

Institut national de la recherche scientifique  
**Centre Eau, Terre et Environnement**  
490 rue de la Couronne  
Québec (Québec) G1K 9A9  
Tel: (418) 654-3765  
Fax: (418) 654-2600  
[www.inrs.ca](http://www.inrs.ca)

Le 17 juin 2008

Programme de Bourse de stage  
Chapitre Saint-Laurent  
C.P.997  
Succursale Desjardins  
Montréal, Québec  
H5B 1C1

**Objet : Résumé du déroulement du stage :**

Mon stage de trois mois en Angleterre au Centre d'écologie et d'hydrologie (CEH) de Lancaster, avec le Prof. Edward Tipping, a eu lieu du 8 février au 8 mai 2008. Les compétences acquises durant ce stage me seront très utiles dans l'atteinte de mes objectifs de recherche au doctorat. L'objectif principal de mon projet est de mieux prédire la spéciation et par conséquent la biodisponibilité des métaux cationiques (ex. : Cu, Cd, Ni et Zn) dans les milieux aquatiques naturels. Avec le Prof. Tipping et son équipe, nous avons déterminé la façon la plus adéquate d'introduire la qualité de la matière organique dissoute (MOD) comme paramètre dans le modèle d'équilibres chimiques Windermere Humic Aqueous Model (WHAM).

Mon stage a débuté avec une formation sur le modèle WHAM, donnée par le Prof. Tipping et le Dr Steve Lofts. J'ai appris à utiliser la version la plus récente du logiciel WHAM (6.1) en utilisant mes données expérimentales, qui incluent la spéciation chimique des métaux déterminée dans 18 lacs du Bouclier canadien. Parmi tous les métaux d'intérêts (Cu, Cd, Ni et Zn), le Cu est celui qui est le plus fortement complexé par la MOD. Par conséquent, les tests initiaux sur l'habileté de WHAM à prédire la fraction du métal libre ( $M^{2+}$ ) ont été réalisés avec le Cu. Deux changements majeurs ont été apportés à la version originale de WHAM 6.1. Tout d'abord, les paramètres Al(III) et Fe(III) ont été entrés en tant qu'activité et non en tant que concentration totale, puis le pourcentage d'acide fulvique (%FA) actif pour la complexation des cations a été ajusté à 65% tandis que le pourcentage d'acide humique (%HA) a été ajusté à zéro. Ces changements ont amélioré de façon importante l'habileté de WHAM à prédire les concentrations de  $Cu^{2+}$  mesurées en laboratoire ( $[Cu^{2+}]_e$ ). En particulier, la modification du paramètre %FA m'a conforté dans mon intention d'incorporer mes résultats sur la qualité de la fluorescence de la MOD dans WHAM afin de mieux estimer la proportion de la MOD qui participe activement dans la complexation des cations.

L'habileté du modèle WHAM à prédire les concentrations de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Cu}^{2+}]_m$ ) lorsque les activités de Al(III), Fe(III) and FA sont modifiées a été investiguée plus en profondeur. La gamme de  $[\text{Cu}^{2+}]_m$  prédite par le modèle lorsque l'on varie les activités d'Al et de Fe ( $a_{\text{Al}}$  et  $a_{\text{Fe}}$ , respectivement) et le pourcentage AF actif, en utilisant un niveau d'incertitude raisonnable, basé sur des études précédentes, a aussi été déterminée. D'abord, 27 combinaisons de faibles, moyennes et hautes valeurs d' $a_{\text{Al}}$ ,  $a_{\text{Fe}}$  et de %FA ont été calculées et entrées dans WHAM. Un test de Monte-Carlo avec  $10^5$  combinaisons a ensuite été réalisé pour générer des valeurs d'entrées. Parmi les 18 lacs échantillonnés, six avaient des valeurs de  $[\text{Cu}^{2+}]_e$  à l'extérieur des gammes de  $[\text{Cu}^{2+}]_m$  prédites par WHAM. En d'autres termes, pour la plupart des lacs, WHAM est capable de prédire des valeurs de  $[\text{Cu}^{2+}]_m$  similaires à celles mesurées ( $[\text{Cu}^{2+}]_e$ ) et ceci à l'intérieur d'une variabilité acceptable. Pour certains lacs, les valeurs prédites sont toujours hors des limites acceptables et par conséquent d'autres facteurs à même de contrôler la spéciation de Cu seront explorés.

L'étape suivante fut de déterminer la valeur optimale d'activité de FA requise dans WHAM pour obtenir des valeurs de  $[\text{Cu}^{2+}]_m$  égales aux valeurs de  $[\text{Cu}^{2+}]_e$ . Pour ce faire, nous avons utilisé une version de WHAM spécialement modifiée pour minimiser les différences entre  $[\text{Cu}^{2+}]_m$  et  $[\text{Cu}^{2+}]_e$  en faisant varier le paramètre %FA. La valeur de %FA ainsi optimisée ( $\%FA_{\text{opt}}$ ) a été déterminée pour chaque lac. Elle se situe entre 5 et 110% avec une moyenne de 54%. Notre hypothèse était que l'activité de FA pour la complexation des cations peut être estimée par la qualité de la fluorescence de la MOD. La valeur  $\%FA_{\text{opt}}$  pour chaque lac a donc été comparée à la qualité de fluorescence de sa MOD. L'interprétation des spectres de fluorescence de la MOD, en utilisant l'analyse statistique multivariée (PARAFAC), a mis en évidence deux composantes qui contribuent à la fluorescence globale des 18 lacs échantillonnés. La composante #1, déjà décrite dans la littérature, représente un groupe de fluorophores provenant du matériel humique d'origine terrestre, tandis que la composante #2 reflète un groupe de fluorophores provenant d'acides fulviques d'origine terrestre. Aucune relation entre les proportions relatives de chaque composante et la valeur de  $\%FA_{\text{opt}}$  n'a été trouvée. Du travail supplémentaire est nécessaire afin de déterminer si une telle relation existe entre la spéciation du Cu et la qualité de la fluorescence de la MOD dans les eaux douces.

En conclusion, les objectifs de mon stage avec le Prof. Tipping au CEH de Lancaster ont été atteints. Premièrement, j'ai beaucoup appris sur le modèle WHAM et sur la façon de l'optimiser pour l'appliquer à ma propre base de données. Le Prof. Tipping et son équipe étaient aussi intéressés à tester leur modèle sur une base de données indépendante. Deuxièmement, nous avons eu plusieurs discussions concernant la faisabilité et la manière d'inclure la qualité de la MOD dans le modèle WHAM. Même si cela n'a pas été terminé durant mon stage, j'ai reçu plusieurs suggestions et notre collaboration se poursuivra pour le reste de ma recherche doctorale. Nos travaux futurs incluent la répétition des tests de sensibilité avec WHAM pour les autres métaux d'intérêt (Cd, Ni et Zn) et l'étude de l'effet de la variation des autres paramètres, en particulier le pH, sur les valeurs prédites par WHAM.

Mon stage, qui a été rendu possible grâce à la bourse de stage du Chapitre Saint-Laurent, m'a donné l'occasion de travailler à améliorer notre habileté à prédire la spéciation des métaux dans les eaux douces, afin de mieux comprendre la biodisponibilité et la toxicité de ces derniers. Je suis aussi reconnaissante d'avoir eu la chance de développer une relation professionnelle avec le Prof. Tipping et le Dr Lofts. J'anticipe une fructueuse collaboration avec cette équipe d'ici la fin de mes recherches doctorales ainsi que lors de projets futurs.

---

**Kristin K. Mueller**

Ph.D. Candidate  
Sciences de l'Eau  
INRS-ETE  
[kristin.mueller@ete.inrs.ca](mailto:kristin.mueller@ete.inrs.ca)