

ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES FORMES SOLUBLES MINÉRALES ET ORGANIQUES DU FER,
DU ZINC ET DU CUIVRE DANS L'ESTUAIRE DE LA SEINE.

GANDON R.*, GUEGUENIAT P.*, FISCHER J.C.***, WARTEL M.**

Les auteurs qui se sont intéressés au comportement des éléments solubles en milieu aqueux ont le plus souvent utilisé des classifications empiriques qui traduisent la complexité de l'approche du problème.

En dehors des formes ioniques simples, Beatley, Florence (1976) ne distinguent pas moins de sept catégories de complexes organiques de stabilités croissantes caractérisés par leur réponse vis-à-vis de trois traitements élémentaires (échanges d'ions sur résine complexante, irradiation ultraviolette, redissolution anodique) (d'après Courtot-Coupez, 1979-1980). Figuera, Mc Dufflie (1980) utilisent les vocables de composés (inorganiques ou organiques) très labiles, modérément labiles, légèrement labiles et inertes (d'après Leppard, 1983). Fukaï *et al.* 1975 différencient les formes minérales (cationiques ou associées à des composés inorganiques labiles) des formes complexées par la matière organique oxydable en milieu persulfate. Fischer, Wartel (1985) emploient la technique de redissolution anodique en mode impulsif différentiel pour déterminer dans les eaux de l'estuaire de la Seine :

- les métaux "libres" ou engagés dans des complexes très peu stables;
- les métaux liés à des complexes susceptibles d'être déplacés en milieu acide à pH 2;
- les associations complexes "stables" oxydés en milieu acide par irradiation ultraviolette.

Dans ce travail, une distinction est établie entre les formes minérales solubles de Fe, Zn et Cu coprécipitables avec le bioxyde de manganèse à pH supérieur à 7 (Gadde, Laitinen 1974, Guéguénat *et al.* 1975 et 1976, James, Mc Naughton 1977, Murray 1975 et Van Den Berg, 1984) et les complexes organiques dégradables (O.D.) non adsorbables dans ces conditions.

1. PROCESSUS EXPERIMENTAUX

1.1. Conditions générales de l'étude :

L'étude réalisée les 4,5 et 6 décembre 1983 dans l'estuaire de la Seine et ses abords correspond à une situation d'étiage du fleuve et à des

* C.E.A.-I.P.S.N.-DERS/SERE - Laboratoire de Radioécologie Marine
B.P. 270 - 50107 CHERBOURG.

** Laboratoire de Chimie Analytique et Marine - Université de Lille 1,
Station Marine de Wimereux - 59655 VILLENEUVE D'ASQ CEDEX.

marées de vives-eaux. Les heures de pleine mer (P.M.) et de basse mer (B.M.) sont évaluées par rapport au port du Havre. Les points de prélèvements sont répartis selon deux radiales (Fig. 1). L'une, orientée W.E., détermine le comportement des éléments à l'intérieur de l'estuaire. L'autre, orientée N.S., permet d'apprécier le mécanisme de diffusion du flux de la Seine dans les eaux de la Manche orientale.

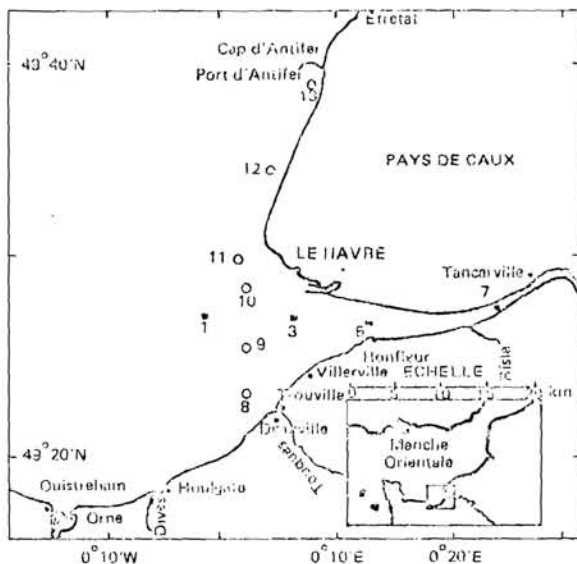


Figure N° 1 : Carte des points de prélèvements

1.2. Echantillonnage et filtration :

L'eau est prélevée au dessous de la surface par un système d'aspiration dans une enceinte maintenue en dépression. Des échantillons de 5 litres sont filtrés à pression constante de 2 bars sur membranes Millipore type HA (0,45 μ m).

1.3. Mesures des paramètres salinité, pH, turbidité et matière organique dissoute :

La conductivité et le pH des eaux prélevées sont déterminés sur l'eau brute non filtrée à la température de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,2$ à l'aide d'un conductivimètre TACUSSEL CD 75 et d'un pH mètre TACUSSEL ISIS 20 000. La salinité est calculée en se référant aux tables UNESCO (1981). La turbidité des échantillons est obtenue après filtration, séchage à 50°C et pesée des matières en suspensions. La matière organique dissoute (M.O.D.) est déterminée par la méthode de redissolution anodique en mode impulsif différentiel en ajoutant des quantités croissantes de cuivre "libre" dans différentes aliquotes de l'échantillon à analyser (Fischer, Wartel, 1985). Elle représente l'ensemble des molécules organiques susceptibles de former des complexes avec le cuivre (Fisher *et al.*, 1984).

1.4. Détermination de Fe, Zn et Cu solubles sous formes minérales et à l'état de complexes organiques dégradables.

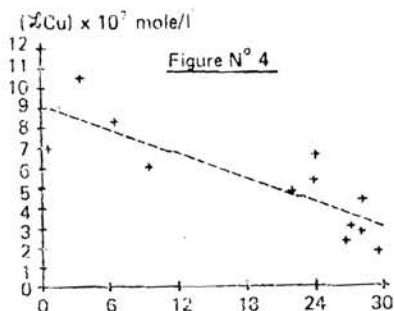
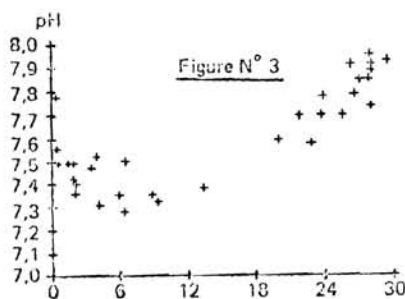
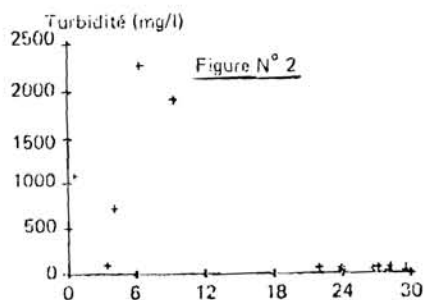
Dans une première étape, les échantillons de 5 litres d'eau filtrée sont traités directement sur le lieu de prélèvement par le bioxyde de manganèse formé par réduction de l'ion permanganate par l'eau oxygénée (Guégué-

niat *et al.*, 1976). Après 24 heures de contact entre la solution et l'adsorbant, la phase précipitée est séparée du surnageant. Dans ces conditions, les complexes organiques des métaux ne sont pas détruits et restent en solution (étude non publiée). On opère alors une nouvelle coprécipitation par MnO_2 , le précipité formé étant maintenu en contact avec la phase liquide pendant 3 mois. On observe alors qu'une fraction des éléments solubles à l'état de traces se fixent sur le bioxyde; nous avons donné à ces composés la qualification de formes organiques dégradables (O.D.). Bien que cette définition s'appuie sur un constat expérimental empirique, l'existence réelle des composés organiques dégradables est véritablement démontrée; leur stabilité, en présence de MnO_2 , est supérieure à 24 heures et inférieure à 3 mois.

La détermination des formes minérales et organiques dégradables de Fe, Zn et Cu est obtenue par la méthode d'absorption atomique en mode air-acétylène après solubilisation des précipités de bioxyde de manganèse en milieu réducteur acide.

2. EVOLUTIONS COMPARATIVES DE LA TURBIDITE, du pH, DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DISSOUE ET DE LA SALINITE DU MILIEU.

Les figures 2, 3 et 4 expriment respectivement la turbidité (en mg/l), le pH et la teneur en matière organique dissoute (ΣCu) en fonction des conditions de salinité.



Evolution de la turbidité (fig. 2) du pH (fig. 3) et de la teneur en matière organique dissoute (fig. 4) en fonction de la salinité du milieu.

La turbidité maximale correspond à des eaux de salinité 6 à 10‰ (fig. 2). Elle met en évidence le phénomène de bouchon vaseux décrit par Avoine (1981) et Boust (1981). La relation pH/salinité (fig. 3) montre que les pH les plus faibles marquent les eaux de la partie moyenne de l'estuaire (5‰ < S < 12‰). Cette évolution différencie nettement la Seine de la rivière Tamar étudiée par Morris *et al.*, 1982, en Manche occidentale, puisque le mélange eau douce-mer se traduit alors par un gradient de pH toujours positif.

La relation exprimant les teneurs en matière organique dissoute en fonction

de la salinité est de la forme $y = -0,2 x + 9,118$ et pour les 12 mesures considérées, le coefficient de corrélation est $r^2 = 0,701$.

3. EVOLUTION DES FORMES SOLUBLES DE Fe, Zn ET Cu DANS LES EAUX DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE.

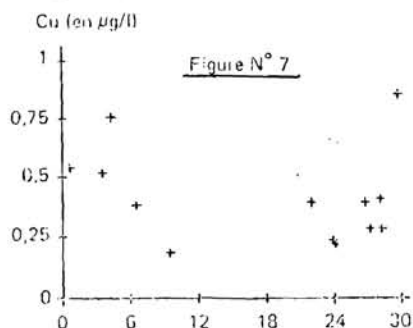
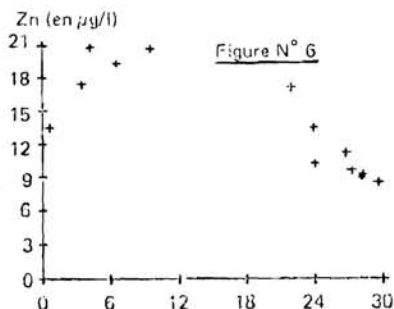
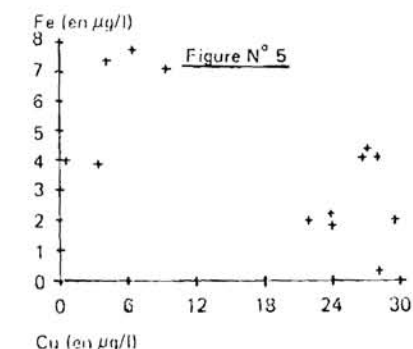
Les observations menées depuis 1980 montrent que les composés organiques du cuivre sont beaucoup plus stables que ceux du fer et du zinc. La fraction organique non dégradable du cuivre représente en moyenne 50% des formes solubles totales.

On se limitera dans ce travail à considérer uniquement les formes minérales (M.) et les formes organiques dégradables (O.D.).

3.1. Evolution par rapport à la salinité :

3.1.1. Les formes minérales (M.):

Les teneurs maximales en fer minéral (7 à 8 $\mu\text{g/l}$ - fig. 5) en zinc minéral (18 à 21 $\mu\text{g/l}$ - fig. 6) sont mesurées dans les eaux de salinité moyenne ($5\text{‰} < S < 12\text{‰}$) où la turbidité est maximale (fig. 2). L'évolution du cuivre minéral (fig. 7) est indépendante de celles du fer et du zinc (sous formes minérales), les concentrations les plus élevées (0,7 à 0,8 $\mu\text{g/l}$) sont déterminées dans les eaux douces de la zone située en amont de l'estuaire et dans les eaux marines.

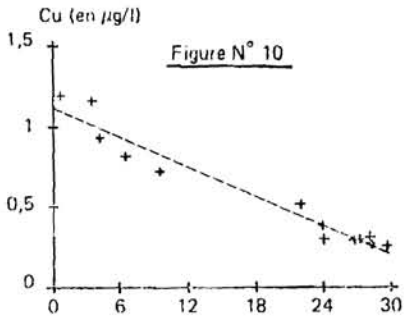
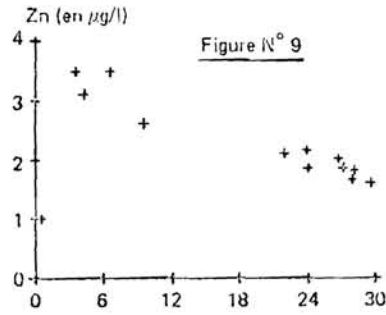
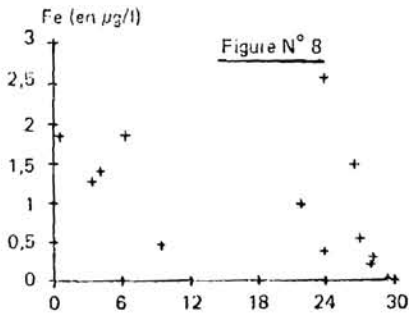


Evolution des formes minérales du fer (fig. 5) du zinc (fig. 6) et du cuivre (fig. 7) en fonction de la salinité.

3.1.2. Les formes organiques dégradables (O.D.):

Les variations des teneurs en fer organique dégradable (1,8 à 0,1 $\mu\text{g/l}$) ne sont pas liées aux conditions de salinité (fig. 8). Les comportements des complexes dégradables du zinc (3,3 à 1 $\mu\text{g/l}$ - fig. 9) et surtout du cuivre (1,20 à 0,3 $\mu\text{g/l}$ - fig. 10) sont nettement conservatifs au cours du mélange eau douce - eau de mer. Le coefficient de corrélation, relatif à la droite exprimée sur la figure 10, est de 0,948; on peut donc considérer que

les formes organiques dégradables du cuivre soluble dans les eaux de la Seine subissent une simple dilution, à partir de l'amont du fleuve, sous l'effet du flux de marée entrant dans l'estuaire.



Evolution des formes organiques dégradables du fer (fig. 8), du zinc (fig. 9) et du cuivre (fig. 10) en fonction de la salinité.

Il est à noter que ces complexes dégradables sont également représentatifs de la matière organique soluble complexante dans le système estuarien de la Seine. A titre d'exemple, la relation entre la teneur en ligands organiques Cu et le cuivre organique dégradable est exprimée figure 11; pour 12 déterminations, le coefficient de corrélation r^2 est de 0,652

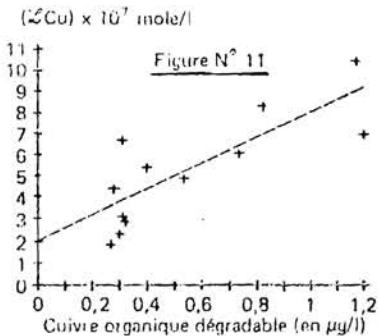


Figure 11

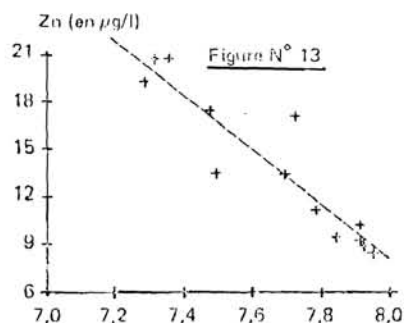
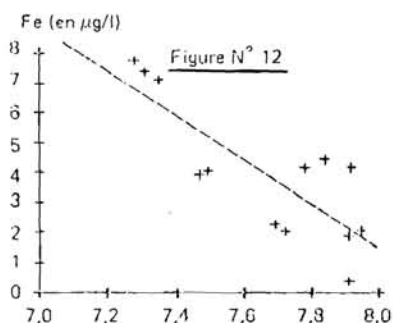
Evolution de la teneur en matière organique dissoute en fonction de la concentration en cuivre organique dégradable.

3.2.2. Evolution par rapport au pH :

Les comportements des formes minérales du fer (fig. 12) et du zinc (fig. 13) sont liés aux conditions de pH par une relation linéaire. Les

valeurs des coefficients de corrélation r^2 sont respectivement de 0,654 pour le fer et de 0,861 pour le zinc. Aux pH les plus faibles correspondent les concentrations les plus élevées.

Les évolutions du cuivre minéral et de l'ensemble des complexes organiques dégradables sont indépendantes des conditions de pH.



Evolution des formes minérales du fer (figure 12) et du zinc (figure 13) en fonction du pH du milieu.

4. DISTRIBUTION DU FER, DU ZINC ET DU CUIVRE SOLUBLES SOUS FORMES MINÉRALES ET COMPLEXES, A L'EXTÉRIEUR DE L'ESTUAIRE.

Les teneurs en formes minérales solubles varient, en fonction de la situation géographique des points de prélèvement (cf. fig. 1), entre 2,1 et 5,4 µg/l pour Fe, 5,8 et 10 µg/l pour Zn, 0,1 et 0,6 µg/l pour Cu (tableau 1); les teneurs maximales étant généralement déterminées dans la zone sud de l'estuaire. Pour les formes organiques dégradables solubles, la fluctuation des valeurs en fer (0,3 à 1,7 µg/l), en zinc (1,1 à 2 µg/l) et en cuivre (0,1 à 0,3 µg/l) sont données tableau 2, les teneurs les plus élevées étant systématiquement mesurées dans les eaux du secteur Nord longeant le Pays de Caux.

Ce comportement peut s'interpréter en fonction de l'affinité des formes minérales pour les particules sédimentaires véhiculées dans l'estuaire et du caractère conservatif des composés organiques dégradables. Les masses provenant du fleuve, marquées par les composés organiques non échangeables avec les particules en suspension, se dispersent en même temps qu'elles se diluent avec les eaux marines le long des côtes du Pays de Caux. A l'inverse, les formes minérales d'origine marine sont piégées par les suspensions de la Seine.

	Points de prélèvements	8	9	10	11	12	13
Fe	PM	3,8	2,4	3,4	5,4	2,2	2,4
	BM	4,5	2,4	3,7	2,1	3,1	5,0
Zn	PM	9,3	8,9	5,8	10,0	6,9	7,3
	BM	9,9	9,3	9,3	7,0	6,4	7,8
Cu	PM	0,2	0,2	0,3	0,6	0,1	0,3
	BM	0,3	≤ 0,1	0,3	0,2	0,3	0,3

TABLEAU 1 — Teneurs en formes solubles minérales du fer, du zinc et du cuivre à l'extérieur de l'estuaire de la Seine à la pleine mer (PM) et à la basse mer (BM) du Havre.

	Points de prélèvements	8	9	10	11	12	13
Fe	PM	≤ 0,3	0,3	0,3	≤ 0,3	1,4	1,7
	BM	0,9	0,3	≤ 0,3	1,2	1,1	0,9
Zn	PM	1,1	1,4	1,1	1,3	2,0	1,8
	BM	1,2	1,4	1,3	1,4	1,7	1,9
Cu	PM	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	0,2	0,2
	BM	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	0,2	0,2	0,3

TABLEAU 2 — Teneurs en formes solubles organiques dégradables du fer, du zinc et du cuivre à l'extérieur de l'estuaire de la Seine à la pleine mer (PM) et à la basse mer (BM) du Havre.

5. CONCLUSIONS GENERALES.

Une des caractéristiques fondamentales du système estuarien de la Seine concerne la remise en suspension du matériel sédimentaire liée à ses conditions hydrodynamiques propres. Ce phénomène de "bouchon vaseux", observé dans un grand nombre d'estuaires macrotidaux, particulièrement sur la façade Atlantique, est considéré comme essentiel dans le transport des métaux traces (Boust, 1981).

L'estuaire de la Seine est également soumis à l'influence des activités anthropiques qui se manifestent par une perturbation du gradient de pH par rapport à la salinité habituellement observée dans les estuaires non industrialisés.

Les comportements du fer et du zinc, sous formes solubles minérales, ont été étudiés par de nombreux auteurs en milieux estuariens (Boyle, Edmond, 1977; Coonley *et al.*, 1976; Holliday, Liss, 1976; Wilke, Dayal, 1982). Le fer tend à précipiter au contact des eaux salines. Le fleuve Zaïre est représentatif de ce comportement: à la salinité 6‰ la fraction soluble représente seulement 46% du fer mesuré en amont. On observe qu'à la même salinité la teneur en fer soluble de la Seine est deux fois plus importante qu'en situation amont. Le zinc minéral soluble a généralement un comportement conservatif dans les estuaires étudiés. Ce mécanisme est encore perturbé dans la Seine, particulièrement dans la partie moyenne de l'estuaire où la concentration mesurée est très supérieure à celle que l'on détecte en amont et en aval.

De tels comportements propres à l'estuaire de la Seine peuvent s'interpréter par une influence directe des apports industriels comme l'ont suggéré Brewer, Yeats (1978) sur le Saint-Laurent ainsi que Klinkammer, Bender (1981) en baie d'Hudson. Ils peuvent également être imputables à la présence du "bouchon vaseux" qui constitue un stock d'éléments adsorbés à la surface des particules, disponible pour d'éventuels échanges avec la phase soluble. Ce processus a été évoqué par Hem (1972) et Elderfield *et al.* (1979) dans le cas du zinc associé aux suspensions sous forme de carbonates. Dans cette hypothèse, les faibles pH des eaux de salinité moyenne pourraient jouer un rôle déterminant.

En ce qui concerne la matière organique soluble et les éléments qui lui sont associés, le modèle Seine a un comportement conservatif analogue à celui de la baie de la Delaware (New-Jersey) étudié par Eastman, Church (1983) ainsi que Fox (1983). Les évolutions des teneurs en composés organiques d'origine

fluviatile du Zn (fig. 9 et tableau 2) et du Cu (fig. 10 et tableau 2) confirment l'hypothèse hydrogéologique formulée par Crevel (1983) d'un flux de diffusion des eaux de la Seine le long des côtes du Pays de Caux, du sud vers le nord.

-
- AVOINE J. (1981).- L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. Thèse de 3e cycle, Université de Caen.
- BOUST D. (1981).- Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse de 3e cycle, Université de Caen.
- BOYLE E.A. & EDMOND J.M. (1977).- The mechanism of iron removal in estuaries. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1313-1324.
- BREWERS J.M. & YEATS P.A. (1978).- Trace metals in the waters of partially mixed Estuary. Estuar. Coast. Mar. Sci., 7, 147-162.
- CAUWET G., ELBAZ F., JEANDEL C., JOUANNEAU J.M., LAPAQUELLERIE Y., MARTIN J.M. & THOMAS A. (1980).- Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans l'estuaire de la Gironde en période de crue. Bull. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux, n° 27, 5-33.
- COONLEY L.S., BAKER E.B. & HOLLAND H.D. (1971).- Iron in the Mullica River and in Great Bay, New-Jersey. Chem. Geol., 7, 51-63.
- COURTOT-COUCPEZ J. (1979-1980).- Les métaux traces dans l'eau de mer, méthodes de dosage et formes chimiques. Oceanis, 5 (hors série), 455-567.
- CREVEL L. (1983).- Contribution à l'étude de la dynamique sédimentaire dans la partie Nord orientale de la baie de Seine. Thèse de 3e cycle, Université Orsay.
- DIANELSON L.G., MAGNUSSON B., WESTERLUND S. & ZHANG K. (1983).- Trace metals in the Göta River estuary. Est. Coast. Shelf Sci., 17, 73-85.
- EASTMON K.W. & CHURCH T.M. (1984).- Behaviour of Iron, Manganese, Phosphate and Humic acid during mixing in Delaware Salt Marsh Creek. Est. Coast. Shelf Sci., 18, 447-458.
- ELDERFIELD H., HEPWORTH A., EDWARDS P.N. & HOLLIDAY L.M. (1979).- Zinc in the Conway River and estuary. Est. Coast. Mar. Sci., 9, 403-422.
- FIGUERA G., MARTIN J.M. & MEYBECK M. (1978).- Iron behaviour in Zaïre estuary. Neth. J. Sea Res., 12, 329-337.
- FISCHER J.C., LEMAN G. & GANDON R. (1984).- Complexation du cuivre par la matière organique dans l'estuaire de la Seine. J. Rech. Oceanogr., 9, 2, 63-65.
- FISCHER J.C. & WARTEL M. (1985).- Evolution de la complexation des métaux : Cd, Mg, Cd, Pb et Cu dans l'estuaire de la Seine. Ce volume, N° 27.
- FOX L.E. (1983).- The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing. Est. Coast. Shelf Sci., 16, 431-440.
- FUKAI R., MURRAY C.N. & HUYNH-NGOC L. (1975).- Variation of soluble zinc in the Var River and its estuary. Est. Coast. Mar. Sci., 3, 177-188.
- GADDE P.R. & LAITINEN H.A. (1974).- Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese dioxides. Anal. Chem., 46, 13, 2022-2026.

- GUEGUENIAT P., GANDON R. & LUCAS Y. (1975).- Determination of radionuclides of Ce, Co, Fe, Ru, Zn and Zr in seawater by preconcentration on colloidal manganese dioxide. Technical Report Series n° 169, IAEA-Vienne, 137-145.
- GUEGUENIAT P., GANDON R., HEMON G. & PHILIPPOT J.Cl. (1976).- Méthodes de mesures d'éléments à l'état de traces dans l'eau de mer par activation neutronique et absorption atomique. IAEA, SM 206/28, 369-382.
- HEM J.D. (1972).- Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface and ground water. Wat. Resour. Res., 8, 661-679.
- JAMES R.O. & Mac NAUGHTON M.G. (1977).- The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1549-1555.
- HOLLIDAY L.M. & LISS P.S. (1976).- The behaviour of dissolved Iron, Manganese and Zinc in the Beaulieu estuary. Est. Coast. Mar. Sci., 4, 349-353.
- KLINKHAMMER G.P. & BENDER M.L. (1981).- Trace metal distributions in the Hudson River estuary. Est. Coast. Shelf Sci., 12, 629-643.
- LEPPARD G.C. (1983).- Trace elements speciation in surface waters and its Ecological Implications. Plenum Press, New-York and London, 28-29.
- MORRIS A.W., BALE A.J. & HOWLAND R.J. (1982).- Chemical variability in the Tamar Estuary, South-West England. Est. Coast. Shelf Sci., 14, 649-661.
- MURRAY J.W. (1975).- The interaction of Cobalt with hydrous manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 635-647.
- VAN DEN BERG C.M. (1984).- Organic and inorganic speciation of Copper in the Irish Sea. Mar. Chem. 14, 201-212.
- WILKE R.J. & DAYAL R. (1982).- The behavior of Iron, Manganese and Silicon in the Peconic River Estuary, New-York. Est. Coast. Shelf Sci., 15, 577-586.