

EVOLUTION DE LA COMPLEXATION DES METAUX : Ca, Mg, Cd, Pb et Cu DANS
L'ESTUAIRE DE LA SEINE.

FISCHER J.C.* WARTEL M.*

1. - INTRODUCTION

Dans les eaux naturelles, les métaux peuvent exister sous forme d'ions libres, de paires d'ions associées à des anions minéraux, de complexes organiques ou adsorbés sur des particules. La connaissance de leurs modes de transport, de la biodisponibilité... etc, implique une approche de la répartition métallique en les diverses formes solubles ou insolubles. Dans ce travail, nous avons abordé l'étude de la fraction dissoute.

Les interactions entre les ions métalliques et la fraction de matière organique dissoute ayant des propriétés chélatantes, jouent un grand rôle dans le cycle biogéochimique du métal dans le milieu aquatique. Dans ce qui suit, ce matériel organique, issu pour une part importante de la dégradation de la matière vivante, est symbolisé par Hu sans préjuger de sa nature. Une attention particulière est portée sur le comportement du cuivre, par l'étude de la capacité complexante des eaux de surface et proches du fond. L'analyse systématique des éléments majeurs des eaux naturelles a également permis de proposer une répartition des métaux: Ce, Mg, Cd et Pb. Exception faite des constantes de stabilité relatives aux complexes cuivre - matière organique, les constantes thermodynamiques nécessaires à cette étude ont été relevées dans la bibliographie récente.

Les prélèvements d'eau ont été effectués le 04 décembre 1983 lors de deux radiales aval-amont (points 1 à 7) et amont-aval (points 7' à 1') à haute et basse mer à bord du "Deo Gratias". Des échantillons d'eau de surface (S) et de fond (F) ont été prélevés dans les différents sites dont la localisation est donnée sur la figure 1.

2. - RESULTATS ET DISCUSSION

Les concentrations des métaux Cd, Pb, Cu, Ca, Mg, K ainsi que celles des anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et Cl^- ont été déterminées dans les différents échantillons préalablement filtrés sur membrane de positivité 0,45 μm . Les métaux Cd, Pb et Cu ont été analysés par redissolution anodique en mode impulsif différentiel en milieu acide après irradiation ultraviolette (Gillain, 1980). Les métaux Ca, Mg et K ont été dosés par absorption atomique. La concentration totale des complexants organiques forts a été obtenue grâce au comportement particulier du cuivre lors de l'étude systématique du pouvoir

* Laboratoire de Chimie Analytique et Marine - Université de Lille I,
Station Marine de Wimereux - Bât. C8 - 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex.

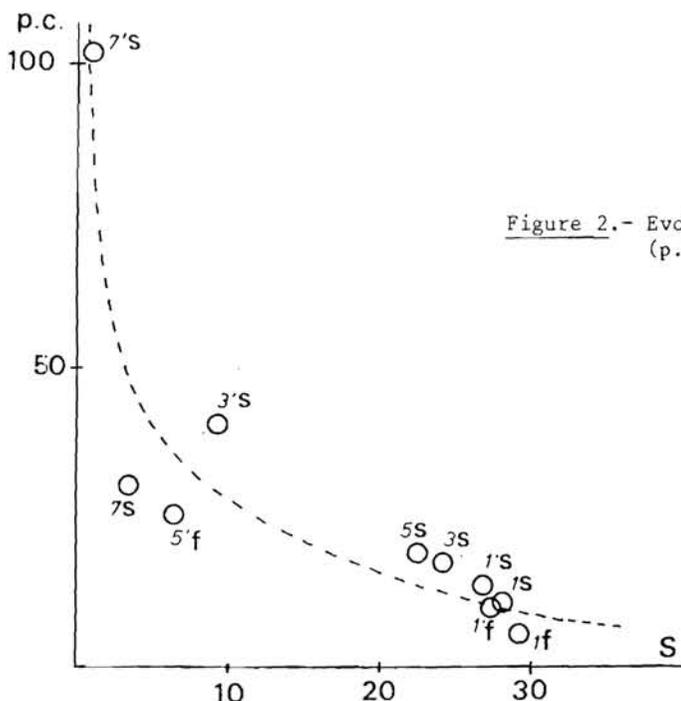


Figure 2.- Evolution du pouvoir complexant (p.c.) en fonction de la salinité

2.2 - Choix et calcul des constantes thermodynamiques.

Les constantes thermodynamiques relatives aux complexes formés par les ligands minéraux et organiques suivants : HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- et Hu ont été pour la plupart relevées dans la bibliographie récente (Mantoura, 1978; Van Den Berg, 1984; Whitfield, 1980). Les constantes relatives aux complexes Cu-Hu ont été calculées. Dans tous les cas, il a été tenu compte de l'effet de la force ionique par l'utilisation de la formule de Davies (Davies, 1962) préconisée par de nombreux auteurs (Mantoura, 1978; Whitfield, 1980; Zirino, 1972; Westall, 1976, etc...) :

$$\log g(x) = 0,5108 Z_x^2 (0,3 - \mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2}))$$

avec :

$g(x)$: coefficient d'activité relatif à l'espèce x

Z_x : charge de l'ion x

μ : force ionique

Nous avons montré (Fischer, 1984) que la technique de détermination de constantes utilisée, permet d'atteindre les constantes de stabilité conditionnelle, c'est-à-dire que la constante de stabilité doit s'écrire :

$$K' = \frac{(\text{Cu Hu})}{(\text{Cu}')(\text{Hu}')} \quad (\text{charges omises pour plus de clarté})$$

avec

(Cu') : concentration totale du cuivre non complexé par la matière organique

(Hu') : concentration totale de la matière organique non complexée par le cuivre

c'est-à-dire :

$$(\text{Cu}') = (\text{Cu}) + (\text{CuCO}_3) + (\text{Cu}(\text{CO}_3)_2) + (\text{Cu Cl}) + \dots$$

$$(\text{Hu}') = (\text{Hu}) + (\text{MgHu}) + (\text{CaHu}) + \dots$$

En posant :

$$\alpha_{\text{Cu}} = \frac{(\text{Cu}')}{(\text{Cu})} \quad \text{et} \quad \alpha_{\text{Hu}} = \frac{(\text{Hu}')}{(\text{Hu})} \quad (\text{Ringbom, 1967})$$

Il vient :

$$K' = \frac{(\text{Cu} - \text{Hu})}{(\text{Cu})(\text{Hu})} \frac{1}{\alpha_{\text{Cu}} \alpha_{\text{Hu}}}$$

d'où la valeur de la constante thermodynamique de stabilité :

$$\beta = \alpha_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Hu}} \cdot K'$$

Ce sont ces valeurs de β ainsi obtenues qui ont été utilisées dans le programme de calcul permettant d'établir la répartition des métaux étudiés.

2.3- Spéciation des métaux

La détermination de la concentration totale des espèces : Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Cd^{++} , Cu^{++} , Pb^{++} , H^+ , Cl^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} et Hu a permis, à partir de la connaissance des constantes thermodynamiques de stabilité et de la force ionique de la solution, d'atteindre la répartition des métaux selon leurs différentes formes solubles. Le programme informatique mis au point au laboratoire est inspiré des travaux de Westall *et al.* (Westall, 1976). Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus.

S _c	%							
	< 1	3,4	6,4	9,0	21,9	24,0	28,0	29,6
Ca	92,4	88,7	88,5	85,7	82,5	83,7	83,7	82,2
CaSO ₄	1,9	4,8	6,7	9,9	14,2	14,7	14,3	15,6
CaHCO ₃	5,1	5,3	4,2	3,6	2,6	1,2	1,5	1,7
CaCO ₃	-	1,4	-	-	-	-	-	-
Mg	94,8	91,2	91	87,9	84,9	85,7	85,8	84,5
MgSO ₄	1,7	4,3	6,0	8,8	12,7	13,2	12,8	14,0
MgHCO ₃	2,4	2,6	2,0	1,7	1,3	-	-	-
MgCO ₃	1,4	2,3	1,6	1,6	1,1	-	-	-
Cd	60,7	29,6	19,6	15,7	4,1	3,7	3,3	2,6
CdCl	16,7	47,3	56,4	57,0	45,1	43,6	41,9	38,5
CdCl ₂	-	6,9	14,8	18,9	44,9	46,9	48,7	51,7
CdCl ₃	-	-	-	-	3,9	4,4	4,9	6,0
CdSO ₄	1,2	1,6	1,4	1,8	-	-	-	-
CdHCO ₃	11,5	6,2	3,3	2,3	-	-	-	-
CdCO ₃	8,6	7,4	3,5	2,9	-	-	-	-
CdOH	1,3	1,0	-	-	-	-	-	-
Pb	1,2	-	-	-	1,1	2,0	1,6	1,4
PbHu	3,0	1,4	1,0	-	-	-	-	-
PbCl	-	-	-	-	3,0	5,9	5,3	5,2
PbCl ₂	-	-	-	-	2,7	5,8	5,6	6,4
PbCl ₃	-	-	-	-	-	1,6	1,7	2,3
PbCO ₃	87,0	82,8	84,7	83,7	76,1	70,0	70,5	68,1
Pb(CO ₃) ₂	7,8	13,0	9,4	9,8	6,4	3,0	3,6	4,0
PbOH	-	-	-	-	-	2,2	1,7	1,5
PbClCO ₃	-	1,3	2,4	3,0	8,3	8,3	9,0	10,0
CuHu	99,6	97,9	96,3	95,2	95,4	95,0	91,8	84,0
CuCO ₃	-	1,9	3,1	4,0	4,3	-	7,7	13,3
Hu	11,6	6,4	4,3	2,6	1,5	1,1	1,0	1,2
CaHu	62,4	42,9	34,7	27,6	22,1	19,7	19,5	2,3
MgHu	22,5	46,3	54,8	65,2	72,3	76,0	71,5	86,2
CuHu	3,5	4,2	6,2	4,7	4,2	3,3	8,0	8,3

Tableau 2

Répartition (pourcentage) des métaux dans la phase soluble en fonction de la salinité, dans l'estuaire de la Seine. Les teneurs inférieures à 1% n'ont pas été prises en compte.

Sur ce tableau figurent les pourcentages des différents complexes envisagés, en fonction de la salinité. Nous n'avons pas reporté les complexes dont les teneurs sont inférieures à 1%. L'évolution de la répartition des différents métaux est comparable à celle prévue par Mantoura et coll. (Mantoura, 1978) lors d'une étude théorique du comportement des métaux dans un estuaire, exception faite du cuivre. Pour ce dernier métal, nos conclusions sont à rapprocher de celles de Van Den Berg (1984) qui trouve dans la mer d'Irlande que 94 à 98% du cuivre dissous est complexé par la matière organique. De plus, les valeurs relatives au pouvoir complexant ($K'(Hu)_T$) permettent de retrouver le pourcentage du cuivre engagé dans les complexes Cu-Hu. En effet :

$$\frac{(Cu - Hu)}{(Cu)_T} = \frac{K' (Hu)_T}{1 + K' (Hu)_T}$$

L'accord avec les valeurs (% Cu - Hu) figurant dans le tableau 2 est remarquable. La technique de redissolution anodique utilisée directement sur l'eau au pH naturel permettrait donc d'atteindre (Cu') et non (Cu) dans les conditions expérimentales (potentiel de dépôt -800 mV par rapport à l'électrode au calomel).

Davies C.W. (1962).- Ion Association - Butterworth.

Fischer J.C., Leman G. & Gandon R. (1984).- Complexation du cuivre par la matière organique dans l'estuaire de la Seine. J. Rech. océanogr. 9 n° 2, p. 63-65.

Gillain G. (1980).- Contribution au dosage des métaux dans les milieux marins. Thèse.Liège.

Hart B.T. & Davies S.H.R. (1981).- Trace Metal Speciation in the Freshwater and Estuarine Regions of the Yarra River, Victoria. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 12 , p. 353-374.

Mantoura R.F.C., Dickson A. & Rilet J.P. (1978).- The complexation of metals with Humic Materials in Natural Waters. Estuarine and Coastal Marine Science 6 p. 387-408.

Plavsic M., Kaznaric D. & Branica M. (1982).- Determination of the Apparent Copper Complexing Capacity of Seawater by Anodic Stripping Voltammetry. Mar. Chem. 11 p. 17-31.

Ringbom A. (1967).- Les complexes en Chimie Analytique, Dunod, 370 p.

Van Den Berg C.M.G. (1984).- Organic and Inorganic Speciation of Copper in the Irish Sea. Mar. Chem. 14 p. 201-212.

Westall J.C., Zachary J.L. & Morel F.M.M. (1976).- MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Technical note n° 18. School of engineering Massachusetts Institute of Technology - Cambridge, Massachusetts 02139.

Whitfield M. & Turner D.R. (1980).- Lead in the Marine Environment, M. Branica and Z. Konrad (Eds.) Pergamon Press PP. 109-148.

Zirino A. & Yamamoto S. (1972).- A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in sea water. Limnology and Oceanography 17 pp. 661-671.