsorption des cations métalliques car la dilution peut entraîner la dissolution de composés organiques et minéraux amorphes mais aussi des variations d'état d'ionisation des groupes OH de surface.

## CONCLUSION

La réalisation d'une mesure d'adsorption, simple dans son principe, nécessite de nombreuses précautions expérimentales. Le phénomène d'adsorption dépend de plusieurs facteurs dont les variables correspondantes doivent être exactement connues.

Ainsi, l'observation d'une quantité adsorbée à l'équilibre n'a-t-elle de sens que si la force ionique, la nature de l'électrolyte de fond (cation et anion), le pH, la concentration de la suspension du matériau et la température sont précisés.

De plus, il peut être utile de donner la valeur de la concentration initiale en métaux car en général l'adsorption ne peut pas être décrite par un simple coefficient de distribution, sauf pour les très petites quantités adsorbées ( $< 10^{-3}$  mmol./g). En outre, bien que cela n'ait pas été étudié ici, il serait certainement utile de préciser l'histoire des matériaux terreux pendant la période précédant leur utilisation. Il n'est pas exclu, en effet, que des traitements de déshydratation ou d'hydratation puissent entraîner des modifications de l'état de surface de certains constituants des sols.

Ces considérations s'appliquent aussi bien pour une caractérisation simplifiée de l'adsorption que pour une caractérisation approfondie. Pour cette dernière, d'ailleurs, chaque condition expérimentale correspond à un facteur qu'il faut faire varier.

L'analyse physico-chimique détaillée des résultats présentés n'était pas dans les objectifs de cette publication. En revanche, il a paru utile de rassembler un certain nombre d'informations sur l'influence des conditions dans lesquelles l'adsorption des cations métalliques traces est étudiée. Pour permettre des comparaisons valables entre les résultats de différents laboratoires, il serait nécessaire de disposer, dans l'avenir, d'un ensemble de conditions standard qui devraient constituer le guide minimum pour les études relatives à l'environnement. Cela pourrait éviter de se trouver confronté à un grand nombre de résultats difficiles et souvent impossibles à comparer et à utiliser. Ces conditions pourraient se baser, par exemple, sur :

- un rapport masse de terre/volume de solution = 0.1 g/ml ;
- l'utilisation d'un électrolyte de fond :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-3}$  ou  $10^{-2}$  mol./l ;
- la variation systématique et contrôlée du pH des milieux ou au moins la détermination du pH à l'équilibre d'adsorption.

Reçu pour publication : Avril 1989  
 Accepté pour publication : Octobre 1989

## BIBLIOGRAPHIE

- ARINGHERI R., CARRAI P., PETRUZELLI P., 1985. — Kinetics of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.*, 139, 197-204.
- BARROW N.J., 1986. — Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soils. *J. Soil Sci.*, 37, 295-302.
- BARROW N.J., 1987. — The effect of phosphate on zinc sorption by a soil. *J. Soil Sci.*, 38, 453-459.
- 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.
- 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*, vol. 2, R.A. Baker, ed., Ann. Arbor Science, pp. 305-322.
- BENJAMIN M.M., LECKIE J.O., 1981. — Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Int. Colloid Sci.*, 79, 109-221.
- BOURG A.C.M., 1983. — Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. *Documents du BRGM*, n° 62.
- BOURG A., SCHINDLER P.W., 1978. — Ternary surface complexes. (1) Complex formation in the system silica-Cu (II) - Ethylenediamine. *Chimia*, 32, 166-168.
- BOURG A.C.M., JOSS S., SCHINDLER P.W., 1979. — Ternary surface complexes (2). Complex formation in the system Cu (II) - 2,2' - bipyridyl. *Chimia*, 33, 19-21.
- CALVET R., 1988. — Adsorption of organic chemicals in soils. In : *Environment Perspectives on Ground Water Quality*. Published by the National Institute of Environmental Health Sciences (sous presse).
- CALVET R., 1989. — Recherches sur l'influence des molécules organiques hydrosolubles sur l'adsorption de cations métalliques traces. Adsorption du cadmium et du cuivre sur une montmorillonite et une kaolinite. Rapport Ministère de l'Environnement n° 86.192.

- CHRISTENSEN T.H., 1984. — Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water Air Soil Pollut.*, 21, 105-114.
- DAVIS J.A., LECKIE J.O., 1978a. — Surface ionization at the oxide-water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90-107.
- DAVIS J.A., LECKIE J.O., 1978b. — Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1309-1315.
- FARRAH H., PICKERING W.F., 1976. — The sorption of copper species by clays. I kaolinite. *Aust. J. Chem.*, 29, 1167-1176.
- FRANÇOIS J.M., 1981. — Utilisation agricole des résidus urbains dans les sols limoneux de plateaux en Brie. Compte rendu de fin de contrat. Ministère de l'Environnement, n° 77.138.
- GARCIA-MIRAGAYA J., PAGE A.L., 1976. — Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 658-662.
- GARCIA-MIRAGAYA J., PAGE A.L., 1978. — Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water Air Soil Pollut.*, 9, 289-299.
- GRIFIN R.A., FROST R.R., AU A.K., ROBINSON G.D., SHIMP N.F., 1977. — Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. Part 2 : Heavy metals adsorption. *Environ. Geol. Notes* n° 79.
- HARTER R.D., 1983. — Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 47-51.
- JAMES R.O., HEALY T.W., 1972. — Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. *J. Colloid Int. Sci.*, 40, 65-80.
- JENNY H., 1980. — *The soil resource*. Springer-Verlag, 377 p.
- KINNIBURGH D.G., JACKSON M.L., SYERS J.K., 1976. — Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 796-199.
- KINNIBURGH D.G., JACKSON M.L., 1982. — Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 56-61.
- LOGANATHAN P., BURAU R.G., FUERSTENAU D.W., 1977. — Influence of pH on the sorption of  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  by a hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 57-62.
- MSAKY J.J., 1987. — *Adsorption et désorption du cuivre et du zinc dans les sols*. Thèse Université Paris VI.
- MSAKY J.J., CALVET R., 1989. — Adsorption behavior of copper and zinc in soils. I. Influence of the pH on adsorption characteristics. (proposé à Soil Science).
- NABHAN H.N., COTTENIE A., 1973. — Effect of salts, soil pH and humic acids on the retention and release of trace elements in soils. *Meded. Fac. Landbouww Rijksuniv. Gent*, 38, 361-369
- SCHINDLER P.W., 1981. — Surface complexes at oxide-water interfaces. In : *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*. M. Anderson and A. Rubin, eds. Ann. Arbor Science.
- SILLEN G.N., MARTELL A.E., 1971. — Stability constants of metal ion complexes. Supplement n° 1. Special publication n° 25. Chemical Society of London.
- SINGHAL J.P., GUPTA G.K., 1977. — Studies on the thermodynamics of Zn exchange in montmorillonite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 23, 457-464.
- SPOSITO G., 1981. — *The thermodynamics of soil solutions*. Oxford University Press, Oxford.
- STUMM W., MORGAN J.J., 1981. — *Aquatic chemistry*. 2nd edition. John Wiley et Sons, New York.
- 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.
- VUCETA J., MORGAN J.J., 1978. — Chemical modeling of trace metals in fresh waters : role of complexation and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1302-1309.
- WIKLANDER L., 1964. — Cation and anion exchange phenomena. In : *Chemistry of the Soil*. 2nd Edition. BEAR F.E. ed., Reinhold Publishing Corporation, New York.