

POUVOIR COMPLEXANT DES EAUX DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE

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

1. - INTRODUCTION

Afin de contribuer à une meilleure connaissance des modes de transport et du devenir des métaux lourds au sortir d'un fleuve débouchant dans une mer soumise à un régime macrotidal, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la capacité complexante des eaux de l'estuaire de la Seine.

Le métal retenu a été le cuivre, en raison de sa faculté de former des complexes avec de nombreux ligands organiques présents dans les eaux naturelles. Ces complexes sont généralement plus stables que ceux formés par les autres métaux dont la teneur, dans le milieu naturel, est du même ordre de grandeur que celle du cuivre.

2. - PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode de détermination de la capacité complexante apparente des eaux de l'estuaire de la Seine que nous avons utilisée, est dérivée de celles proposées dans la littérature (Hart, 1981 ; Chau, 1974 ; Van Den Berg, 1979).

En faisant l'hypothèse simplificatrice, de l'existence du seul équilibre :



(Les charges ont été omises pour plus de clarté) où Hu représente le complexant organique, Cu le cuivre "libre", Cu Hu le complexe 1-1 formé,

$$\frac{(\text{Cu})}{(\text{Cu})_T - (\text{Cu})} = \frac{(\text{Cu})}{(\text{Hu})_T} + \frac{1}{K' - (\text{Hu})_T} \quad (\text{Plavsic, 1982})$$

* Laboratoire de Chimie Analytique et Marine
Université de Lille I - Bâtiment C8
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

** Université de Lille I - Station Marine de Wimereux
Bâtiment C8 - 59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

*** Laboratoire de Radioécologie Marine
B.P. 270 - 50107 CHERBOURG

avec :

(Cu) : concentration du cuivre "libre"

(Cu)_T : concentration totale en cuivre

(Hu)_T : concentration totale en ligand organique

K' : constante apparente de stabilité du complexe Cu-Hu.

Ainsi, en suivant la concentration du cuivre "libre" (supposée directement accessible par la technique analytique utilisée : redissolution anodique en mode impulsif différentiel) lors d'ajouts connus de cuivre à différents échantillons provenant d'un même site de prélèvement, on peut atteindre la concentration totale en ligand organique ((Hu)_T) et la constante apparente de stabilité (K') par l'étude mathématique des courbes obtenues en traçant :

$$\frac{(Cu)}{(Cu)_T - (Cu)} = f [(Cu)]$$

La concentration totale en ligand organique (Hu)_T, est généralement retenue (Chau, 1974) comme estimation de la capacité complexante des eaux naturelles. Pour notre part, nous préférons utiliser un autre critère tenant compte de la concentration totale ((Hu)_T) mais également de la constante apparente de stabilité K'. Nous proposons, comme grandeur caractérisant le "pouvoir complexant", le produit K' (Hu)_T. On montre que K'(Hu)_T ~ (CuHu)/(Cu), la concentration totale en ligand organique étant généralement très grande par rapport à la concentration initiale en cuivre. Le produit K'(Hu)_T nous renseigne donc dans la plupart des cas, sur la valeur du rapport : métal complexé/métal "libre".

3.- RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les prélèvements nécessaires à cette étude ont été effectués en septembre 1982 à 1m au-dessous de la surface. Les sites choisis ont été : 1 Cap de la Hève, 2 Honfleur, 3 Quillebeuf et 4 Saint Aubin (Fig. 1).

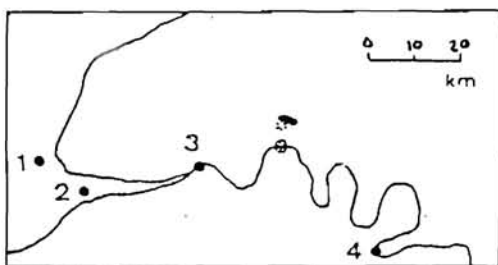


Figure 1 : Sites de prélèvement

* : limite amont de l'intrusion saline.

Les échantillons ont été filtrés sur membrane Sartorius de porosité 0,45 μm. La conservation a été assurée par congélation. La détermination de la concentration totale initiale en cuivre a été effectuée par redissolution anodique en mode impulsif différentiel après acidification et irradiation ultraviolette (Gillain, 1980).

Nous avons reporté sur la figure 2, les courbes obtenues en portant la concentration de cuivre trouvée par analyse (redissolution anodique) en fonction de la concentration ajoutée de cuivre pour divers échantillons provenant des quatre sites de prélèvement. Toutes les courbes tendent vers une asymptote (droite dont la pente est égale à l'unité - droite en pointillés). Les points d'intersection des différentes asymptotes avec l'axe des abscisses sont les valeurs des concentrations totales de ligand organique (Hu)_T. Ces dernières ainsi que les valeurs des différentes constantes apparentes de stabilité ont été calculées en étudiant les droites obtenues en traçant (Fig. 3) :

$$(Cu) / [(Cu)_T - (Cu)] = f [(Cu)]$$

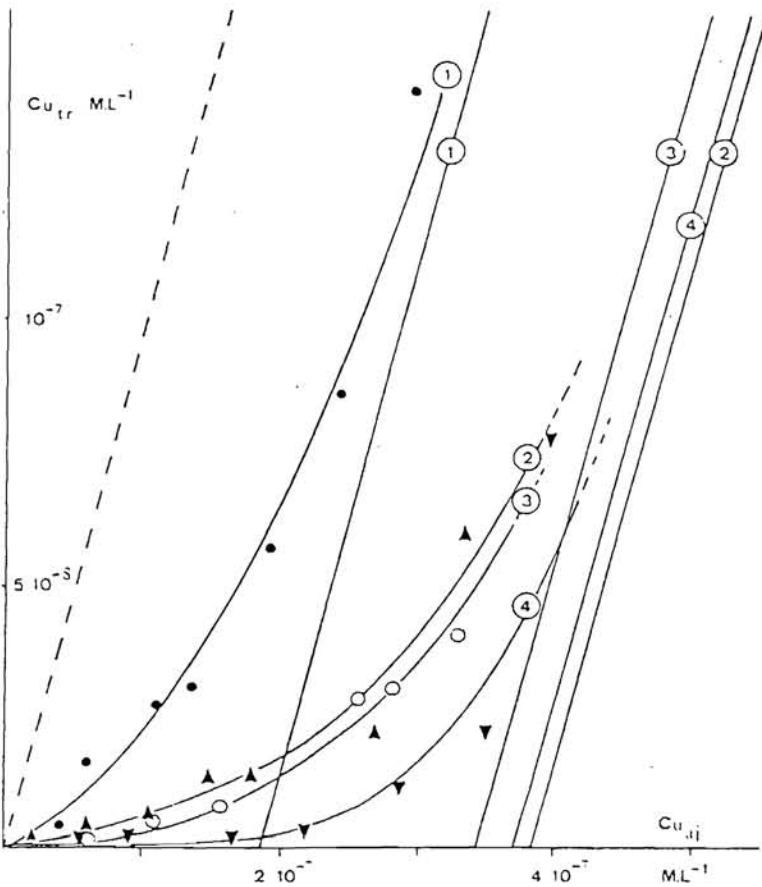


Figure 2.- Courbes obtenues en traçant : Cu_{tr} en fonction de Cu_{aj} . Les indices des courbes correspondent aux différents sites de prélèvement donnés dans le texte.

La valeur de la pente des droites permet de déterminer $(Hu)_T$ et l'ordonnée à l'origine, le produit $K'(Hu)_T$. Les résultats obtenus sur la figure 2 semblent montrer que les eaux prélevées à Honfleur (site 2) sont, des eaux étudiées, les plus complexantes (concentration en ligand organique la plus élevée), ce qui est en désaccord avec des résultats antérieurs (Fischer *et al.*, 1984) concernant une ébauche de spéciation du cuivre. Cette constatation nous a conduit à tenir compte de la "nature" du complexant organique, en introduisant la constante apparente de stabilité du complexe, dans la définition du pouvoir complexant. Nous avons ainsi calculé le pouvoir complexant (produit $K'(Hu)_T$) des eaux prélevées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1. Il faut noter que les valeurs des coefficients de corrélation (R) relatifs aux droites obtenues sur la figure 3 confortent l'hypothèse simplificatrice faite quant à la formation d'un complexe 1-1 du type Cu-Hu. Nous avons reporté également dans ce tableau, les valeurs concernant d'autres sites, calculées à partir de résultats relevés dans la bibliographie. Les concentrations de ligand et les constantes de stabilité relatives aux sites "Lac Huron" et "Onaping River" (Van Den Berg, 1979) ont été déterminées par une méthode basée sur l'adsorption

	$(\text{Hu})_T \cdot 10^7$	$K' \cdot 10^{-7}$	$K'(\text{Hu})_T$	R
Cap de la Hève	$1,8 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$	9,9	0,96
Honfleur	$3,8 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,6$	22,4	0,95
Quillebeuf	$3,4 \pm 0,3$	$12,7 \pm 2,7$	43,2	0,97
Saint Aubin	$3,7 \pm 0,2$	38 ± 13	140,6	0,80
Manche Orientale	1,6	3,2	5,1	0,98
Mer Adriatique	1,5	6,4	9,6	-
Lac Huron	2,0	160	320	0,70
Onaping river	3,8	40	152	0,95

TABLEAU I

Concentration totale en matière organique, constante apparente de stabilité, pouvoir complexant (R = coefficient de corrélation) : comparaison des résultats obtenus dans la Seine, son estuaire et la Manche orientale avec trois autres sites à l'échelle mondiale.

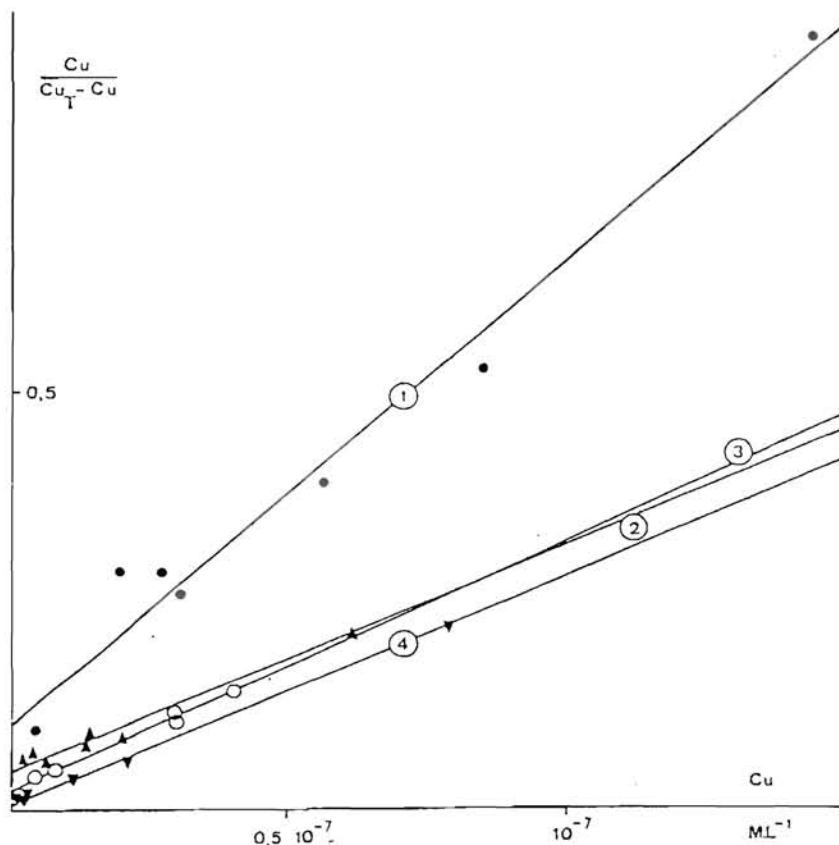


Figure 3.- Courbes obtenues en traçant :
 $(Cu) / [(Cu)_T - (Cu)] = f [(Cu)]$ pour les différents sites étudiés.

des métaux par le dioxyde de manganèse. Les résultats relatifs au site "Mer Adriatique" sont ceux donnés par Plavsic, 1982. La méthode utilisée quant à la détermination de K' et $(Cu)_T$ ne semble pas trop influencer sur les résultats, tout au moins en ce qui concerne les eaux de rivière: "Onaping River" et "Saint Aubin", les capacités complexantes obtenues sont comparables. Les premiers résultats obtenus pour différentes eaux de l'estuaire de la Seine (tableau I) montrent que l'évolution du pouvoir complexant dépend fortement de la salinité (Quillebeuf et Saint Aubin $S\text{‰} < 1$, Honfleur $S\text{‰} = 4$ et Cap de la Hève $S\text{‰} = 31$).

Grâce aux techniques voltamétriques nous avons pu mesurer un pouvoir complexant de différentes eaux de l'estuaire de la Seine. Cette capacité complexante est une valeur moyenne puisque les composés organiques présentent différents sites de complexation qui peuvent avoir des propriétés variant avec la nature des groupements fonctionnels et des liaisons, et donc des constantes thermodynamiques différentes. Néanmoins, le pouvoir complexant moyen des eaux est une notion importante. Il peut en partie rendre compte de l'extraction ou de la remobilisation des métaux à partir des particules en suspension.

- Chau Y.K., Gachter R. & Lum-Shue-Chan K. (1974).- Determination of the Apparent Complexing Capacity of Lake Waters. J. Fish. Res. Board Can. 31 p. 1515-1519.
- Fischer J.C., Nganou R. & Wartel M. (1984).- Etude de la capacité complexante des eaux de l'estuaire et de la baie de Seine. Talanta 31 n° 12, p. 1057-1061.
- Gillain G. (1980).- Contribution au dosage des métaux dans les milieux marins. Thèse, Liège.
- Hart B.T. (1981).- Trace metal Complexing Capacity of natural Waters: a review. Environ. Technol. Lett. 2 p. 95-110.
- 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.
- Van Den Berg C.M.G. & Kramer J.R. (1979).- Determination of complexing Capacities of Ligands in natural Waters and Conditional Stability Constants of the Copper Complexes by means of Manganese dioxide. Anal. Chim. Acta. 106 p. 113-120.