

D 030 107674 5



B. U. LILLE 1

Professeur à l'université de LILLE I

Professeur à l. I. N. E. S. chimie industrielle MOSTAGANEM (Algérie)

Professeur à l'université libre de BRUXELLES (Belgique)

Professeur à l'Institut Hollandais de recherches marines TEXEL (Pays-Bas)

Professeur à l'université de LILLE I

Directeur Laboratoire Radioécologie Marine (CEA) LA HAGUE

Directeur station marine de WIMEREUX

J.C. FISCHER

A. ADDOU

R. WOLLAST

E.K. DUURSMAN

M. WARTEL

P. GUEGUENIAT

MM : S. FRONTIER

Soutenue le 6 Mars 1990 devant la Commission d'examen:

Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués: cas de l'estuaire de la Seine



OUDDANE Baghdad

par

Mention Spectrochimie

DOCTEUR EN CHIMIE

pour obtenir le titre de

FLANDRES ARTOIS

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Présentée à

THESE

N° d'ordre 497

55376
10990
4

55376
1990
F

C'est grâce à Messieurs Michel WARTEL et à Jean Claude FISCHER, Professeurs à l'Université de Lille Flandres Artois que j'ai pu être accueilli durant quatre années au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine. Par leurs conseils éclairés et par leurs présences dans le Jury, ils m'ont permis de mener à bien cette étude. Je suis heureux de les assurer de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur Serge FRONTIER a bien voulu accepter de présider ce Jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur E.K. DUURSMA de l'Institut Hollandais de Recherches Marines, TEXEL, (Pays-Bas) et Monsieur le Professeur R. WOLLAST de l'Université Libre de Bruxelles (Belgique) ont accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance. Je les remercie très vivement pour les critiques et les discussions enrichissantes dans le domaine de la Chimie Marine.

Je remercie également Monsieur P. GUEGUENIAT, Directeur du Laboratoire de Radioécologie Marine du C.E.A de La Hague, qui n'a jamais ménagé ses encouragements et sa participation dans la réalisation matérielle de ce travail. Je le remercie très chaleureusement pour l'intérêt qu'il me témoigne en acceptant d'être rapporteur et de participer à ce Jury.

Je suis très heureux de la présence de Monsieur le Professeur A. ADDOU, Institut National d'Enseignement Supérieur, Mostaganem (Algérie). Je le remercie pour ses recommandations lors de ma candidature au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine.

Le soutien scientifique et amical que m'ont apporté Messieurs E. PUSKARIC, S. NOEL et V. AUGER, Maître de conférences. Leurs précieux conseils ont largement contribué au bon déroulement de ce travail. Je les remercie très sincèrement.

Je tiens par ailleurs à remercier toutes les personnes qui ont pris part à l'élaboration de ce travail:

* Monsieur A. BOUGHRIET, Maître de conférences, pour son initiation et ses conseils avisés en Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique.

* Monsieur J.P. DUPONT, du Laboratoire de Géologie GRECO-Manche de l'Université de Rouen, qui m'a fait profiter de son expérience de sédimentologie.

* Madame G. LEMAN, Ingénieur au C.N.R.S., qui m'a largement fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la Chimie Analytique.

* Monsieur B. MOULDI, du Laboratoire d'Océanographique, Université Paris VI pour sa collaboration à l'étude granulométrique des particules en suspension.

* Mademoiselle M. SEKKAL pour la réalisation des spectres Infra-Rouge.

* Monsieur A. DESCAMPS, pour sa participation aux missions en mer et la réalisation de matériels spécifiques de prélèvement.

* Madame C. GRARE et Monsieur B. PAPILLON qui m'ont fait bénéficier de leur compétence technique.

* Madame F. DAVID, qui a assuré avec efficacité la dactylographie et la réalisation matérielle de ce mémoire.

* Madame SAINLEGER qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

Ont également participé à cette étude:

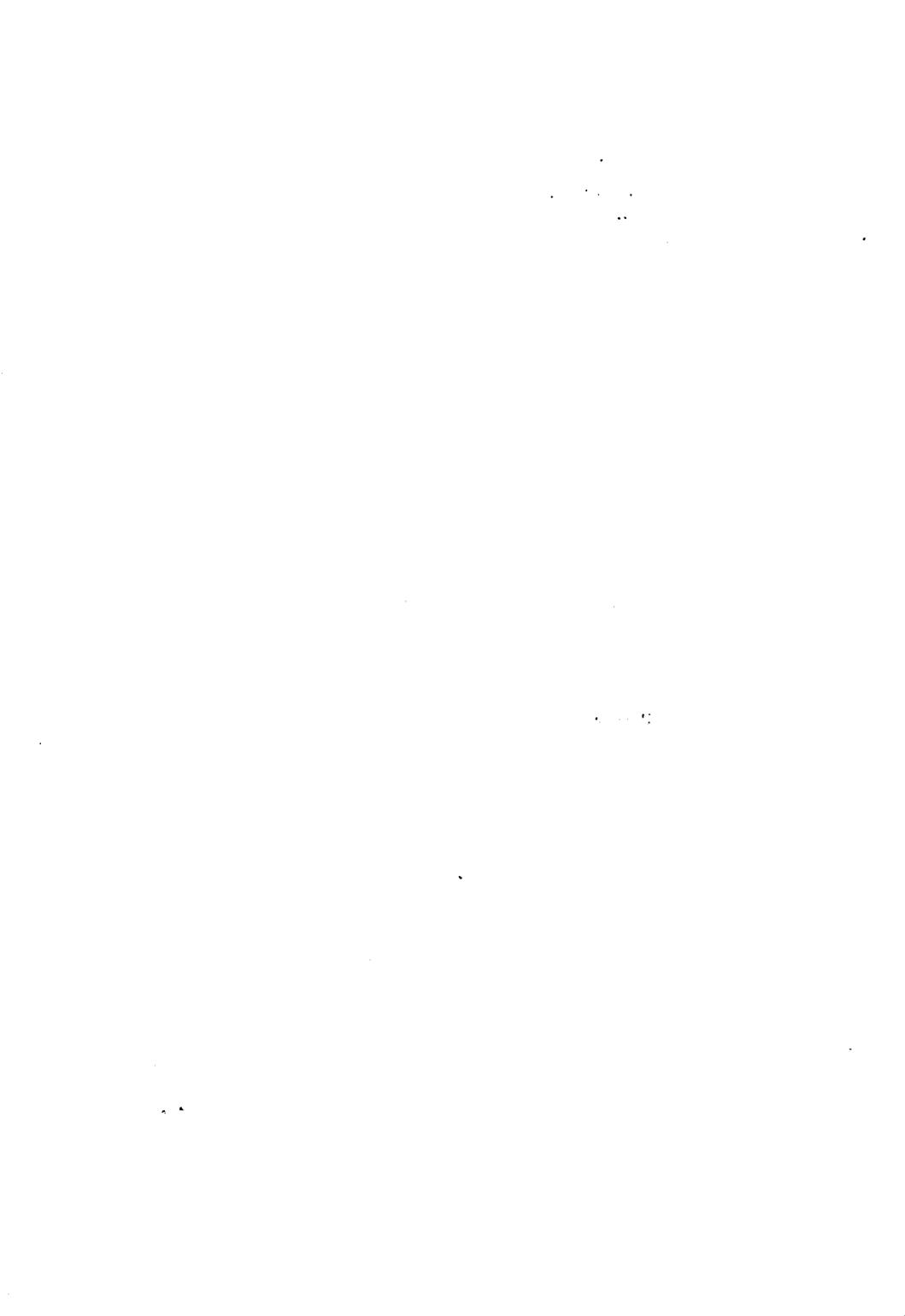
- L'équipage du navire océanographique "Côte de Normandie"

J'associe à ces remerciements tous mes collègues chercheurs et membres du laboratoire, dont j'ai pu apprécier l'amicale sympathie, en particulier Melles V. DUPONT, P. CHOISY, Mme F. CASBESTAING, MM. P. DEVRAINE, B. BELSOT, G. DELESALLE, C. DOUEZ, M. SKIKER, M. MAHMOUDI, N. PROIX, A. COUMARE, R. NGANOU-KOUTOUZI.

Je ne saurais oublier également ceux qui, durant ces années, m'ont accordé leur soutien affectif, moral ou financier, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

a) Calcium et Silicium	54
b) Magnésium, Potassium, Strontium et Bore	64
c) Chlorures et Sulfates	64
3) Oxygène et Carbone Organique Dissous	69
4) Fluorures	71
II) ETUDE DES METAUX LOURDS	77
1) Résultats	77
2) Cadmium, Plomb et Cuivre en solution	79
a) Cadmium	83
b) Le Plomb	84
c) Le Cuivre	89
3) Le Zinc et le Manganèse dissous	92
CHAPITRE III: LES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION ...	103
A) COMPORTEMENT GENERAL DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE	106
1) Résultats analytiques	106
a) Normalisation par l'aluminium	114
b) Normalisation par le fer	119
c) Normalisation par le scandium	126
2) Analyse mathématique des données	131
B) EXTRACTION SEQUENTIELLE	137
1) Principe	137
a) Fraction échangeable	141
b) Fraction carbonatée	141
c) Fraction oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse	141
d) Fraction organique	142
e) Fraction résiduelle	142
2) Sélectivité des extractions séquentielles	143
a) Fraction échangeable	143
b) Fraction carbonatée	145
c) Fraction oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse	145
d) Fraction organique	146
e) Fraction résiduelle	147
3) Extraction séquentielle: étude critique	147

4) Résultats et discussion	150
C) ETUDE DES PARTICULES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE	
ELECTRONIQUE (R.P.E)	159
1) Rappels théoriques	159
a) Généralités	159
b) Interaction dipôle - dipôle	160
c) Interaction spin - spin	161
d) Avantages et inconvénients de l'application	
de la R.P.E dans l'environnement	163
2) Application de la R.P.E à l'étude des suspensions	
présentes dans la Seine	165
a) Etude de la bande large	165
b) Etude des 6 raies équivalentes	172
c) Etude de la raie supplémentaire	180
 CHAPITRE IV: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS	
EAU - PARTICULES	189
A) COMPORTEMENT GENERAL DES METAUX EN MILIEU	
EAU - PARTICULES (MILIEU NATUREL)	191
1) Résultats	191
2) Discussion	199
B) ETUDE DES INTERACTIONS EAU - PARTICULES; CAS DU	
MANGANESE	206
1) Le coefficient de distribution	206
2) Complexation par les particules en suspension	211
 CONCLUSION	223



Ce travail a été effectué dans le cadre du Groupe de Recherches pluridisciplinaires du C.N.R.S. (GRECO MAN-CHE). Il concerne l'étude du comportement de métaux, réputés non conservatifs, dans l'estuaire de la Seine, site soumis à de forts gradients physicochimiques et à une activité anthropique marquée. Les métaux lourds retenus ont été classés en deux groupes:

- le cadmium, le plomb, le cuivre
- le zinc et le manganèse

Cette étude a été entreprise, dans le but principal de contribuer à mieux connaître le devenir des métaux, d'origine naturelle ou anthropique, présents dans les eaux et le matériel particulaire. Cette connaissance est nécessaire à l'établissement des flux nets des apports fluviaux au milieu marin.

L'estuaire, zone de mélange des eaux douces et salées, est l'interface privilégiée entre le continent et l'océan. La Seine, de plus, se jette dans une mer possédant des amplitudes et des circulations de marée parmi les plus importantes de la planète. Ce régime, macrotidal, induit dans son estuaire des gradients physicochimiques agissant fortement sur les équilibres qui régissent le comportement des éléments dissous et particuliers.

L'étude du devenir d'éléments mineurs, comme les métaux lourds, ne peut être effectuée qu'en s'intéressant simultanément au rôle joué par les autres constituants du système aquatique naturel (éléments majeurs, ligands organiques et inorganiques, matériel en suspension.. etc.).

Le premier chapitre du présent mémoire se trouve donc consacré, après une présentation du site d'étude, aux principales techniques analytiques mises en oeuvre tant dans l'étude des éléments majeurs que dans l'étude des éléments mineurs.

Les phases aqueuses et particulaires ont été envisagées séparément

Ainsi, le deuxième chapitre est réservé aux métaux en solution. Ces derniers ont été subdivisés en éléments majeurs (Ca, Si, Mg, K, Sr et B) et mineurs (Cd, Pb, Cu, Zn, et Mn). La spéciation de ces éléments dans la phase soluble a été réalisée.

Dans le troisième chapitre nous mettons l'accent sur la phase particulaire. Dix sept métaux ont été étudiés (Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Sr, Mn, Zn, Cr, Zr, Cu, Ni, Sc, V, Co, Pb et Cd). Les normalisations par l'aluminium, le fer et le scandium sont discutées. La répartition des métaux dans la phase particulaire a été effectuée par voie chimique (extractions séquentielles). Une large part de ce chapitre est consacrée à l'application de la résonance paramagnétique électronique à l'étude du comportement du manganèse dans les particules en suspension. Les résultats obtenus permettent d'effectuer une analyse critique de la méthode des extractions séquentielles.

Le dernier chapitre a pour but d'apporter une contribution à l'étude des interactions eau - particules. L'uti-

lisation de grandeurs telles que les coefficients de partition (K_D) ou les coefficients de distribution (D), permet de mieux comprendre les modes de régulation en phase aqueuse de métaux comme le zinc et le manganèse. Nous proposons en fin de chapitre une méthode de calcul de spéciation simple incluant les particules en suspension.

Enfin, afin d'alléger la lecture du texte, les tableaux et techniques non indispensables à une bonne compréhension du mémoire, sont reportés dans une annexe expérimentale.

CHAPITRE I

SITE D'ETUDE ET METHODES D'ANALYSE

L'océan, milieu vivant, peut-être considéré comme un système chimique complexe qui, soumis à de perpétuelles perturbations, tente d'établir ou de rétablir un équilibre en mettant en jeu des processus à caractère biotique ou abiotique. Ces perturbations aiguës ou chroniques peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

L'équilibre de l'océan peut être déplacé par modification des concentrations de certains éléments présents en solution et/ou dans le matériel particulaire et parmi ces éléments, les métaux lourds figurent en bonne place.

Les apports métalliques au milieu marin, s'effectuent par deux modes principaux: les apports atmosphériques et les apports fluviaux. C'est l'étude de ces derniers, dont le flux est comparable à la composante atmosphérique (DUCE et al 1983; FLAMENT 1985; ELBAZ-POULICHET 1988) qui a principalement retenu notre attention.

I) SITE D'ETUDE ET CAMPAGNES REALISEES

1) Raisons du choix

Afin de mieux connaître, voire de quantifier, les apports métalliques fluviaux réels, il est nécessaire de prendre en compte le comportement des éléments majeurs et mineurs au cours de leur transit eau douce - eau salée, c'est à dire au sein d'un estuaire. Un tel milieu est généralement en constant équilibre, car, voie privilégiée de pénétration, il constitue le plus souvent l'interface principale entre la société industrielle et l'environnement

marin. En raison de gradients physico-chimiques marqués, il est le siège de processus complexes régissant le comportement des différentes espèces chimiques présentes et en particulier des métaux lourds (Figure I,1).

Parmi les estuaires du littoral français, notre choix s'est porté sur l'estuaire de la Seine. Le choix de ce site a été dicté par les raisons suivantes:

- débit fluvial important (380 m³/s en moyenne)
- la Seine débouche dans une mer soumise à un régime hydrodynamique de type macrotidal, induisant de forts gradients physicochimiques.

- données concernant le comportement des métaux lourds insuffisantes malgré les programmes pluridisciplinaires mis en chantier ces dernières années (GRECO-MANCHE).

Avant de progresser plus en avant, il nous a semblé judicieux de rappeler les principales caractéristiques de l'estuaire de la Seine.

2) L'Estuaire de la Seine. Description

Le cadre général du site d'étude est donné sur la figure (I,2).

La Seine, dont le bassin versant de superficie supérieure à 78600 km² (VIGARIE, 1964) regroupe 20% des terres agricoles, 30% de la population et 40% des activités économiques de la France (CABIOCH, 1983), se jette dans une mer dont les marées semi-diurnes peuvent avoir une amplitude de 8 m en vives-eaux contre environ 5 m pour la Loire, 4 m pour la Gironde et 2 m pour le Rhin et la Meuse. Les influences de la marée sont donc ressenties loin en amont. Ainsi, l'intrusion saline se propage jusqu'à Vieux Port, et les effets de la marée dynamique sont encore visibles à Poses à 160 km en amont de l'embouchure. AVOINE (1981) distingue, au point de vue morphologie, plusieurs parties bien distinctes:

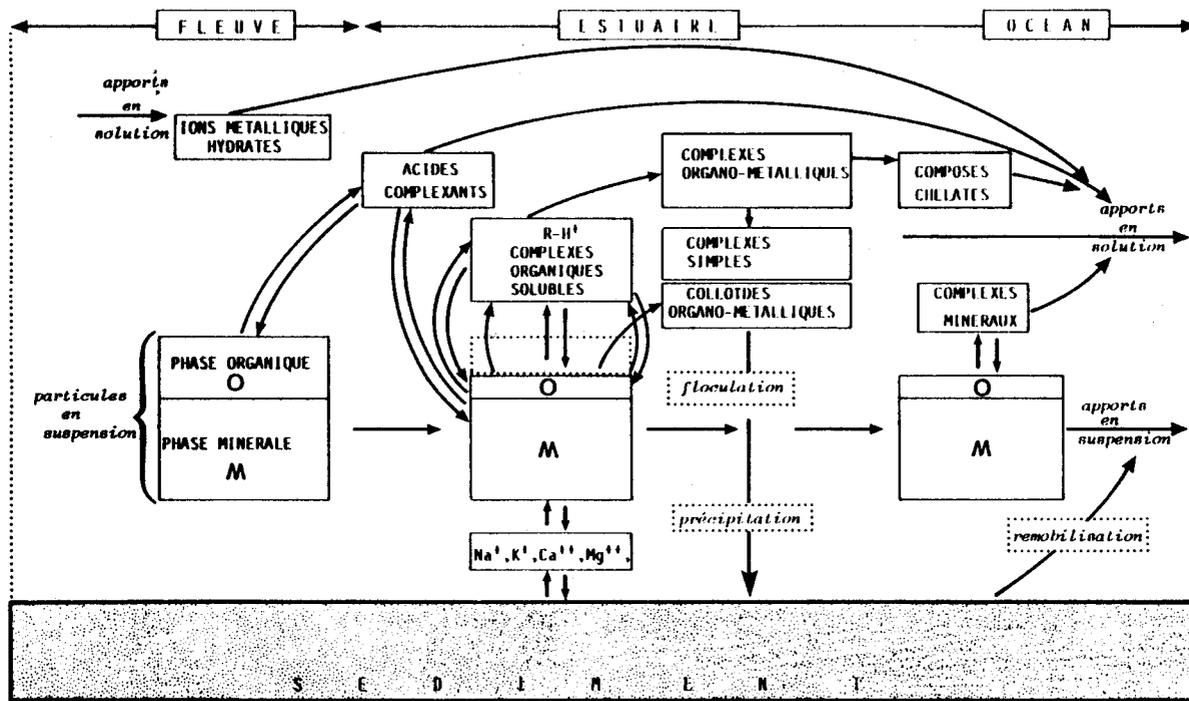


Figure 1,1: Processus physico-chimiques régissant le comportement des métaux dans un estuaire d'après MARTIN et al (1976) et NGANOU KOUTOUZI (1987).

- la Seine fluviale de Tancarville à la limite amont de l'influence de la marée dynamique (Poses).

- l'Estuaire proprement dit, d'une longueur de 28 km entre Tancarville et la verticale du Havre, lui-même divisé en:

- estuaire amont, de Tancarville à Honfleur
- estuaire aval, de Honfleur au Havre
- la Baie de Seine orientale

La morphologie actuelle de l'estuaire résulte de divers travaux d'aménagement. Ce site évolue au cours du temps et est en cours de comblement. D'après une étude de dynamique sédimentaire AVOINE (1981) prévoit la quasi disparition de l'estuaire de la Seine vers 2050.

Des mesures effectuées au niveau du déversoir du barrage de Poses pour la période 1960-1984 (AVOINE, 1986) révèlent pour la Seine, un débit moyen annuel de 435 m³/s avec un minimum de 240 m³/s en 1964 et un maximum de 625 m³/s en 1983. Les débits instantanés varient de 100 m³/s en étiage à 2000 m³/s en crue. Il existe une très bonne corrélation entre la charge solide transportée et le débit fluvial (AVOINE et al, 1986). Les teneurs en matière en suspension sont très variables, elles se situent en moyenne dans la gamme 3 à 270 mg/l.

Les particules en suspension, principaux vecteurs des métaux traces, peuvent donner, dans certaines conditions, naissance à un bouchon vaseux. AVOINE (1981) a mis en évidence, dans l'estuaire de la Seine, l'existence d'un tel maximum de turbidité (de quelques dizaines de mg/l à quelques grammes/l de matières en suspension). La formation d'un bouchon vaseux est liée à deux processus: la fluctuation des courants de marée et l'asymétrie de l'onde de marée. Il est donc plus développé en période de vives eaux qu'en période de mortes-eaux et peut disparaître par décantation lors de l'étalement de pleine mer. L'évolution

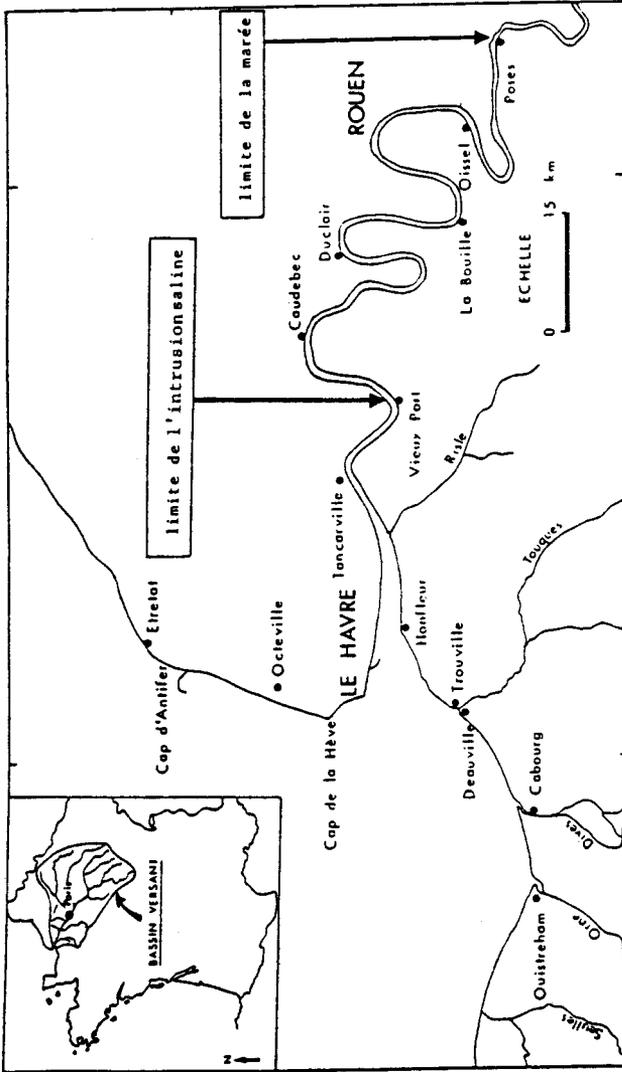


Figure 1, 2: La Seine et son estuaire, cadre général de l'étude

du bouchon vaseux au cours de la marée dans l'estuaire de la Seine a été étudiée par AVOINE (1981) et AVOINE et al (1981). La figure (I,3) résume les résultats obtenus. Lors d'une étude du comportement du cadmium, du plomb et du cuivre dans l'estuaire de la Seine, NGANOU KOUTOUZI (1987) a confirmé, lors de diverses campagnes de prélèvement, que la formation du bouchon vaseux est un phénomène quasi stationnaire dans des conditions hydrodynamiques comparables.

Ce bouchon vaseux peut servir de réservoir transitoire pour les métaux lourds, il est en général expulsé en Baie de Seine lors de conditions exceptionnelles comme les crues et les tempêtes. Cette influence sur la Baie a été accrue en raison de travaux récents d'endiguage du chenal de navigation, aménagement qui a pour conséquence une migration du bouchon vaseux vers l'aval et une exaltation de l'effet de chasse (AVOINE, 1981).

L'estuaire de la Seine est fortement soumis aux activités anthropiques (BOUST, 1981; MARIN, 1988). La région regroupe 30% de la capacité française de raffinage, 25% de l'activité pétrochimique 20% de la production d'engrais, etc... En 1977, les rejets industriels de toute nature étaient évalués en DCO (demande chimique en oxygène) à 300000 tonnes par jour (CHEREL, 1988). Les mesures prises par la région commencent à porter leurs fruits (par exemple diminution importante des rejets de phosphogypse) mais le site reste encore une zone "très sensible" en particulier pour les rejets de métaux lourds. Ces éléments ont essentiellement pour origine, les rejets de phosphogypse et les résidus de fabrication de dioxyde de titane. Ces derniers ont également diminué de près d'un facteur trois de 1978 à 1985.

3) Campagnes réalisées

Afin de mieux connaître le comportement des métaux lourds dans l'estuaire de la Seine, trois campagnes princi-

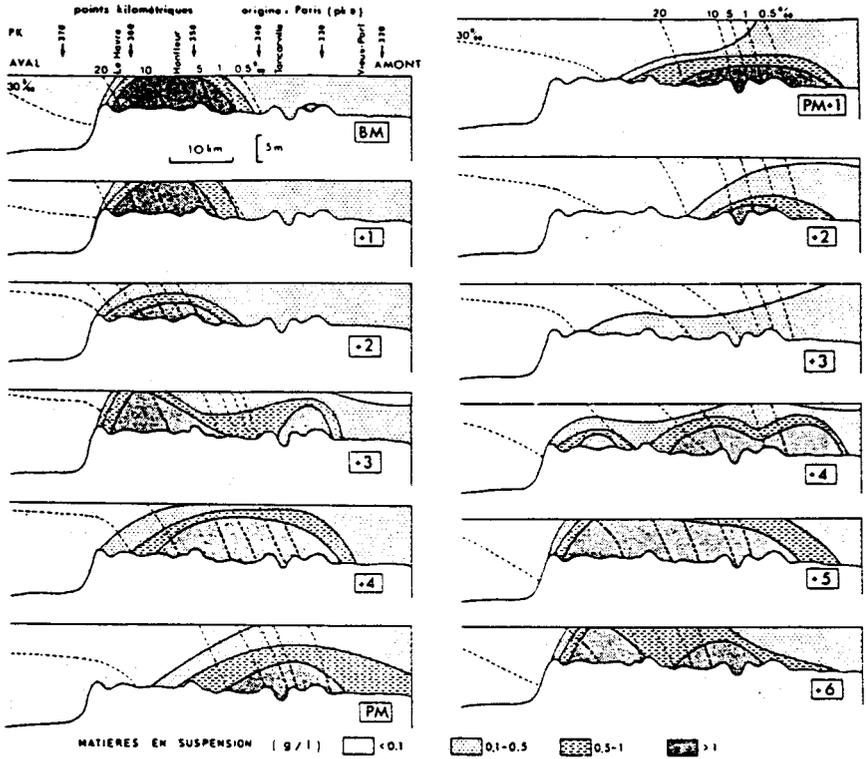


Figure 1, 3: Evolution du bouchon vaseux au cours d'une marée de vives-eaux, en période d'étiage d'après AVOINE et al (1986).

pales ont été menées sur le site à bord du navire océanographique du CNRS "Côte de Normandie" dans le cadre d'un programme pluridisciplinaire du GRECO-MANCHE. Les dates des campagnes ont été fixées d'un commun accord entre les différents laboratoires participants, en tenant compte des disponibilités des moyens à la mer.

Ainsi, une campagne en point fixe a été réalisée les 15 et 16 mai 1986, et deux campagnes couvrant l'estuaire et une partie du fleuve en avril 1987 et en mai 1988.

La localisation générale des points de prélèvements est donnée dans la figure (I,4). Les détails concernant chaque campagne sont discutés dans les paragraphes qui suivent.

a) Campagne du 15 et 16 Mai 1986

Cette campagne a été menée en collaboration avec le Laboratoire de Radioécologie Marine de la Hague. Un des buts recherchés a été de prélever en point fixe (Bouée 28 le 15 mai et Bouée 22 le 16 mai 1986, figure (I,5)) des échantillons dans une gamme de salinité la plus large possible pendant une marée. La technique utilisée a principalement consisté à suivre la conductance et la température de l'eau prélevée à environ - 6 m. La figure (I,6) où l'on a reporté la variation de la température en fonction de la salinité est caractéristique des saisons chaudes, les eaux de mer étant en général plus froides que les eaux douces à cette latitude et à cette époque de l'année. Les variations de la température de l'eau peuvent être utilisées avec profit pour suivre la pénétration de l'eau de mer dans l'estuaire.

Les échantillons prélevés le 15 mai (Bouée 28) couvrent la gamme de salinité 0-7‰. Ceux prélevés le 16 mai (Bouée 22) se répartissent dans la gamme 2-30‰.

Les débits de la Seine mesurés à Poses et obligeamment communiqués par le service de navigation de la Seine (Cellu-

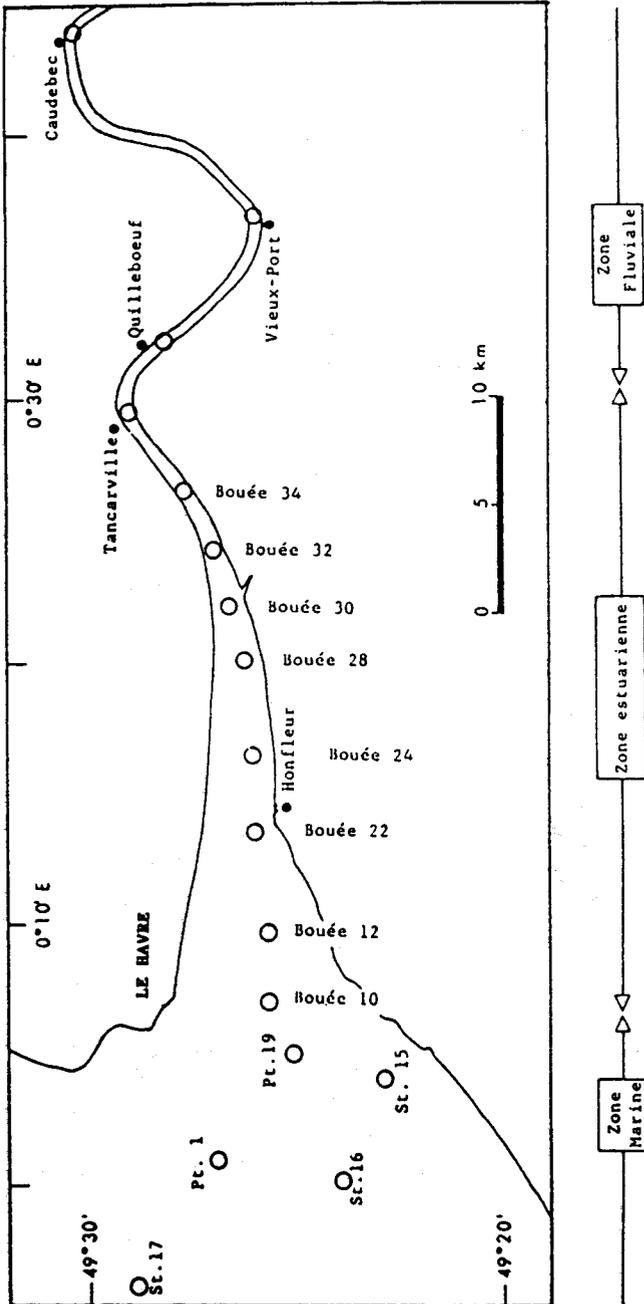


Figure 1,4: Localisation des points de prélèvement dans l'estuaire de la Seine.

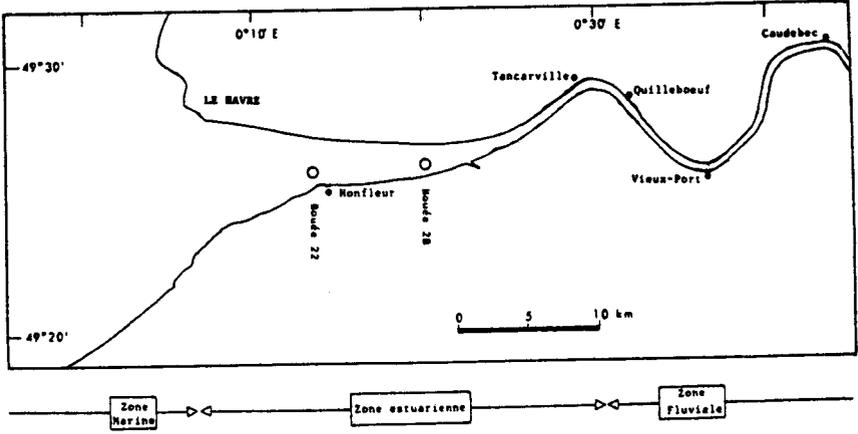


Figure 1,5: Localisation des points fixes B22 et B28. Campagne des 15 et 16 mai 1986.

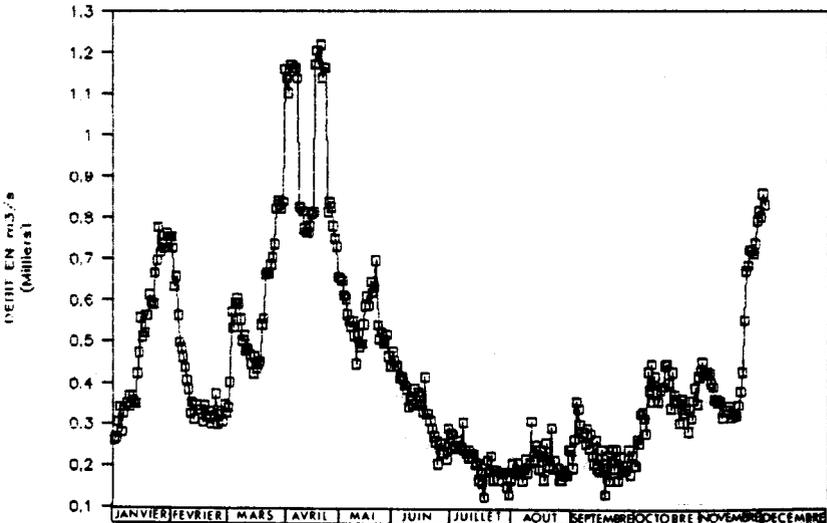


Figure 1,7: Débit de la Seine de l'année 1986. Mesures effectuées à Poses par la cellule antipollution de Rouen.

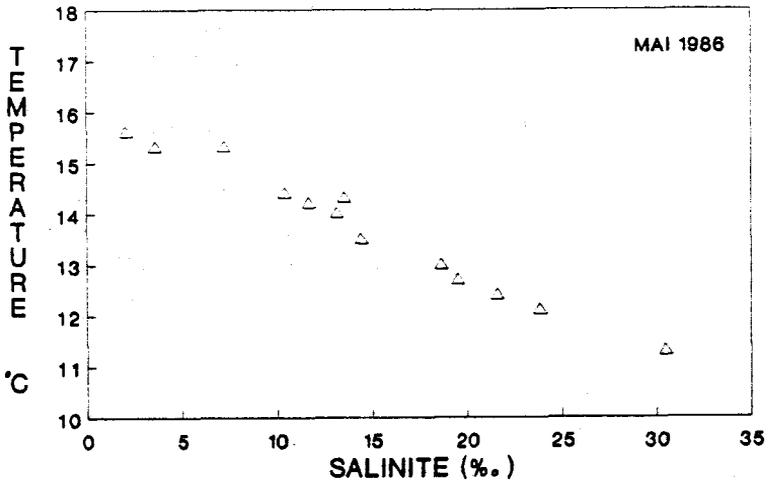


Figure 1,6: Relation température - salinité lors du mélange des eaux douces de la Seine (plus chaudes) et des eaux salines (plus froides), 16 mai 1986.

le Anti-pollution de Rouen) pour l'année 1986 sont reportés sur la figure (I,7). Le 15 mai le débit instantané à 8 heures était de $546 \text{ m}^3/\text{s}$ et le 16 mai de $513 \text{ m}^3/\text{s}$.

b) Campagne des 13 et 14 Avril 1987

Le Laboratoire de Radioécologie Marine de la Hague, le Laboratoire de Sédimentologie de l'Université de Caen et le Laboratoire d'Océanographie Physique de l'Ecole Normale Supérieure de Monrouge (PARIS VI) ont également participé à cette campagne.

Le 13 avril 1987, les prélèvements ont été effectués d'aval en amont de la bouée 10 à Caudebec (Figure (I,8)) à marée montante. Le 14 avril, les mêmes points ont été échantillonnés de Caudebec à l'embouchure. Des prélèvements supplémentaires ont été réalisés aux stations 15, 16 et 17.

Une étude granulométrique a été effectuée à bord dès le prélèvement (Ecole Normale Supérieure de Monrouge (PARIS VI)) et, le lendemain par le Laboratoire de Géologie de l'Université de Rouen.

Les débits instantanés du fleuve ont été: $587 \text{ m}^3/\text{s}$ le 13 avril et $585 \text{ m}^3/\text{s}$ le 14 avril. Les débits de l'année 1987 sont reportés dans la figure (I,9).

c) Campagne des 23 et 24 Mai 1988

Le 23 mai, les prélèvements ont été réalisés d'aval en amont (les points sont donnés dans la figure (I,10)) et le 24 mai d'amont en aval, de Vieux Port au point de référence "mer" dans la Baie de Seine (réf. géo. $49^\circ 27' 20'' \text{ N}$ et $00^\circ 01' 40'' \text{ E}$).

Des mélanges "synthétiques" d'eaux fluviales de Vieux Port et d'eaux de mer (pt. de référence) ont été réalisés à bord et conservés aux fins d'analyses ultérieures. Des ajouts de chlorure de sodium ultrapur, à une série de 10

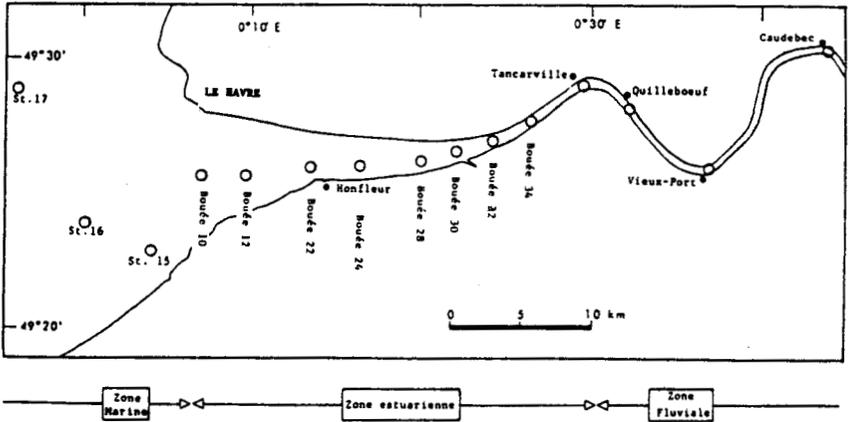


Figure I, 8: Localisation des points de prélèvement de la campagne des 13 et 14 avril 1987.

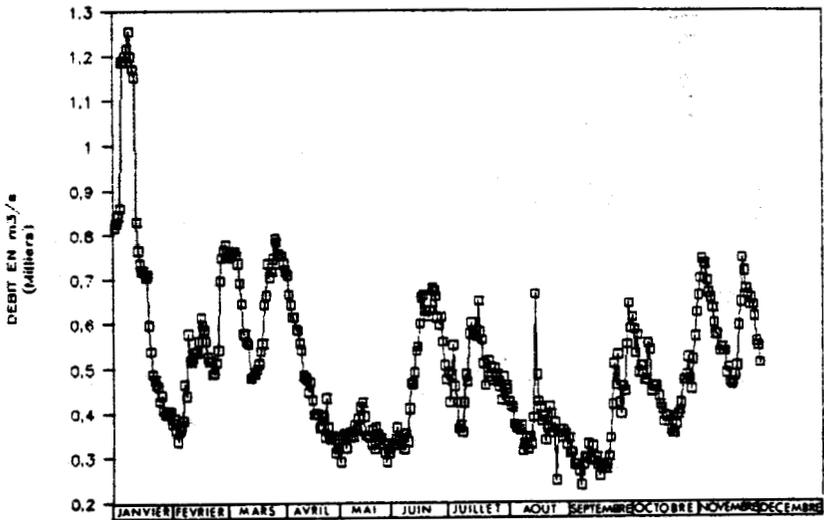


Figure I, 9: Débit de la Seine de l'année 1987. Mesures effectuées à Poses par la cellule antipollution de Rouen.

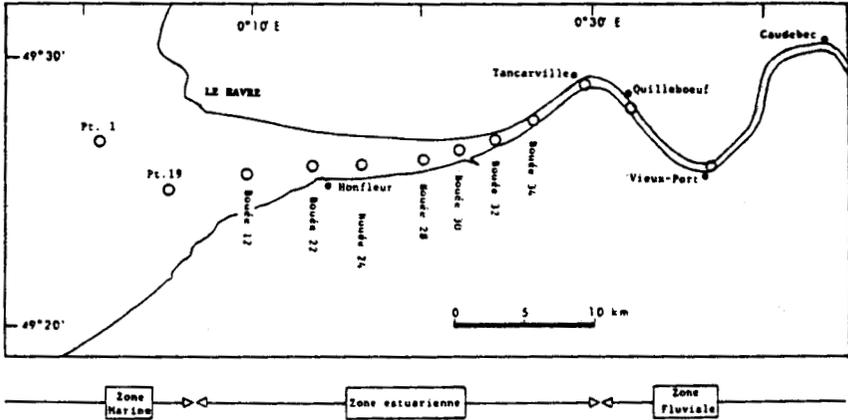


Figure 1,10: Localisation des points de prélèvement de la campagne des 23 et 24 mai 1988.

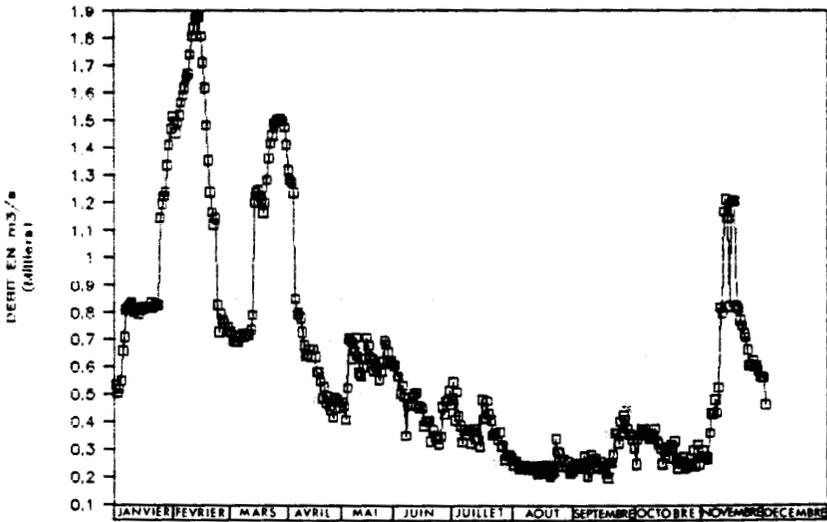


Figure 1,11: Débit de la Seine de l'année 1988. Mesures effectuées à Poses par la cellule antipollution de Rouen.

échantillons d'eau brute prélevée à Vieux Port ont également été effectués à bord, dans le but d'étudier l'effet d'une simple variation de force ionique sur la mobilisation des métaux.

Le débit moyen journalier pour le 23 mai a été de $633 \text{ m}^3/\text{s}$ et de $626 \text{ m}^3/\text{s}$ le 24 mai (figure (I,11))

d) Prélèvement et Echantillonnage

Tous les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une pompe aspirante à corps téflon (pompe ASTI). Les échantillons prélevés pour analyses différées ont été conservés dans des flacons en polyéthylène haute densité préalablement lavés et conditionnés. Certains échantillons ont été, après filtration, amenés à $\text{pH} = 1$ par ajout d'acide nitrique de qualité suprapur (Merck), pour l'analyse des métaux "totaux".

Les filtrations, sur membranes en nitrate de cellulose de porosité $0,45 \mu\text{m}$ (Sartorius) préalablement lavées par de l'eau qualité réactif (MilliQ Millipore) acidifiée, ont été menées à bord dès les prélèvements. Les membranes chargées ont été conservées en boîtes de Petri scellées.

Les mesures de pH, de salinité, et les études granulométriques ont été conduites le plus rapidement possible après le prélèvement.

Certains échantillons non acidifiés, destinés aux analyses de métaux dans la phase soluble, ont été congelés dès le retour à terre.

La figure (I,12) résume les différentes opérations réalisées.

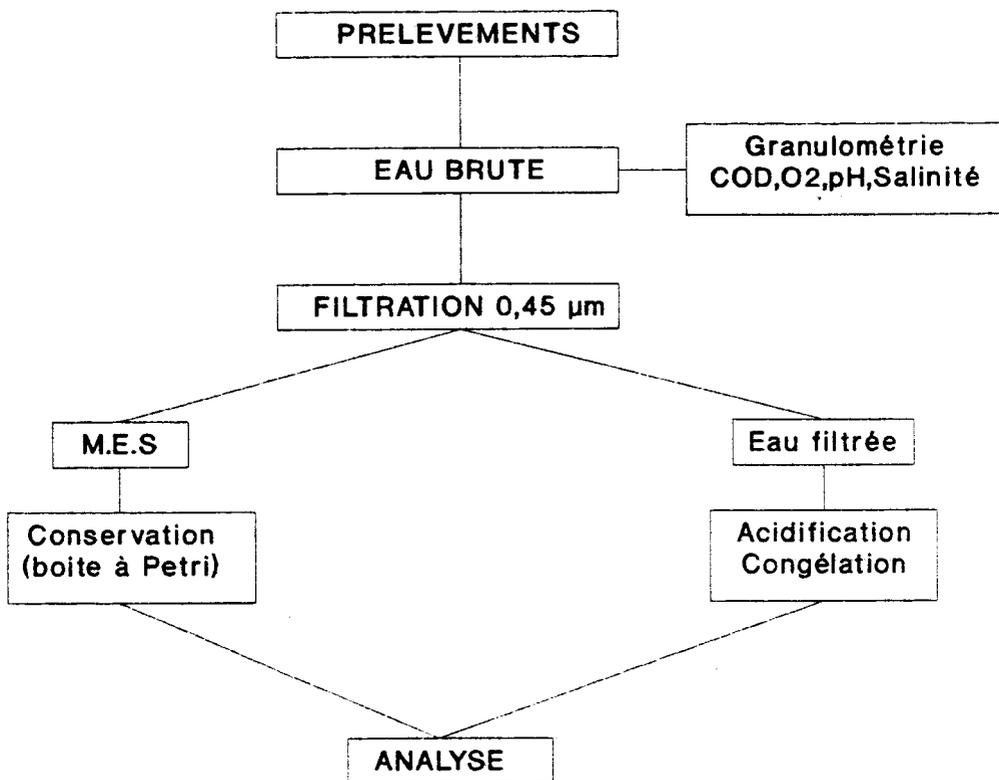


Figure 1,12: Protocole de prélèvement et d'échantillonnage

II) METHODES D'ANALYSES

Nous avons regroupé dans ce paragraphe les méthodes et techniques analytiques, classiques ou originales, qui ont été employées tout au long de cette étude du comportement des métaux lourds dans un site soumis à de forts gradients physico-chimiques.

Les techniques mathématiques d'analyses multidimensionnelles des données figurent également dans ce chapitre car elles sont d'un grand secours dans l'interprétation de tableaux volumineux de données analytiques.

1) Analyse des métaux

L'analyse des métaux majeurs et mineurs, dans les phases particulières et dissoutes, a été effectuée grâce à l'utilisation de techniques analytiques adaptées aux différents cas particuliers. Ces techniques ont été classées en deux groupes:

- les techniques spectroscopiques
 - Absorption atomique
 - Emission atomique (torche à plasma)
 - Résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)
- les techniques électrochimiques
 - la redissolution anodique en mode impulsif différentiel
 - sur film de mercure
 - sur goutte de mercure

a) La spectrométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique et l'émission atomique, comme leurs noms l'indiquent, utilisent les propriétés que possèdent les atomes d'absorber ou d'émettre des rayonnements qui leur sont propres. Une des étapes essentielles, dans

l'utilisation de telles techniques va être de détruire le maximum d'édifices chimiques, impliquant l'élément à analyser afin de former des "nuages atomiques" qui seront responsables, en tout ou partie, des phénomènes d'absorption ou d'émission.

En spectrométrie d'absorption atomique, "l'atomisation" peut être effectuée soit à l'aide d'une flamme air-acétylène ou protoxyde d'azote-acétylène, soit à l'aide d'un four de graphite chauffé électriquement.

De manière générale, nous avons utilisé la flamme pour l'analyse des métaux majeurs (ordre de grandeur \geq au mg/l) et le four pour l'analyse des métaux traces (ordre de grandeur: μ g/l). L'augmentation de sensibilité lors de l'utilisation du four est essentiellement due au plus grand temps de séjour du nuage atomique dans le rayonnement lumineux et à une meilleure atomisation.

La détermination qualitative est basée sur le principe de la loi de Beer-Lambert. Nous avons regroupé dans le tableau (I,1) les limites de détection de certains éléments.

Les effets de matrice, principaux responsables du bruit de fond et des absorptions non spécifiques, rendent délicate l'analyse directe, dans l'eau de mer par exemple, des métaux à l'état de traces sans préconcentration de l'échantillon. Ce problème a fait l'objet de nombreuses études (HOENIG et al, 1980, 1982, 1984, 1988, 1990; TOMINAGA et al, 1985; CABON et al, 1986).

Les métaux lourds contenus dans le matériel particulière sont analysés après minéralisation (voir annexe). Seuls le cadmium et le plomb sont analysés au four, les autres métaux contenus dans les particules à des teneurs plus élevées ont été dosés par émission atomique (technique d'analyse multiélémentaire).

Récemment, une méthode d'analyse directe du manganèse contenu dans l'eau de mer a été mise au point au Laboratoire (SKIKER et al, 1988) par utilisation de modificateurs de

matrice (sel de platine). Nous avons pu montrer que cette technique est adaptable à notre cas où la matrice est très différente d'un échantillon à l'autre (eaux de fleuve, d'estuaire ou de mer). De plus amples détails sont donnés en annexe expérimentale.

Les éléments métalliques suivants ont ainsi été analysés à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Perkin Elmer 2380 équipé d'un correcteur d'absorbance non spécifique (arc au deutérium) et d'un four HGA 500 avec passeur automatique AS 40.

- à la flamme: les éléments majeurs suivants après dilution éventuelle: Ca, Mg, K, Na.
- au four : Cd et Pb dans les particules après minéralisation
- au four avec modificateur de matrice: Mn dissous (analyse directe de l'échantillon).

b) La spectrométrie d'émission atomique (Torche à plasma)

Les principaux avantages de cette technique sont:

- analyse multiélémentaire
- grande plage de linéarité (du mg au g)
- minimisation des effets de matrice
- meilleure sensibilité pour les éléments réfractaires.

L'atomisation est ici effectuée grâce aux hautes températures atteintes par un plasma d'argon. Ce plasma, autogénéré, est obtenu par induction et confiné grâce à un champ magnétique. Les atomes portés à haute température (température cependant limitée par la dissociation du solvant) émettent, avant de retomber à leur état fondamental, un rayonnement dont le spectre caractéristique comporte des raies utilisables en analyse quantitative (LICHTÉ et

al, 1983; LOBER et al, 1987; COURTAULT et al, 1988; VOINOVITCH, 1989; RIGAUX et al, 1989).

La spectrométrie d'émission atomique (appareil A.R.L. modèle 3510, piloté par un ordinateur IBM-PCXT) a été utilisée pour les analyses suivantes:

- espèces majeures dissoutes:

Ca, K, Mg, Sr, B, Si et sulfate

- métaux dans les particules (après minéralisation)

Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, Ti, Sr, Cr, Cu, Ni,
Co, B, Sc, V et Zn.

Pour mener à bien ces analyses, deux programmes de gestion de l'appareillage ont été mis au point: un pour l'analyse directe des éléments majeurs dissous et un autre pour l'analyse séquentielle de 16 éléments contenus dans le matériel particulaire. Les paramètres choisis, pour chaque programme, sont présentés dans les tableaux (I,2) et I,3). Les raies d'émission ont été judicieusement choisies afin de pouvoir effectuer l'analyse de tous les éléments dans le même échantillon et minimiser les phénomènes éventuels d'interférence.

c) La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

Comme son nom l'indique, cette technique n'est applicable qu'aux éléments paramagnétiques. Dans notre cas, elle n'a été utilisée que dans l'étude du manganèse contenu dans le matériel particulaire. Le principe détaillé est donné dans le chapitre III en raison de l'originalité de l'application d'une telle technique aux problèmes de l'environnement. Nous nous limitons donc ici à l'aspect méthodologique de la mise en oeuvre de la technique.

Les échantillons solides sont introduits dans des tubes en quartz de 5 mm de diamètre soit sous forme de poudre soit encore retenus sur les filtres (lors de quantités récupérées insuffisantes) découpés en lamelles. Le

Elément	Absorption atomique		Emission atomique
	flamme µg/l	four* µg/l	torche à plasma** µg/l
Cr	5	1,0	5
Mn	2	0,1	1
Fe	6	0,6	3
Co	7	1,2	6
Ni	8	2,0	10
Cu	2	1,4	3
Zn	1	0,02	2
Cd	0,7	0,02	4
Pb	15	1,0	28

Tableau I,1: Limites de détection (signal d'absorbance égal à deux fois celui du bruit de fond).

* Echantillon 5µl ** D'après notice A.R.L.

Elément	Longueur d'onde nm	L.Q.D. mg/l	Gamme d'étalonnage mg/l
Magnésium	279.079	0.250	30 à 1000
Strontium	407.771	0.001	1 à 10
Calcium	422.673	0.150	30 à 1000
Silicium	251.611	0.050	1 à 10
Bore	249.678	0.012	1 à 10
Potassium	766.491	0.500	30 à 1000
Soufre	182.037	20	100 à 4000

Tableau I,2: caractéristiques du programme mis au point pour le dosage des éléments majeurs dissous par émission atomique (Torche à plasma). (L.Q.D. = quantité la plus faible déterminable quantitativement)

MÉTAL	Longueur d'onde nm	L.Q.D mg/l	Gamme d'étalonnage mg/l
Calcium	422,67	0,15	50 à 500
Magnésium	279,08	0,25	10 à 100
Fer	273,96	0,02	10 à 100
Aluminium	308,22	0,15	1 à 100
Manganèse	257,61	0,01	1 à 10
Zinc	213,86	0,01	1 à 10
Titane	336,12	0,01	1 à 10
Strontium	407,77	0,00	1 à 10
Chrome	205,55	0,01	0,25 à 2,5
Cuivre	324,75	0,01	0,25 à 2,5
Nickel	231,60	0,01	0,4 à 1,6
Cobalt	228,62	0,02	0,4 à 1,6
Scandium	361,38	0,01	0,049 à 0,196
Vanadium	292,40	0,03	0,25 à 2,50
Zirconium	339,20	0,03	0,224 à 2,44

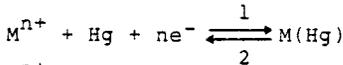
Tableau I,3: Caractéristiques du programme mis au point pour le dosage des particules par émission atomique (torche à plasma) (L.Q.D. = quantité la plus faible déterminable quantitativement).

tube contenant l'échantillon est introduit dans la cavité du spectromètre (VARIAN type E 109) et les spectres sont réalisés à température ambiante, dans les conditions opératoires suivantes:

- fréquence modulée à 9,5 GHz
- modulation de fréquence de 100 KHz
- puissance de 10-50 mW suivant l'échantillon
- modulation d'amplitude 1 Gauss
- gain variant de 4.10^4 à 2.10^2 selon le spectre et l'échantillon.

d) Redissolution anodique en mode impulsif différentiel

La technique de dosage par redissolution anodique utilise la propriété que possèdent certains métaux de former des amalgames. Le principe peut se résumer par le simple équilibre:



M^{n+} symbolisant les métaux dissous et $M(Hg)$ l'amalgame formé. Cet équilibre oxydo réducteur dicte les trois étapes principales mises en jeu lors de l'utilisation de cette technique:

- l'étape de dépôt: déplacement de l'équilibre dans le sens 1 par choix d'un potentiel suffisamment réducteur.
- l'étape de repos: homogénéisation des solutions de métaux dans le mercure
- l'étape de redissolution: déplacement de l'équilibre dans le sens 2 par balayage de potentiel dans le sens cathodique anodique avec impulsions surimposées.

Le principe de mise en oeuvre de la technique est résumé dans la figure (I,13). De nombreuses mises au point ont été publiées (MART, 1982; BATLEY, 1983; MART et al, 1983; NURNBERG, 1978, 1983, 1984, 1986; VALENTA et al, 1984, 1986; BRUGMANN, 1984; VANDENBERG, 1989).

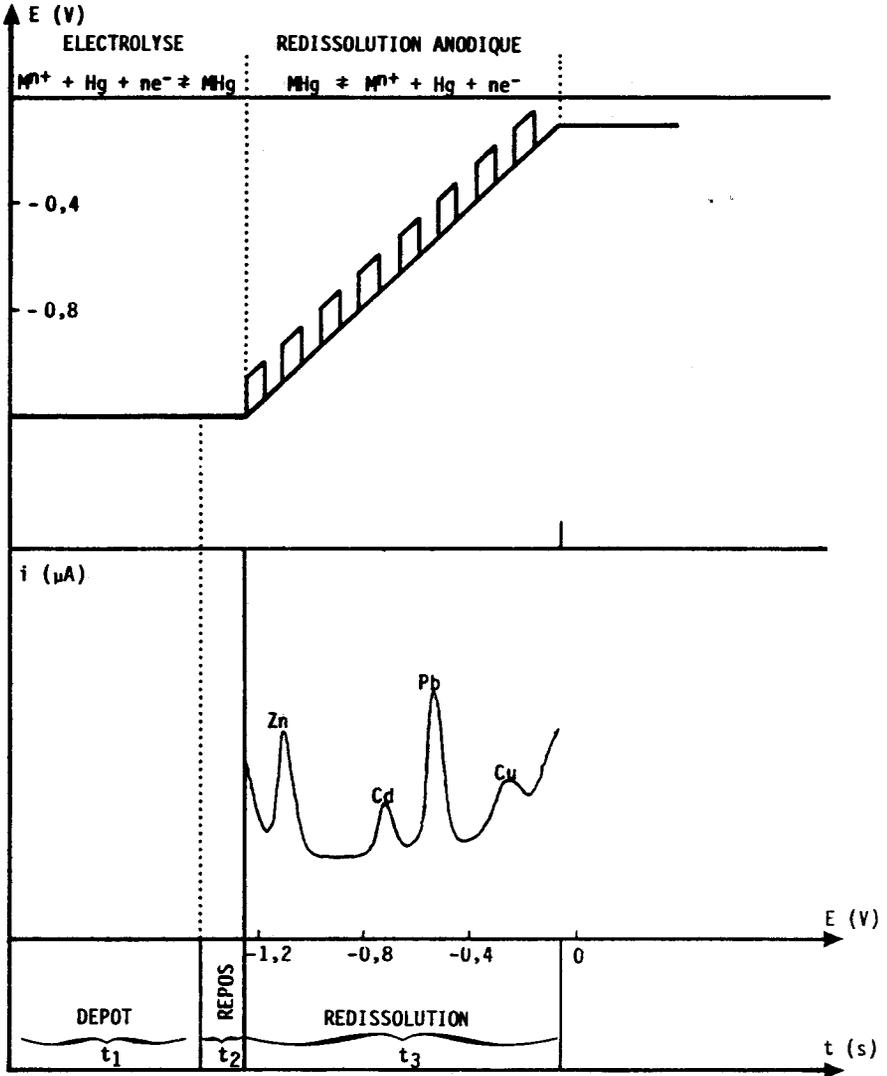


Figure 1,13: Schéma de principe de la redissolution anodique en mode impulsif différentiel (D.P.A.S.V.) d'après NGANOU-KOUTOUZI (1987).

Les polarogrammes obtenus présentent des pics caractéristiques des métaux étudiés. La hauteur des pics est proportionnelle à la concentration du métal correspondant. La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour déterminer la concentration initiale (MART et al, 1983; KRAMER et al 1984) Deux types d'électrodes de mercure peuvent être utilisés:

- électrode à goutte pendante
- électrode à film de mercure.

Les polarogrammes obtenus, par utilisation de ces électrodes, se distinguent essentiellement par un déplacement de la barrière cathodique (figure (I,14)).

a) Electrode à goutte de mercure

En raison d'une plus grande surtension cathodique cette électrode (PAR, modèle 303 associée à un analyseur polarographique modèle 384 EG & G instruments) a été utilisée pour l'analyse du zinc.

Les échantillons ont été amenés à pH = 4 à l'aide d'un tampon acétate. Les conditions analytiques sont données en annexe.

b) Electrode à film de mercure

Les métaux: Cd, Pb et Cu ont été analysés à l'aide de l'électrode à film de mercure. Le film est formé en général in situ (addition de nitrate mercurique 10^{-5} M l^{-1}). Les limites de détection sur film sont en général beaucoup plus faibles que sur goutte en raison essentiellement d'une plus grande surface et d'une agitation plus rapide (Tableau I,4).

Les analyses ont été menées sur des échantillons acidifiés et irradiés (irradiation U.V. en tube de quartz)

L'ensemble polarographique TACUSSEL suivant a été utilisé:

Electrode	Concentrations accessibles en $\mu\text{g/l}$ précision 10%			
	Cd	Pb	Cu	Zn
goutte de Hg	0,1	0,3	1,0	0,1
film de Hg	0,0015	0,0015	0,05	

Tableau 1,4: Concentrations minimales accessibles avec une précision de 10% par redissolution anodique en mode impulsional différentiel pour les métaux Cd, Pb, Cu et Zn.

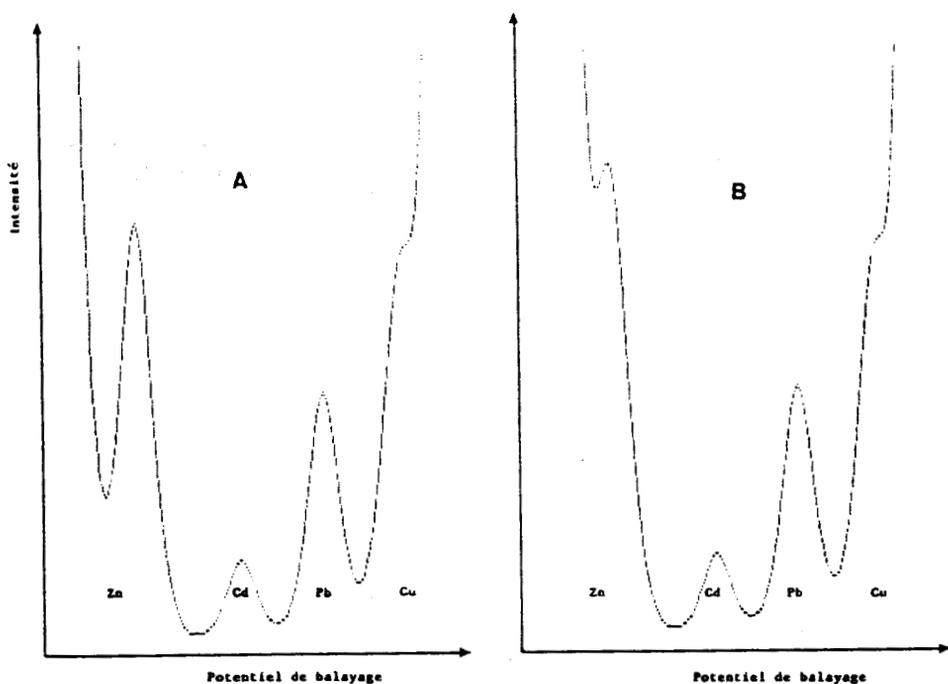


Figure 1,14: Déplacement de la barrière cathodique entre l'électrode à goutte pendante (a) et l'électrode à film (b). D'après PROIX (1989)

- unité polarographique UAP 4
- potentiostat type PRT 20-2X
- pilote POLAROMAX 78
- électrode TOURNANTE EDI CVJ à disque de carbone vitreux.

L'ensemble ROTEL 2 de EG & G instrument à également été employé. Ce système comporte deux cellules en téflon équipées d'électrode tournante en carbone vitreux de grande surface (6 mm de diamètre) et une cellule de dégazage. Les gains de temps et de sensibilité en général sont importants. Les limites de détection (ELBAZ - POULICHET 1988) sont:

- 1 ng l⁻¹ pour le Cd
- 2 ng l⁻¹ pour le Pb
- 6 ng l⁻¹ pour le Cu

Les conditions opératoires sont données, plus en détail, en annexe.

2) Analyse du carbone inorganique dissous

Le traitement informatique des courbes potentiométriques, obtenues lors de la neutralisation d'un échantillon d'eau naturelle par une solution d'acide chlorhydrique, est la méthode de détermination de l'alcalinité et du carbone inorganique total la plus rigoureuse lorsqu'une grande précision est requise (BRADSHAM et al 1980, 1981; ALMEGREN et al 1982; ANDERSON 1980). Plusieurs mises au point et études comparatives ont été publiées (ALMGREN et al 1977, DICKSON 1981; BARRON et al 1983; ANDERSON et al 1985; VAN DEN BERG et al 1987b; BRADSHAW et al 1988; BURKE et al 1988; COPIN-MONTEGUT 1988; PEREZ et al 1988; WEDBORG 1988; KUBALA et al, 1989). Notre travail a essentiellement porté sur la conception d'un logiciel permettant, par le choix de paramètres à fixer ou à affiner, de déterminer l'alcalinité et la teneur en carbone inorganique total dissous,

d'un échantillon d'eau naturelle. Le nombre de paramètres exploitables est plus important que celui proposé dans la littérature, le coefficient expérimental de la loi de Nernst est en particulier pris en compte.

L'eau de mer peut être considérée comme un système chimique en équilibre défini à partir d'un nombre de complexes formés par combinaison d'un nombre plus restreint de constituants. La connaissance des constantes de stabilité des différents complexes, ainsi que les concentrations totales des différents constituants, permet d'établir un système d'équations dont les solutions sont les concentrations libres des constituants.

Dans le cas d'équilibres mettant en jeu des protolytes, il est classique de retenir le carbone, le bore, le silicium, le phosphore, le soufre, le fluor et l'hydrogène comme constituants. La conservation de masse conduit, en ne retenant que les complexes majeurs, au système suivant (JOHANSON et WEDBERG, 1982):

$$C_T = (CO_3) + (HCO_3) + ("H_2CO_3")$$

$$B_T = (B(OH)_3) + (B(OH)_4)$$

$$Si_T = (Si(OH)_4) + (SiO(OH)_4)$$

$$P_T = (PO_4) + (HPO_4) + (H_2PO_4) + (H_3PO_4)$$

$$Su_T = (SO_4) + (HSO_4)$$

$$F_T = (F) + (HF)$$

$$H_T = (H) - (HCO_3) - 2 (CO_3) - (B(OH)_4) - (SiO(OH)_4) \\ + (H_3PO_4) - (HPO_4) - 2 (PO_4) - (OH) + (HSO_4) \\ + (HF)$$

où l'indice T indique les concentrations totales et les

parenthèses les concentrations des espèces libres. (les charges ont été volontairement omises).

L'alcalinité est par définition égale à $-H_T$. L'addition d'un volume V d'acide de titre H_A dans un volume V_0 d'un échantillon d'eau naturelle conduit à la relation suivante:

$$V = (V_0 / (H_A - A)) (A - B - Si + Su - H_T - C - P + F)$$

avec

$$C = C_T (K_{1C} \cdot (H) + 2) / (1 + K_{1C} \cdot (H) + K_{1C} \cdot K_{2C} \cdot (H)^2)$$

$$B = B_T / (1 + K_B \cdot (H))$$

$$Si = Si_T / (1 + K_{Si} \cdot (H))$$

$$P = P_T \cdot (K_{1P} \cdot (H) + 2 - K_{1P} \cdot K_{2P} \cdot K_{3P} (H)^3) / (1 + K_{1P} \cdot (H) + K_{1P} \cdot K_{2P} \cdot (H)^2 + K_{1P} \cdot K_{2P} \cdot K_{3P} (H)^3)$$

$$Su = Su_T / (1 + 1 / K_{Su} \cdot (H))$$

$$F = F_T / (1 + 1 / K_F \cdot (H))$$

K_{nx} : constante de stabilité relative aux acides $H_n A$
(X: symbole du constituant considéré)

$$A = (H) - K_{H_2O} / (H)$$

K_{H_2O} : produit ionique de l'eau

$$(H) = \exp ((E - E_0) / P_E)$$

E : potentiel pris par l'électrode indicatrice

E_0 : "constante" de l'électrode de verre utilisée

P_E : Coefficient expérimental de la loi de Nerst ("pente" de l'électrode).

Les valeurs des paramètres recherchés sont obtenues

à partir d'un nombre surabondant de couples potentiel-volume, par affinement par moindres carrés sur l'expression de V. En appliquant des corrections aux valeurs des paramètres à affiner, fixées initialement de façon approximative, on tend à minimiser la fonction:

$$U = \sum_{I=1}^N (V(I)-V_c)^2$$

avec

N: nombre de couples potentiel-volume

V_c: volume calculé par l'équation du volume donnée plus haut

V(I): volume expérimental

Les calculs sont réitérés jusqu'à convergence

Les constantes de stabilité des différents complexes sont calculées à partir d'expressions tenant compte de la température et de la salinité de l'échantillon analysé (JOHANSON et WEDBORG, 1982).

$$\log K_{1C} = 1376,4/T + 4,8256 - 0,018232. S + 1,1839 / 10^4. S^2$$

$$\log K_{2C} = 841,2/T + 3,2762 - 0,010382. S + 1,0287. / 10^4. S^2$$

$$\log K_B = 1030,5/T + 5,5076 - 0,015469. S + 1,5339. / 10^4. S^2$$

$$\log K_{H_2O} = 3418,5/T + 2,0735 - 0,012756.S + 7,8097. / 10^5. S^2$$

$$\log K_{Su} = 747,39/T - 7,1833 + 0,020234. T - 9,4466. / 10^3. S + 3,9813. 10^{-5}. S^2$$

(T: température en Kelvin et S: salinité ‰.)

Les autres constantes de stabilité, peu influantes, sont considérées indépendantes de la température et de la salinité.

L'influence du choix et de la nature des paramètres fixés ou affinés a été étudiée, dans un premier temps, sur une courbe simulée à partir d'un programme mis au point au laboratoire (Tableau I,5). Lorsque l'on affine sur les paramètres C_T , K_{2C} et E_0 en fixant l'alcalinité, K_{1C} et le coefficient de la loi de Nernst P_E , on remarque que la valeur donnée à ce dernier paramètre influe fortement sur la détermination de la teneur totale en carbone inorganique (valeur attendue $2400 \mu\text{M.l}^{-1}$). La pente de l'électrode est donc une grandeur à prendre en considération lors de la détermination de C_T par cette méthode. A notre connaissance aucun auteur n'a tenu compte de ce paramètre dans les diverses techniques d'affinement publiées. L'influence de P_E est également très nette dans le cas de l'étude d'un échantillon d'eau naturelle. L'échantillon choisi a été prélevé au large de DUNKERQUE et analysé à l'aide du titrateur automatique Tacussel TT Processeur 2 en méthode incrémentielle. La cellule est maintenue en atmosphère contrôlée et est thermostatée. Nous n'avons pas tenu compte dans cet exemple du fluorure et des phosphates. Le sulfate, le bore et le silicium ont été analysés par spectrométrie d'émission par plasma.

Les données recueillies sont directement introduites dans le calculateur et la méthode d'affinement est appliquée. Les résultats sont donnés dans le tableau (I,6). Si l'on choisit le carbone inorganique total, l'alcalinité et la constante E_0 comme paramètres à affiner, c'est à dire que l'on fixe les constantes d'acidité de l'acide carbonique et la pente de l'électrode à leurs valeurs théoriques, l'écart type sur le volume est de $0,316 \text{ ml}$!.

Si l'on affine sur la constante K_{2C} de l'acide carbonique (constante influant fortement sur l'allure de la courbe potentiométrique) en fixant l'alcalinité (déterminée par le titrateur automatique), l'écart type obtenu est meilleur mais toutefois loin d'être satisfaisant. L'affinement mené sur quatre paramètres: C_T alcalinité, K_{2C} et

COURBE SIMULEE				
Paramètre	3 Paramètres		6 Paramètres	Valeur attendue
Ct	2366,93	2415,48	2400,05	2400 (uM/l)
ALK	-	-	2500,05	2500 (uM/l)
K1c	-	-	1,20E9	1,119E9
K2c	1,08E6	9,20E5	9,85E5	9,84E5
Eo	343,89	352,08	350,05	350 (mV)
Pe	fixée(25)	fixée(26)	25,692	25,69
ECART (ml)	5,918E-3	2,519E-3	5,2E-5	-

Tableau 1,5: Affinement de paramètres sur courbe simulée
(un tire = paramètre fixé à sa valeur théorique)

COURBE EXPERIMENTALE					
Paramètre	3 Paramètres		4 Paramètres		5 Paramètres
Ct	1971	1799	1809	1769	1766 (uM/l)
ALK	2809	-	1969	1952	1952 (uM/l)
K1c	-	-	-	-	-
K2c	-	5,3E5	7,19E5	7,66E5	7,66E5
Eo	412,22	326,70	336,51	-	322,36 (mV)
Pe	-	-	-	24,51	24,51
ECART (ml)	0,316	0,016	7,499E-3	5,817E-3	5,785E-3

Tableau 1,6: Affinement de paramètres sur courbe expérimentale (un tiré = paramètre fixé à sa valeur théorique $K_{1c} = 1,119 \cdot 10^9$, $K_{2c} = 9,84 \cdot 10^5$, $P_E = 25,69$)

E₀ conduit à un écart type acceptable mais les valeurs trouvées pour le carbone inorganique total et pour l'alcalinité sont trop élevées (K_{1C} et P_E étant fixées à leurs valeurs théoriques).

Par contre si l'on donne à P_E la valeur obtenue lors de l'affinement sur cinq paramètres, l'alcalinité trouvée est très proche de la valeur donnée par le titrateur et l'écart type sur le volume est amélioré. La distribution de résidus, donnée dans la figure (I,15), montre bien l'importance du nombre de paramètres choisis pour effectuer l'affinement.

La détermination du carbone inorganique total à partir du tracé de courbes potentiométriques est très utilisée car elle évite les erreurs dues à un mauvais étalonnage du couple d'électrodes. De plus nos exemples sur courbes simulées et réelles mettent bien en avant l'obligation de tenir compte de la valeur expérimentale du coefficient de la loi de Nernst dans le traitement mathématique des données potentiométriques.

3) Analyses diverses

a) Analyse des chlorures et des fluorures

Les ions Cl^- ont été analysés par la méthode potentiométrique classique (électrode d'argent et solution de nitrate d'argent titrée) en milieu HNO_3 . La teneur en chlorure permet de vérifier la salinité dans les eaux peu salines.

Les fluorures ont été déterminés par la méthode des ajouts dosés en milieu tampon TISAB IV ou citrate dans les conditions opératoires données en annexe (WARNER, 1971a, 1971b; WARNER et al, 1975; RIX et al, 1976). L'électrode indicatrice est une électrode spécifique dont la membrane est constituée d'un monocristal de LaF_3 , dopé à l'euporium (TACUSSEL type PF4).

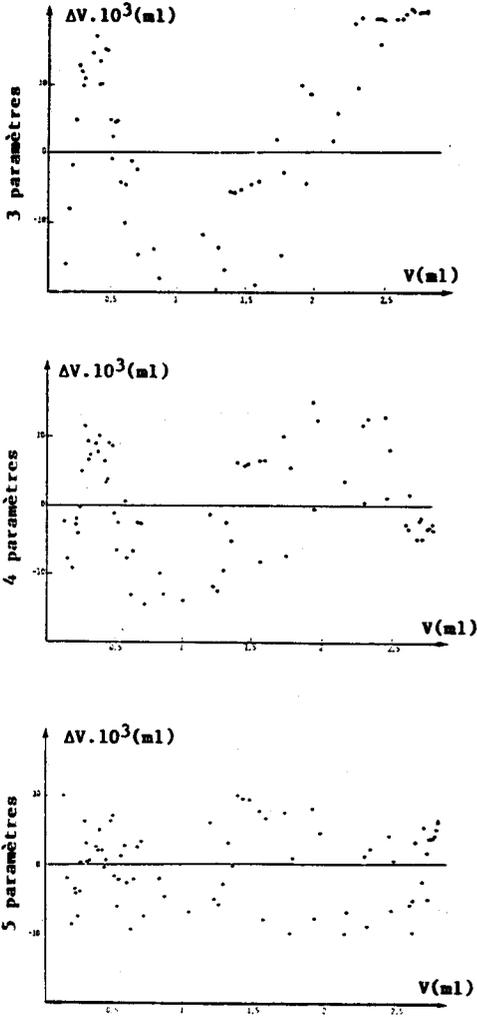


Figure 1,15: Distribution des résidus ΔV en fonction du volume

b) Dosage des sulfates

Les sulfates ont été analysés par spectrométrie d'émission atomique (Torche à plasma ARL modèle 3510), à 182,037 nm, longueur d'onde d'émission la plus importante du soufre (détection limite 0,2 mg/l en sulfate).

La validité de cette méthode a été testée par comparaison à la technique classique de précipitation du sulfate de baryum. (Figure (I,16)).

c) Dosage de l'oxygène et du carbone organique dissous

L'oxygène dissous dans les échantillons d'eau naturelle a été mesuré en utilisant la méthode de WINKLER optimisée par CARPENTER (CARPENTER, 1965; GRASSHOF, 1983). Selon les recommandations des auteurs, les réactifs nécessaires à l'analyse ont été introduits dans les échantillons dès le prélèvement.

Le carbone organique dissous a été déterminé dans des échantillons prélevés à cet effet (filtration sur fibre de verre WHATMAN, et empoisonnement par du chlorure mercurique) par oxydation par le persulfate après élimination du carbone inorganique (Analyseur de carbone OIC modèle 700).

4) Méthodes de spéciation - Méthodes d'analyse de données

a) Répartition des métaux en solution

La répartition des métaux en leurs différentes formes solubles est effectuée grâce à un logiciel mis au point au laboratoire et implanté sur microordinateur ZENITH.

Le principe de ce logiciel s'inspire des travaux de WESTALL et al (1976) et de INGRI et al (1968).

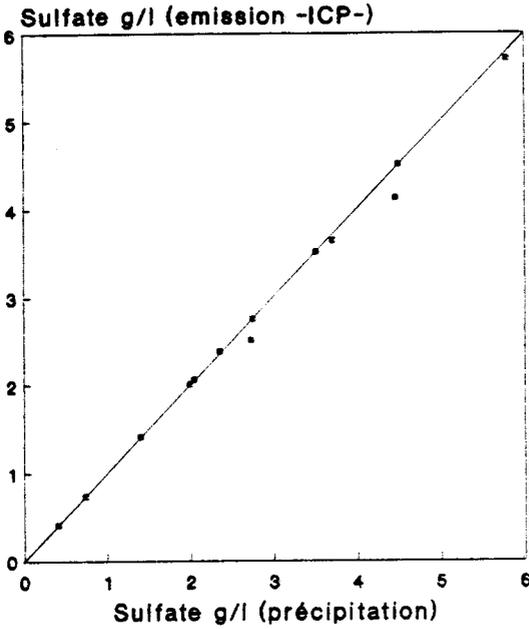


Figure 1,16: Corrélation entre le sulfate dosé par torche à plasma (soufre) et le sulfate dosé par précipitation au sulfate de baryum.

L'ensemble des m complexes, mettant en jeu les métaux et les complexants en solution (n constituants), peut être décrit mathématiquement par les équations suivantes:

$$CC_i = \beta_i \prod_{j=1}^n C_{\phi j}^{a(i,j)} \quad (i \text{ variant de } 1 \text{ à } m)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^m a(i,j)CC_i - AT_j \quad (j \text{ variant de } 1 \text{ à } n)$$

avec:

CC_i : concentration du complexe i

β_i : constante globale de stabilité du complexe i

$C_{\phi j}$: concentration libre du constituant j

$a(i,j)$: coefficient stoechiométrique de $C_{\phi j}$ dans le complexe i

AT_j : concentration totale du constituant j

B_j : écart entre la concentration totale calculée et la concentration totale analytique du constituant j.

Le problème revient à déterminer l'ensemble des valeurs C_j qui annulent (ou minimisent) tous les B_j .

Un développement en série de Taylor réduit au 1° degré au voisinage de AT_j permet d'exprimer l'écart B_j :

$$B_j = \sum_{k=1}^n \frac{\partial B_j}{\partial C_{\phi k}} C_{\phi k}$$

avec:

$\Delta C_{\phi k}$: correction apportée à la grandeur C_k après chaque itération

Le problème peut être écrit sous forme matricielle:

$$|B| = \frac{\partial B}{\partial C_{\phi}} \cdot |\Delta|$$

avec:

$|B|$: matrice des écarts

$\frac{\partial B}{\partial C_{\phi}}$: Jacobien

Δ : Vecteur dont les coordonnées sont les termes correcteurs des variables

Les corrections apportées sont de la forme:

$$(C_{\phi_j})_{\text{nouvelle}} = (C_{\phi_j})_{\text{précédente}} + \Delta C_j$$

Afin d'éviter l'obtention de concentration négatives, nous avons utilisé un artifice proposé par NOWOGROCKI et al (1976) c'est à dire:

$$(C_{\phi_j})_{\text{nouvelle}} = (C_{\phi_j})_{\text{précédente}} \cdot \left(1 + \frac{\Delta C_j}{C_{\phi_j}}\right) = (C_{\phi_j})_{\text{précédente}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta C_j}{C_{\phi_j}}\right)$$

$\frac{\Delta C_j}{C_{\phi_j}}$ tendant vers zéro lorsque l'on tend vers la solution du problème.

Pour plus de détails concernant le programme voir NGANOU KOUTOUZI(1987)

Les constantes de stabilité relatives aux complexes retenus dans ce travail sont données dans le tableau (I,7).

b) Répartition des métaux dans la phase particulaire

Pour étudier la répartition des métaux dans la phase particulaire, nous avons principalement utilisé la méthode d'extraction séquentielle proposée par TESSIER et al (1979, 1988). Cette méthode répartit chaque métal en cinq fractions:

- fraction échangeable
- fraction liée aux carbonates
- fraction liée aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse
- fraction liée à la matière organique
- fraction résiduelle

	Complexes	log β
1	CaLig	4.26
2	MgLig	4.15
3	CuLig	11.32
4	CdLig	5.11
5	PbLig	8.42
6	PbOH	-7.71
7	PbCl	1.58
8	PbCl ₂	1.82
9	PbCl ₃	1.71
10	PbOH ₂	-17.12
11	Pb(CO ₃)	7.00
12	Pb(CO ₃) ₂	10.29
13	Pb(SO ₄)	2.75
14	Pb(CO ₃)Cl	6.61
15	Na(SO ₄)	0.82
16	K(SO ₄)	0.85
17	Mg(SO ₄)	2.24
18	Ca(SO ₄)	2.30
19	Na(CO ₃)H	10.12
20	Mg(CO ₃)H	11.30
21	Ca(CO ₃)H	11.63
22	Na(CO ₃)	1.27
23	Mg(CO ₃)	3.40
24	Ca(CO ₃)	3.20
25	MgOH	-11.40
26	CaOH	-12.60
27	CuCl	0.40
28	CuCl ₂	-0.71
29	CuCl ₃	-2.21
30	CuCl ₄	-4.40
31	Cu(SO ₄)	2.36
32	Cu(CO ₃)H	13.09
33	Cu(CO ₃)	6.75
34	CuOH	-8.00
35	CuOH ₂	-15.89
36	Cu(CO ₃) ₂	10.69
37	CdCl	1.97
38	CdCl ₂	2.59
39	CdCl ₃	2.40
40	Cd(SO ₄)	2.45
41	Cd(SO ₄) ₂	3.44
42	Cd(CO ₃)H	12.17
43	Cd(CO ₃)	4.35
44	CdOH	-10.08
45	CdOH ₂	-17.41
46	Zn(SO ₄)	2.36
47	ZnCl	0.49
48	ZnCl ₂	0.62
49	Zn(CO ₃)	0.51
50	ZnOH	4.75
51	ZnOH ₂	-8.96
52	Zn(CO ₃)H	-16.90
53	Mn(CO ₃)H	11.49
54	Mn(CO ₃)H	11.00
55	Mn(SO ₄)	2.26
56	MnCl	0.66
57	MnCl ₂	0.23
58	Mn(CO ₃)	4.10
59	MnOH	-10.59
60	(CO ₃)H	10.37
61	OH	-14.00
62	CaF *	0.65
63	MgF *	1.29
64	NaF *	1.35

Tableau I,7: Constantes de stabilité relatives aux complexes, ramenées à force ionique nulle d'après BYRNE et al (1988). (* d'après MARTIN et SALVADORI (1983)).

Cette technique est vue plus en détail dans le chapitre III.

c) Analyse multidimensionnelles des données

L'étude objective des tableaux de données nous a conduits à utiliser deux techniques mathématiques d'analyses multidimensionnelles des données: l'analyse en composante principale et l'analyse factorielle discriminante. Dans ce qui suit les prélèvements seront désignés par les termes "individus" et les analyses et autres grandeurs par les termes "variables"

a) Analyse en composantes principales

Cette technique consiste à traiter les nuages de points générés dans un espace de dimension importante (égale au nombre de variables) par les individus associés aux variables, et à les projeter dans un espace plus accessible (en général de dimension égale à 2) en perdant le moins d'information possible. Le nouvel espace, de dimension réduite, dont l'origine est choisie au centre de gravité du nuage initial, est défini à partir d'axes engendrés par des combinaisons linéaires de variables (les variables ne sont en général pas entièrement indépendantes les unes des autres). Ces axes, orthogonaux, sont les composantes principales et possèdent leurs contributions propres (sous forme de pourcentage en général) à l'inertie initiale du nuage de points.

En général, on projette le nuage sur le plan défini par deux composantes principales ayant une forte contribution à l'inertie totale du nuage. Les directions des variables initiales, devenues des combinaisons linéaires des composantes principales, peuvent également être projetées sur le plan choisi.

B) Analyse factorielle discriminante

Cette analyse est généralement effectuée après une étude en composantes principales. Elle consiste à diviser le nuage de points initial, en sous-ensembles formant des groupes d'individus (prélèvements). Une des finalités de l'analyse factorielle discriminante, est de mesurer la qualité de la séparation des groupes, (faite par l'utilisateur de façon la moins arbitraire possible) à partir des variables quantitatives (données analytiques, salinité, température, etc...). Les variables responsables de la discrimination sont mises en évidence, et la qualité de la proposition de partition du nuage initial, faite par l'utilisateur, peut être appréciée quantitativement.

CHAPITRE II

LES METAUX EN SOLUTION

I) ETUDES DES ELEMENTS MAJEURS

1) Cas des métaux majeurs

Les métaux majeurs suivants: Ca, Si, Mg, K, Sr et B ont été systématiquement analysés lors des différentes campagnes. Les résultats analytiques obtenus par spectrométrie d'émission atomique sont donnés dans les tableaux (1 à 4) figurant en annexe expérimentale.

Afin d'avoir un support pour la discussion, nous avons regroupé dans le tableau (II,1) les teneurs moyennes métalliques dans les fleuves et les océans. Ces teneurs ont été calculées à partir des valeurs mesurées dans un grand nombre de fleuves et dans les divers océans et mers de la planète. Il existe une grande similitude quant à la nature des éléments majeurs dans les deux groupes de données.

On distingue deux grandes classes d'éléments:

- les espèces peu réactives qui lors du mélange des eaux douces et salées ne sont influencées pratiquement que par les lois de dilution.

Ces espèces sont dites conservatives.

- les espèces plus réactives dont le comportement est directement lié à leurs propriétés chimiques. Ces éléments ne possèdent plus le caractère conservatif. C'est le cas généralement des métaux traces.

Le comportement conservatif peut être illustré par un graphe, portant en ordonnée la concentration et en abscisse la salinité. La droite joignant la concentration

ELEMENT	Concentration en ug/l	
	Eau de Fleuve	Eau de Mer
Aluminium	50	0,5
Antimoine	1	0,24
Argent	0,3	0,04
Arsenic	1,7	1,5
Baryum	60	20
* Bore	18	4440
Brome	20	67000
* Cadmium	0,02	0,01
* Calcium	13300	412000
* Carbone	1200	28560
Césium	0,08	0,001
Césium	0,035	0,4
* Chlore	1750	19565000
Chrome	1	0,3
Cobalt	0,2	0,05
* Cuivre	1,5	0,1
Erbium	0,004	0,001
Europtium	0,001	0
Etain	0,035	0,01
Fer	40	2
* Fluor	100	1300
Galium	0,09	0,03
Gadolinium	0,008	0,001
Hafnium	0,01	0,007
Holium	0,001	0,0002
Iode	7,2	60
Lanthane	0,05	0,003
Lithium	12	180
Lutétium	0,001	0,0002
* Magnésium	3100	1290000
* Manganèse	8,2	0,2
Mercur	0,06	0,04
Molybdène	0,5	10
Or	0,002	0,004
Néodyme	0,04	0,003
Nickel	0,5	0,2
Phosphore	115	60
* Plomb	0,1	0,003
Praséodyme	0,007	0,0006
Rubidium	1,5	120
Samarium	0,008	0,0005
Scandium	0,004	0,0006
Sélénium	0,197	0,197
* Silicium	5000	2000
Sodium	5300	10770000
* Soufre	3712	924800
* Strontium	50	8000
Tantale	-	0,002
Terbium	0,001	0,0001
Thorium	0,1	0,01
Thulium	0,001	0,0002
Titane	10	1
Uranium	0,24	3,2
Vanadium	1	2,5
Ytterbium	0,004	0,0008
Yttrium	-	0,0013
* Zinc	30	0,1
Zirconium	2,74	0,0275

Tableau II, 1: Concentration moyenne de quelques éléments dissous dans les fleuves et dans l'eau de mer d'après MARTIN et MEYBECK (1979)

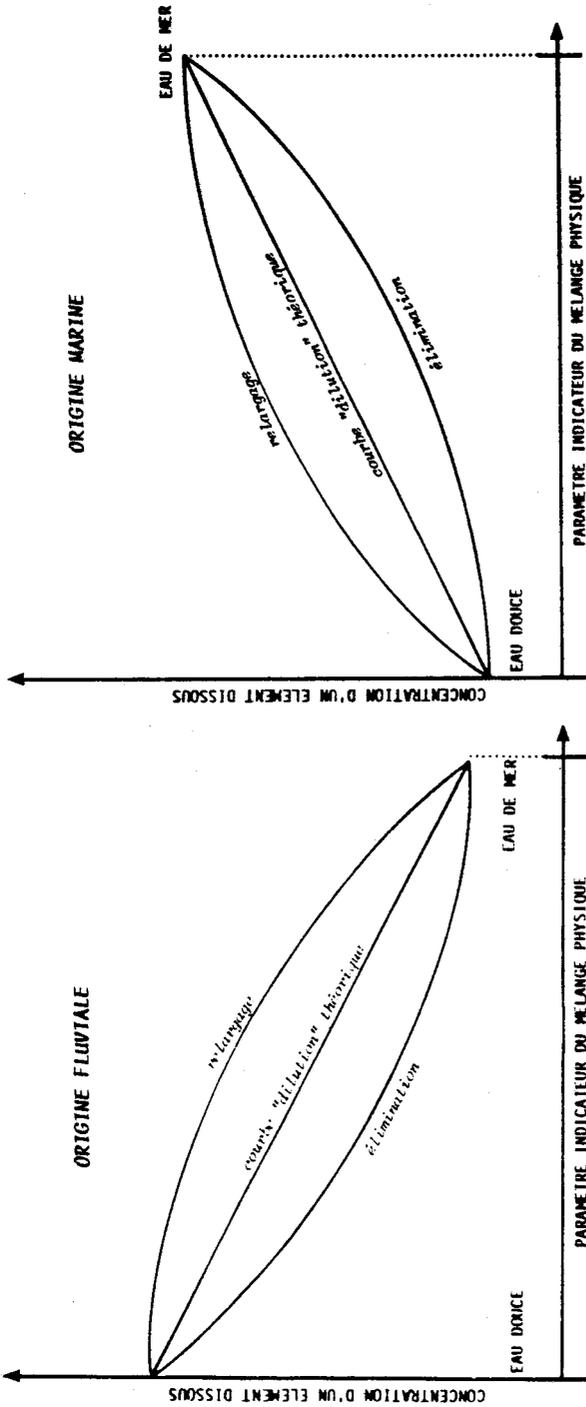


Figure 11,1: Comportement des éléments selon l'origine fluviale ou marine dans un estuaire (en supposant qu'il n'y a pas d'équilibre d'échange avec la matière en suspension)

d'une espèce dans l'eau douce à sa concentration dans la mer est la droite de "dilution théorique" (figure II,1). Un comportement non conservatif se caractérisera par une relation, en général non linéaire, s'écartant plus aux moins fortement de la droite de dilution théorique.

Notons qu'il serait illusoire de classer, pour une bonne compréhension du comportement des espèces dans un estuaire, purement et simplement tous les éléments dans l'une ou l'autre des catégories citées. Les travaux réalisés dans ce contexte, montrent bien que l'on ne peut établir de règles générales (LISS, 1976; BURTON et al, 1976; ELDERFIELD, 1976; MARTIN et MEYBECK, 1979; MARTIN et WHITFIELD, 1983; BEWERS, 1980; DYRSSEN et WEDBORG, 1980).

a) Calcium et Silicium

Dans l'estuaire de la Seine, le calcium et le silicium possèdent un caractère conservatif (figure II,2 et II,3), mais on observe dans les deux cas un écart par rapport à la droite de dilution théorique. La teneur en calcium est plus élevée dans l'estuaire de la Seine que dans la moyenne des estuaires mondiaux. La concentration en silicium est par contre inférieure à la moyenne mondiale. Ces "anomalies" peuvent s'expliquer par la nature même du site (apports, nature du sol... etc) mais également, pour le calcium tout au moins, par des rejets anthropiques. En effet, en Seine et en Baie de Seine, les rejets industriels de phosphogypses, quoi qu'en diminution, sont toujours importants. Les phosphogypses proviennent de la fabrication d'acide phosphorique, destiné à l'industrie des engrais, lors de l'attaque par l'acide sulfurique du minerai naturel (mélange de fluoroapatite $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 et de carbonate de calcium) (AMINOT, 1986). L'incidence des phosphogypses dans l'augmentation de la teneur en calcium de l'estuaire de la Seine est confortée par l'étude du fluorure dans ce même site (ce chapitre paragraphe 4). Dans l'estuaire

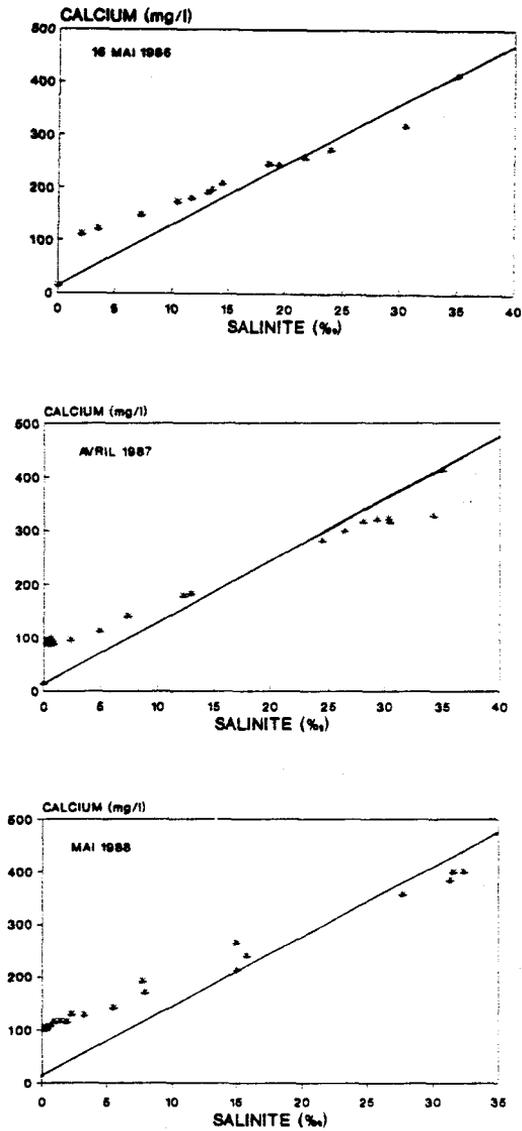


Figure 11,2: Evolution des teneurs en calcium dissous en fonction de la salinité (trait plein = moyenne mondiale. "dilution théorique")

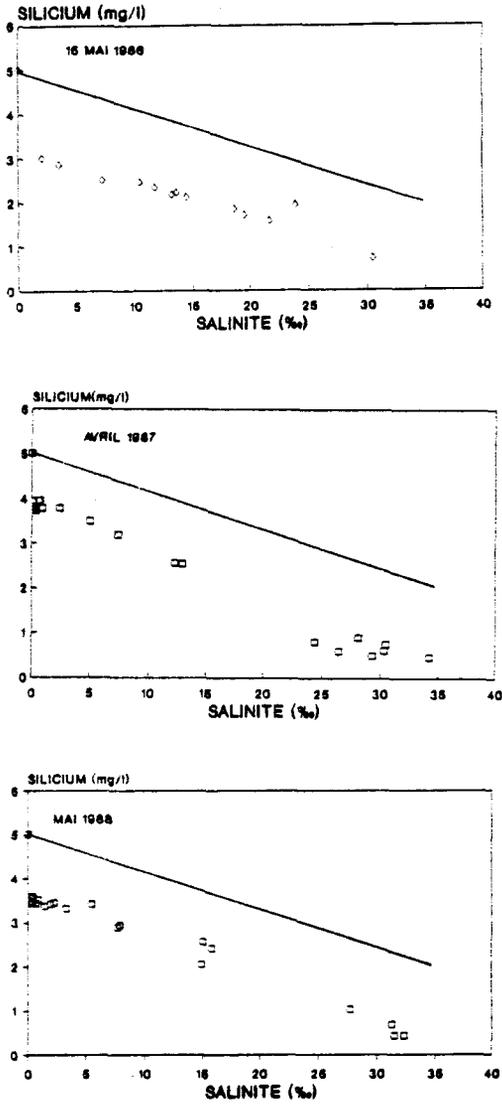


Figure II, 3: Evolution des teneurs en silicium dissous en fonction de la salinité (Trait plein = moyenne mondiale. "dilution théorique").

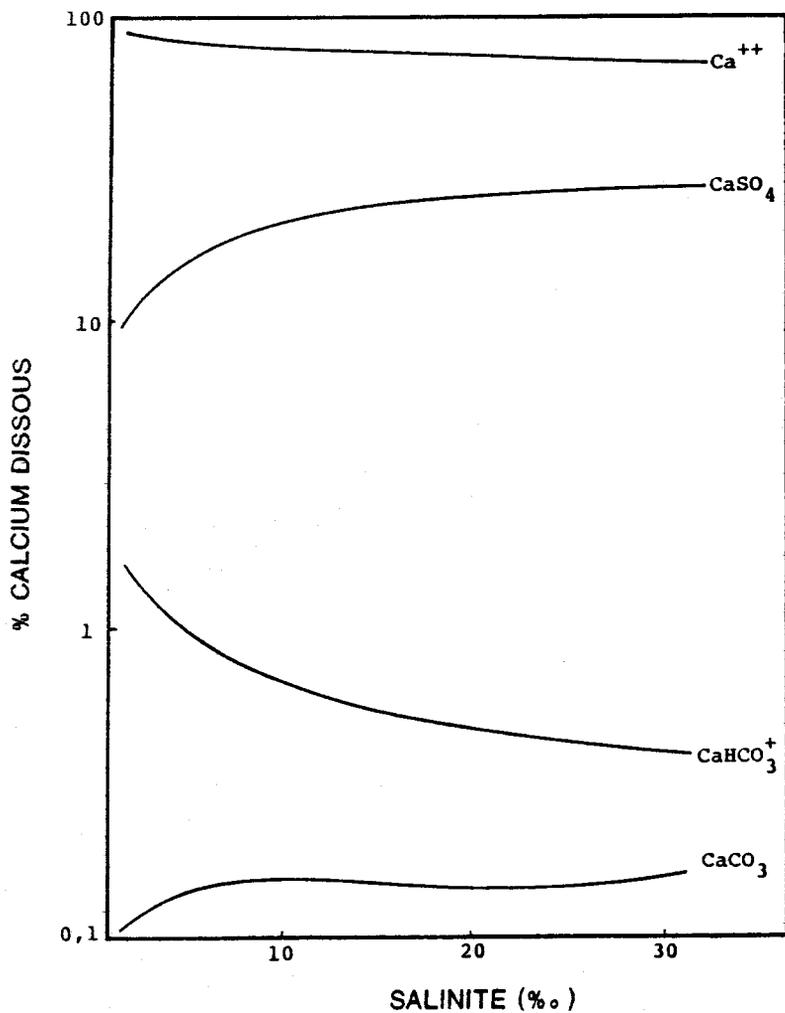


Figure II, 4: Répartition du calcium dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

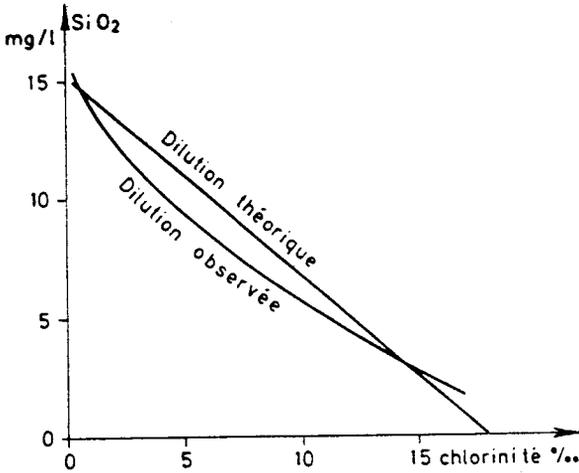


Figure II,5: Evolution de la silice dissoute en fonction de la salinité dans l'Escaut. D'après WOLLAST et al (1973).

de la Seine, le calcium possède un caractère conservatif et se trouve à plus de 80% sous forme de Ca^{2+} hydraté. La répartition de cet élément en ses différentes formes solubles est présentée dans la figure (II,4).

Dans certains sites, le silicium et le calcium n'ont pas un caractère conservatif. Ainsi dans l'Escaut, la sursaturation des eaux en CO_2 entraîne une précipitation du calcium sous forme de carbonate, d'où un écart aux lois de dilution théorique. Ce caractère non conservatif du calcium, dans certains estuaires, a été mis en évidence dans plusieurs travaux (WOLLAST et al, 1973; SAYLES et MANGELSDORF, 1977, 1979; ALLER, 1982; THOMPSON, 1982). La teneur en carbonates est en grande partie responsable de cette réactivité (PRESLEY et al, 1968, 1980; BERNER, 1980; MATISSOF et al, 1981). Dans l'estuaire de Brazos, KEENEY-KENNICUT et PRESLEY (1986) suggèrent que les processus schématisés par les réactions suivantes:



contribuent, dans la zone de mélange des eaux douces et salées, pour une bonne part, à la non conservativité du calcium.

Le silicium est en général d'origine fluviale, ce qui se traduit par une pente négative pour la droite de dilution théorique ou "expérimentale", MEYBECK (1979) estime que 74% du silicium dissous dans l'océan provient des fleuves. Pour certains auteurs, cet élément n'est pas généralement conservatif (WOLLAST et al, 1973; WOLLAST, 1974; MORRIS et al, 1981; EDMOND et al, 1984) contrairement à ce que nous observons dans l'estuaire de la Seine. Il réagirait avec les argiles, lors de la diagénèse et lors du transfert des diatomées (algues à squelette siliceux) dans les sédiments, créant ainsi un déficit dans la colonne d'eau.

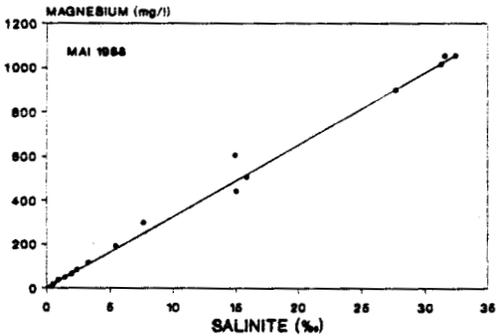
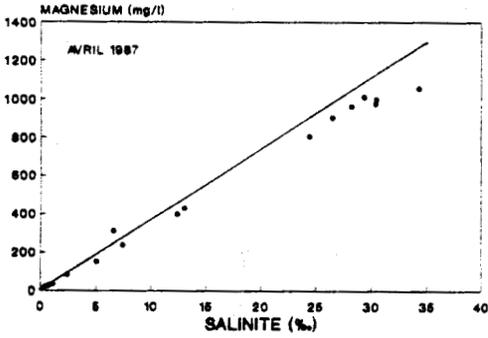
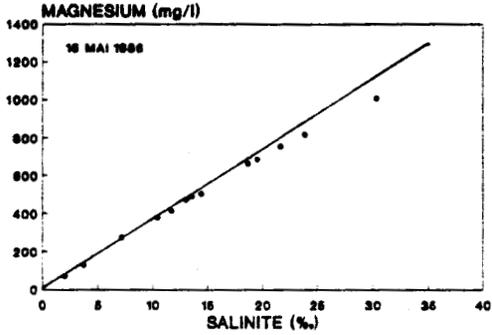


Figure II,6: Evolution des teneurs en magnésium dissous en fonction de la salinité. (Trait plein = moyenne mondiale. "dilution théorique")

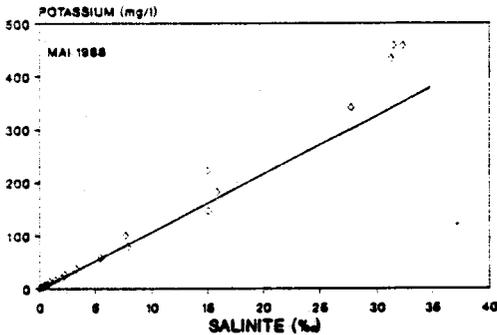
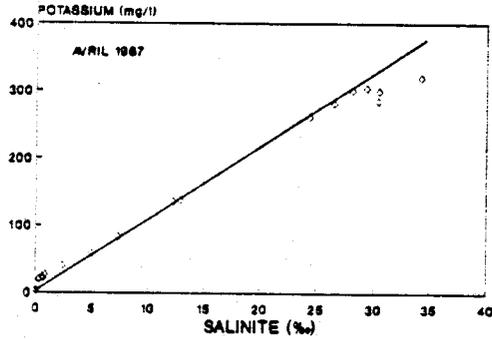
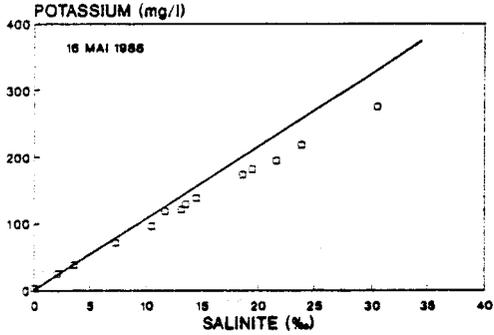


Figure II,7: Evolution des teneurs en potassium dissous en fonction de la salinité (Trait plein = moyenne mondiale. "dilution théorique").

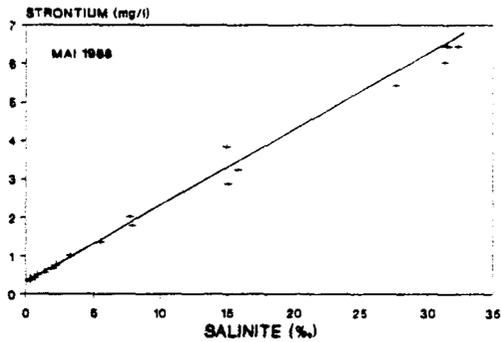
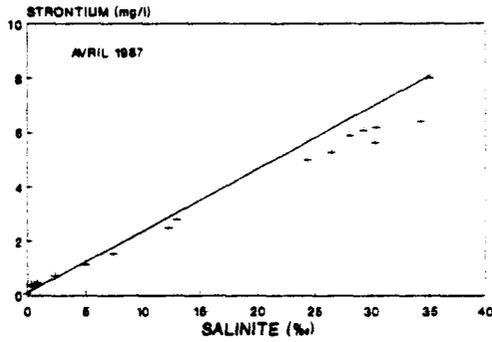
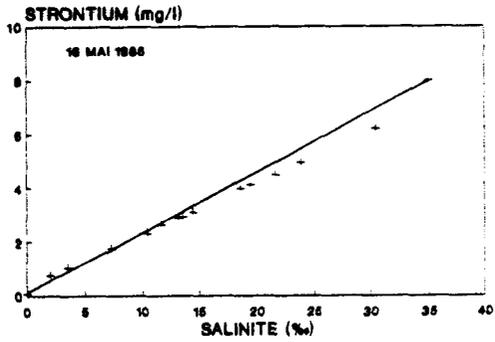


Figure II,8: Evolution des teneurs en strontium dissous en fonction de la salinité (Trait plein = moyenne mensuelle, "Déviation théorique")

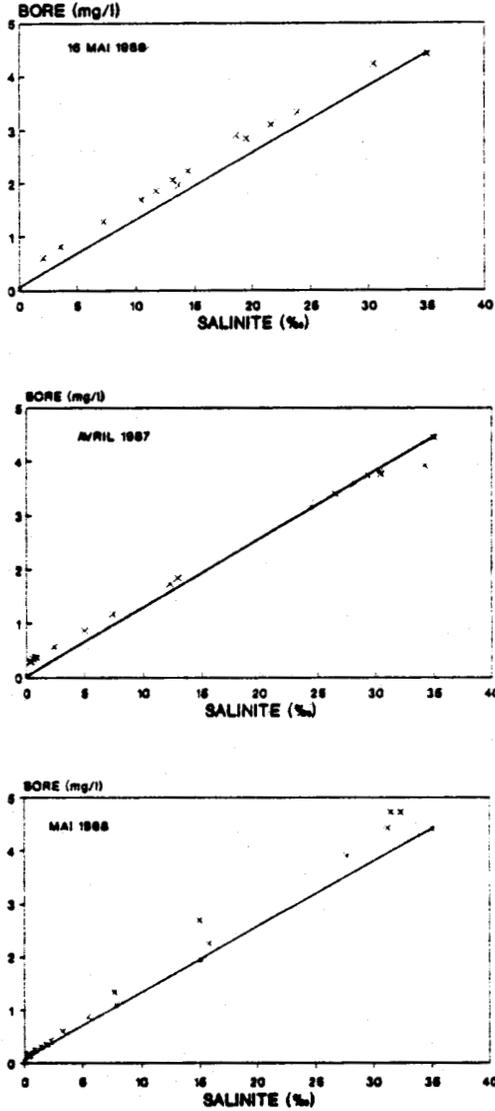


Figure II,9: Evolution des teneurs en bore dissous en fonction de la salinité. (Trait plein = moyenne mondiale. "dilution théorique")

Dans l'Escaut, le silicium obéit à la loi de dilution théorique en hiver (période de faible activité biologique) (figure II,5), alors qu'en été, cette loi n'est plus respectée en raison d'une consommation par les diatomées d'eaux saumâtres (WOLLAST et al, 1973). Dans la Seine, nos résultats concernant les teneurs en silicium dissous, lors des 3 campagnes réalisées (3,3 à 3,9 mg l⁻¹) sont inférieurs à la moyenne mondiale donnée par MARTIN et MEYBECK (1979) (5 mg l⁻¹). Dans le Nil, WAHBY et BICHARA (1981) donnent une concentration de 5 mg/l. VAN BEN NEKOM et SALOMONS (1981) observent, dans les eaux du Rhin, une variation saisonnière, le silicium passant de 7,4 mg.l⁻¹ en hiver à 3,8 mg.l⁻¹ en été. Cette dernière valeur est très proche des valeurs trouvées dans la Seine. Signalons de plus que les concentrations publiées par le Réseau National d'Observation pour les eaux de la Seine durant la période 1976 - 1983 varient de 2,27 à 3,02 mg.l⁻¹ (AMINOT et al, 1986; GALLET, 1986).

b) Magnésium, Potassium, Strontium et Bore

D'une manière générale, le magnésium, le potassium, le strontium et le bore suivent la loi de dilution théorique. Ce sont des éléments conservatifs dans l'estuaire de la Seine (Figure II,6 à II,9). Ces comportements se retrouvent dans l'estuaire de la Loire, tout au moins pour le magnésium et le potassium (YVON, 1982) et dans l'estuaire de la Gironde pour les alcalins et les alcalinoterreux (MARTIN et al, 1976).

La répartition du magnésium et du potassium en leurs différentes formes solubles dans l'estuaire de la Seine est donnée dans les figures (II,10) et (II,11). Ils se trouvent presque majoritairement sous forme libre hydratée.

c) Chlorures et Sulfates

Les chlorures ont été analysés par potentiométrie.

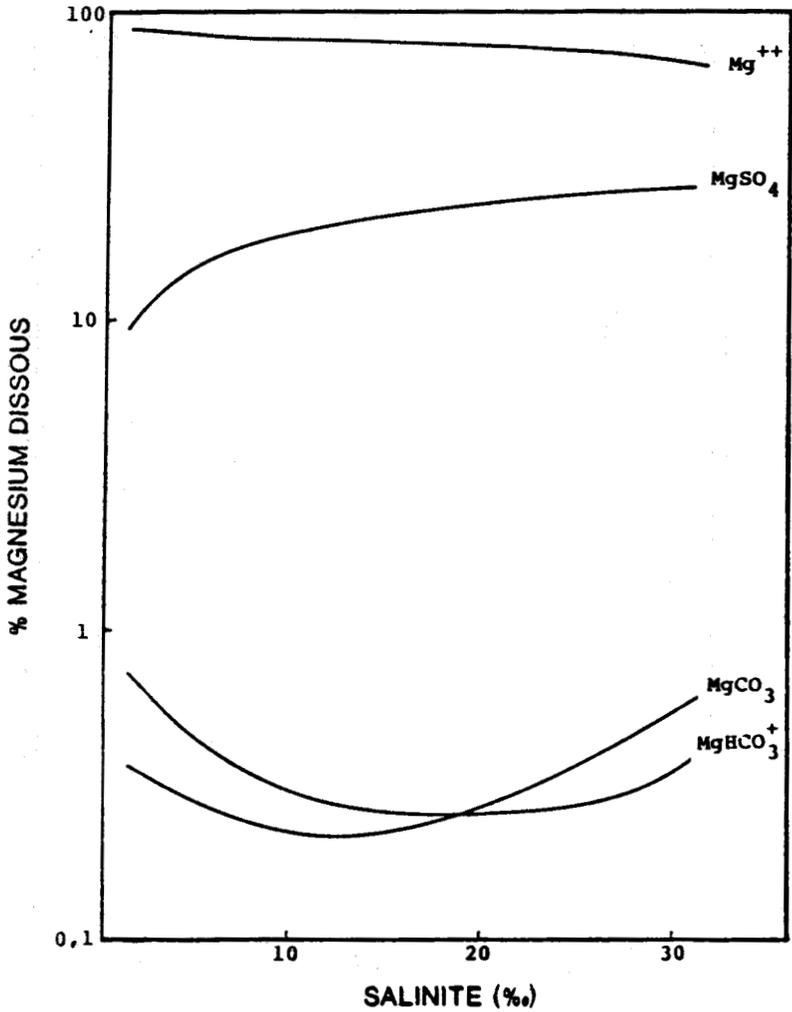


Figure II,10: Répartition du magnésium dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

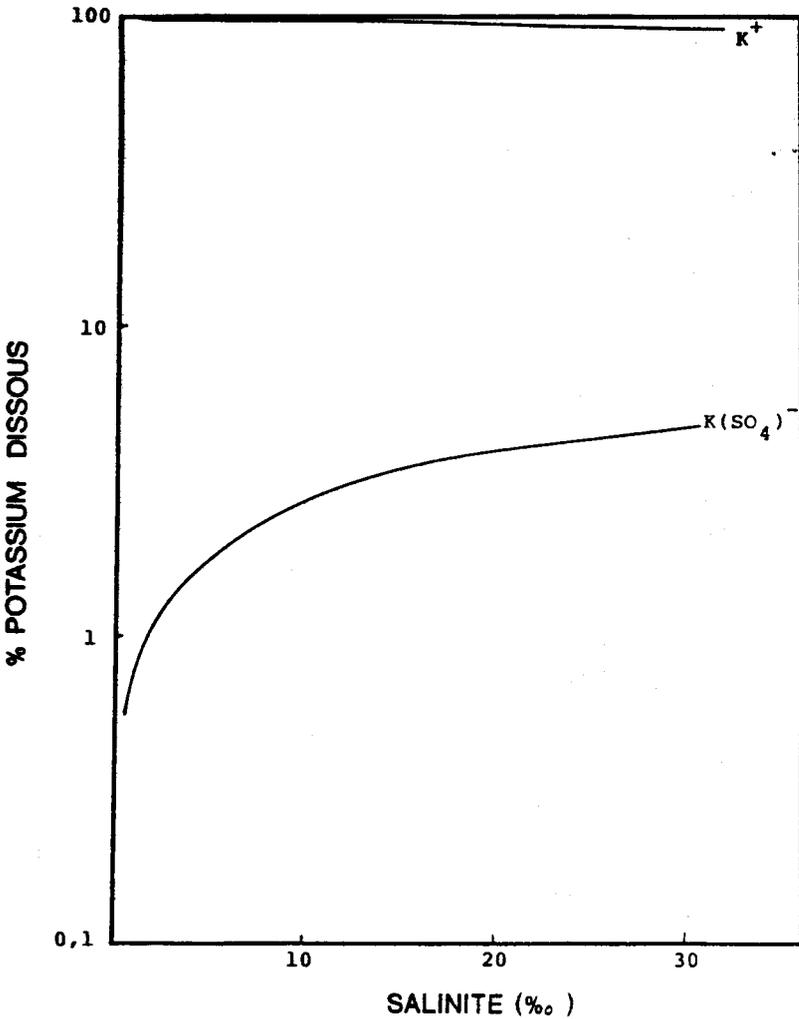


Figure II,11: Répartition du potassium dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

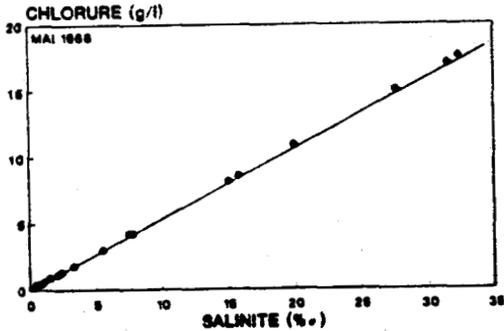
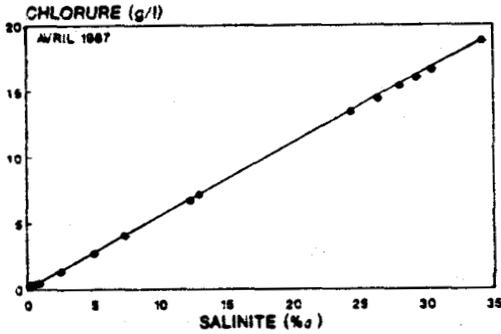
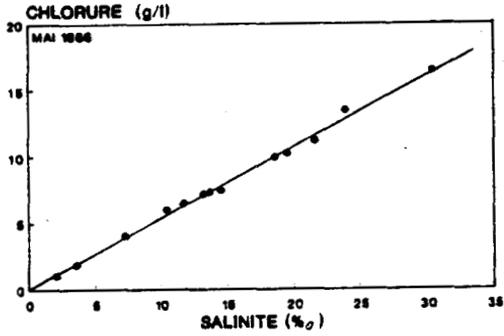


Figure II,12: Evolution des chlorures en fonction de la salinité
(Trait plein = moyenne mondiale "dilution théorique")

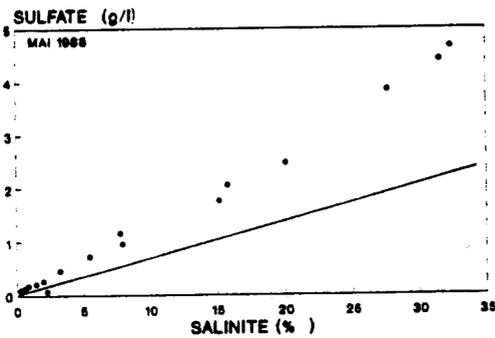
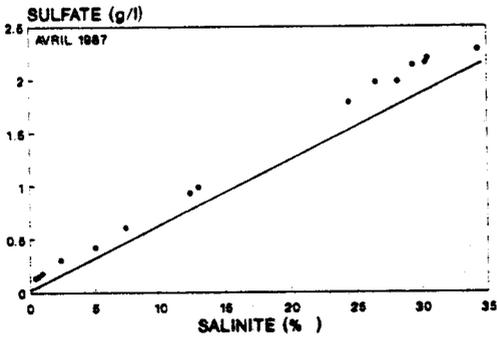
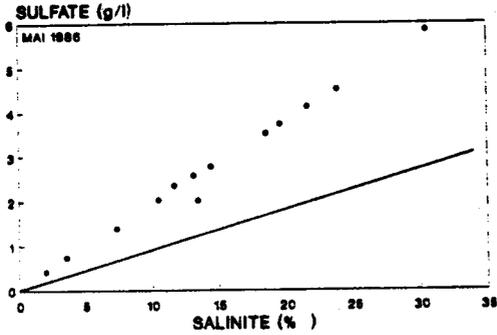


Figure 11,13: Evolution des sulfates en fonction de la salinité
(Trait plein = moyenne mondiale "dilution théorique")

Les sulfates ont été titrés par spectrométrie d'émission atomique. Les résultats concernant les différentes campagnes figurent en annexe expérimentale (Tableaux (9) (10) (11)).

L'évolution du chlorure en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Seine est donnée dans la figure (II,12). Les relations chlorinité - salinité que l'on peut déduire des résultats:

$$S\% = 1,88 \text{ Cl}\% - 0,2 \quad (16 \text{ Mai } 1986)$$

$$S\% = 1,83 \text{ Cl}\% - 0,007 \quad (13 \text{ et } 14 \text{ Avril } 1987)$$

$$S\% = 1,84 \text{ Cl}\% + 0,05 \quad (23 \text{ et } 24 \text{ Mai } 1988)$$

sont à rapprocher de celle couramment donnée dans la littérature:

$$S\% = 1,80655 \text{ Cl}\% \quad (\text{GRASSHOFF, } 1983)$$

Les teneurs en sulfates sont plus élevées dans l'estuaire de la Seine (Figure II,13) que dans la moyenne des estuaires mondiaux. La grande activité industrielle regroupée aux alentours du site d'étude peut en être la cause: rejet d'acide sulfurique en particulier (COFAZ au Havre, La Grande - Paroisse au Grand Quevilly, Thann et Mulhouse etc...).

3) Oxygène et Carbone Organique Dissous

L'oxygène a été analysé par la méthode de WINKLER optimisée par CARPENTER (1965). Le carbone organique dissous (C.O.D) a été déterminé en utilisant un analyseur automatique OIC. Les résultats analytiques sont donnés en annexe (Tableau 11).

La teneur en oxygène dissous est considérée comme critère d'estimation de la qualité biologique du milieu (D.C.O, D.B.O). Elle peut permettre de déceler, lors de baisse importante, la présence de pollutions aiguës ou chroniques, le comportement de l'oxygène étant lié à divers

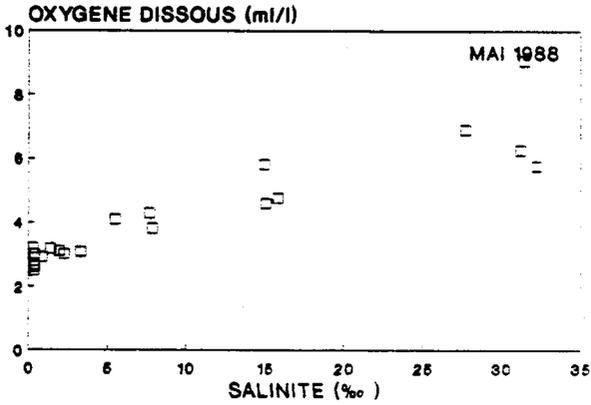


Figure 11,14: Evolution de l'oxygène dissous en fonction de la salinité

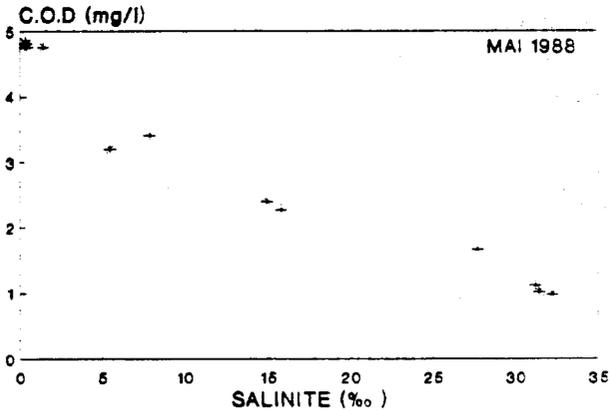


Figure 11,15: Evolution du carbone organique dissous en fonction de la salinité

mécanismes de production ou de consommation (MARTIN et al, 1976). MORRIS et al (1978) constatent que la teneur en oxygène dissous subit une forte chute dans les premiers instants du mélange eau douce - eau salée dans l'estuaire de Tamar. Ils attribuent ce changement important à l'oxydation rapide d'une grande quantité de carbone organique dissous provenant de la mort du phytoplancton d'eau douce. DUINKER et al (1979, 1982) ont montré l'importance du rôle de l'oxygène dans le comportement de certains métaux traces comme le manganèse.

Les mesures effectuées dans la Seine (Figure II,14) font apparaître une augmentation des teneurs en oxygène dissous d'amont en aval. Un tel profil a déjà été observé en crue et en étiage par BOUST (1981).

L'évolution du carbone organique dissous (C.O.D) en fonction de la salinité est représentée sur la figure (II,15). On observe une décroissance d'amont en aval, phénomène observé par KUWABARA (1989) lors de plusieurs campagnes dans la baie de San Francisco. L'origine du C.O.D est donc essentiellement fluviale. Le caractère conservatif de cet élément a également été signalé dans la Loire (EL SAYED 1988) et dans la plupart des estuaires (MOORE et al., 1979; LAANE, 1980; MANTOURA et WOODWARD 1983; KUWABARA, 1989). Ce caractère s'explique par la relative inertie chimique des principales espèces constituant le C.O.D (composés polyphénoliques et biopolymères difficilement dégradables) (BILLEN et al, 1980; WOLTER, 1982; MANTOURA et WOODWARD, 1983; LEE et WAKEHAM, 1989)

4) Fluorures

Les fluorures contenus dans les eaux de la Seine et son estuaire ont été déterminés à l'aide d'une électrode spécifique à membrane (LaF_3) en utilisant la méthode des ajouts dosés. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (9) et (10) en annexe expérimentale.

La variation de la concentration en fluorure en fonction de la salinité est présentée dans la figure (II,16) pour les campagnes des 15 - 16 Mai 1986 et 13 - 14 Avril 1987. On observe une assez bonne corrélation entre la teneur en fluorure et la salinité, avec cependant un décalage net par rapport à la droite de dilution théorique. L'extrapolation à salinité nulle, obtenue par régression linéaire ($0,88 \text{ mg.l}^{-1}$) est très proche des valeurs trouvées dans la partie fluviale de la Seine ($0,87$ à Caudebec; $0,88$ à Quillebeuf et $0,83 \text{ mg/l}$ à Vieux port le 13 Avril 1987.

Une étude similaire effectuée par AMINOT et al (1986) donne pour cette concentration fictive (valeur extrapolée à partir de la droite de dilution expérimentale), les valeurs suivantes:

- $3,97 \text{ mg.l}^{-1}$ en Septembre 1978
- $1,47 \text{ mg.l}^{-1}$ en Mars 1979
- $3,56 \text{ mg.l}^{-1}$ en Octobre 1983

La valeur extrapolée à partir de la droite de dilution théorique (hors pollution), est égale à $0,15 \text{ mg.l}^{-1}$ en fluorure environ. Les valeurs élevées obtenus par AMINOT et al sont dues à une contamination. Les rejets de phosphogypses sont une des causes principales de la pollution fluorée observée dans la Seine et son estuaire (MARTIN et SALVADORI, 1983; AMINOT et al, 1986). Près de 4,5 millions de tonnes de phosphogypses ont été déversées par an jusqu'en 1978 en Seine et baie de Seine entre ROUEN et le HAVRE (MANGIN, 1978). Nos résultats ($0,88 \text{ mg/l}$) sont en faveur d'une tendance à la baisse de la contamination fluorée. Les rejets de phosphogypses sont en effet en diminution ces dernières années (MARIN, 1988). Bien que la majeure partie du fluor se trouve sous forme particulaire ou adsorbée sur les particules (2000 ppm en moyenne dans l'estuaire de la Seine (MARTIN et SALVADORI, 1983)), le comportement des fluorures en solution, plus facilement

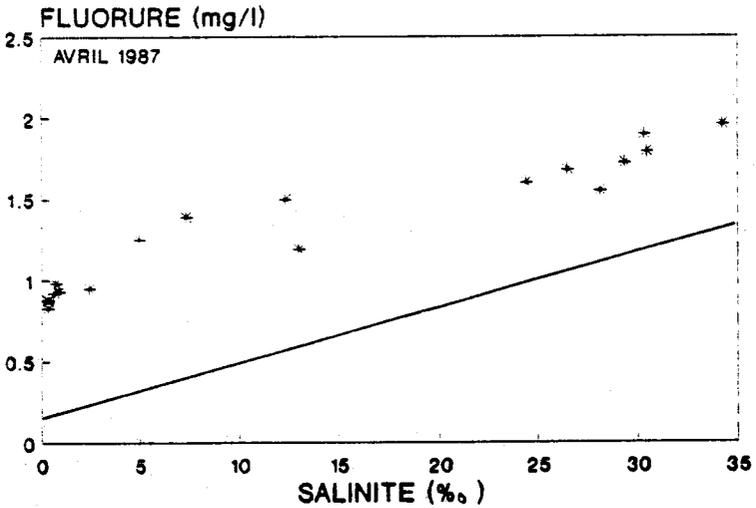
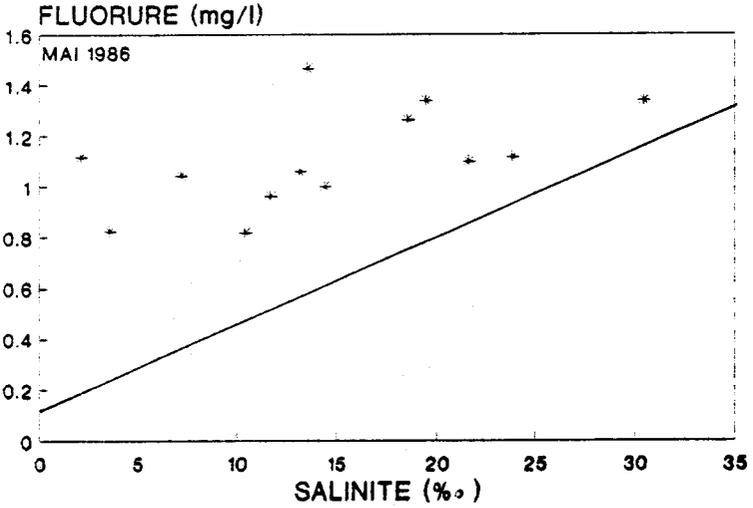


Figure II,16: Evolution des fluorures dissous en fonction de la salinité
(Trait plein = moyenne mondiale "dilution théorique")

assimilable par les organismes vivants a retenu notre attention.

La dilution de cet élément dans les eaux estuariennes a été étudiée par plusieurs auteurs (HOSOKAWA et al, 1970; WINDOM, 1971; SALVADORI, 1976; MARTIN et SALVADORI, 1983; AMINOT et al 1986). La "dilution" du fluorure par les eaux de mer dans l'estuaire de la Seine est bien mise en évidence dans la figure (II,16) où nous avons reporté l'évolution des teneurs de fluorure en fonction de la salinité. Les valeurs du rapport F^-/Cl^- varient de $1,05 \cdot 10^{-4}$ à $2,02 \cdot 10^{-3}$ il reste toujours largement supérieur à la valeur donnée pour les eaux océaniques: $6,9 \cdot 10^{-5}$ (BREWER et al, 1970; BEWERS, 1971; WARNER, 1971 b, 1975; WINDOM, 1971; SEN GUPTA et al, 1978).

Il nous a semblé intéressant d'étudier la répartition du fluorure en ces différentes formes solubles (spéciation), afin de voir l'influence éventuelle de rejets fluorés anthropiques sur la concentration en ion fluorure libre, forme qui est la plus toxique (OLIVIERA et al, 1978). Dans une mer non polluée, MILLER et KESTER (1976) estiment que 50% du fluor est sous forme libre (ion F^- hydraté), 47% sous forme de complexe $Mg F^+$, 2% sous forme de $Ca F^+$ et 1% sous forme de NaF . Une répartition identique est donnée par DYRSSEN et WEDBORG (1980). Nous n'avons retenu, pour notre étude que les complexes précédemment cités. Les espèces telles que HF , HF_2^- ... ont une contribution négligeable. La spéciation obtenue est représentée sur la figure (II,18). Les traits continus représentent l'évolution théorique des différentes espèces obtenue par "simulation". Les points correspondent aux valeurs expérimentales relatives aux divers prélèvements effectués.

A l'exception du comportement du complexe CaF^+ ,

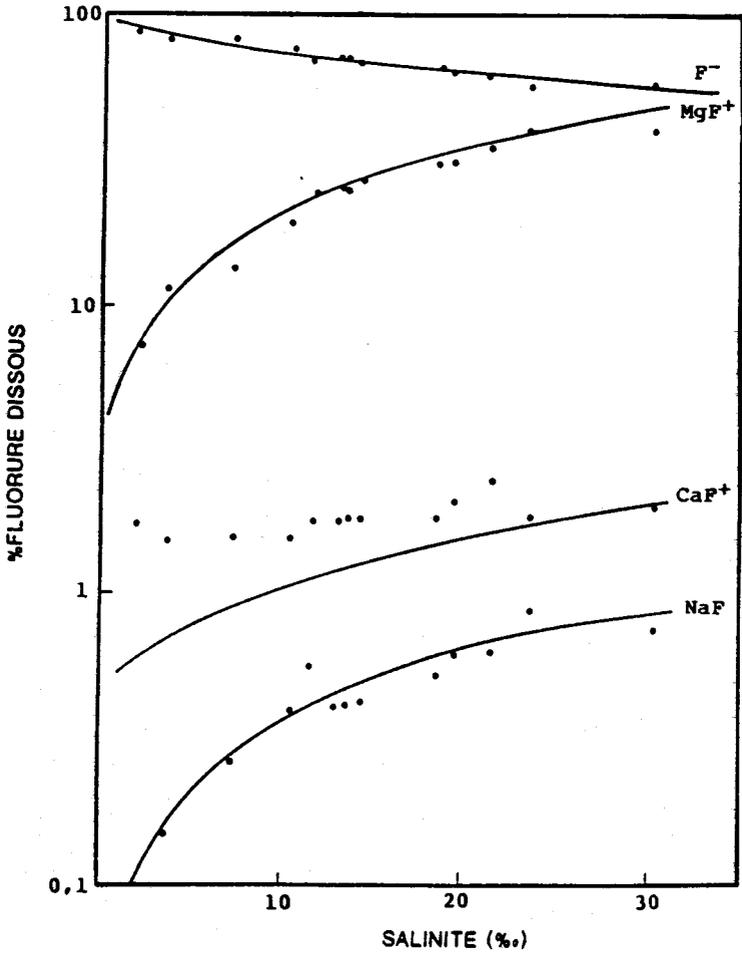


Figure II, 18: Répartition du fluorure en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

comportement que l'on peut expliquer par les teneurs en calcium relativement élevées pour les eaux de la Seine, on n'observe aucune anomalie dans la spéciation expérimentale du fluorure dans l'estuaire. La pollution fluorée observée dans la Seine n'a pas d'influence sur la répartition du fluorure. Dans les faibles salinités, comme dans la plupart des estuaires mondiaux, le fluorure se trouve principalement sous forme libre (anion hydraté). Le pourcentage de formes complexées augmente rapidement avec la salinité pour atteindre ou même dépasser 50% dans les fortes salinités.

Ainsi, tout au moins en ce qui concerne la spéciation du fluorure, il y a peu de différence entre un estuaire pollué ou non pollué.

Notons cependant, que l'estuaire de la Seine étant plus contaminé en fluorure que la plupart des estuaires mondiaux, la teneur en espèce libre toxique (F^-) s'y trouve de fait plus importante.

II) ETUDE DES METAUX LOURDS

1) Résultats

Les tableaux (1 à 4), donnés en annexe expérimentale, regroupent les résultats globaux obtenus pour les différentes campagnes.

Pour illustrer les comportements différents des métaux dans les particules et en solution, nous avons choisi d'effectuer une analyse en composantes principales sur les données analytiques recueillies lors de la campagne du 16 mai 1986 (25 variables et 13 individus. La matrice de corrélation est donnée en annexe.

La figure (II,19) représente les cercles de corrélation sur les plans définis par les première et deuxième

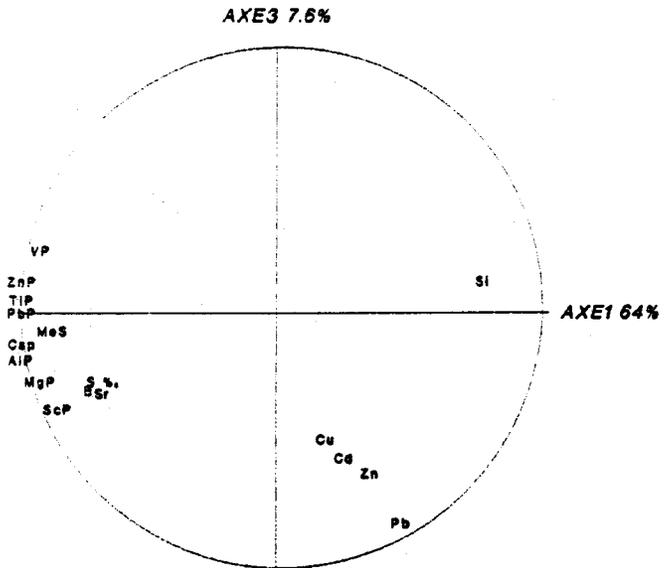
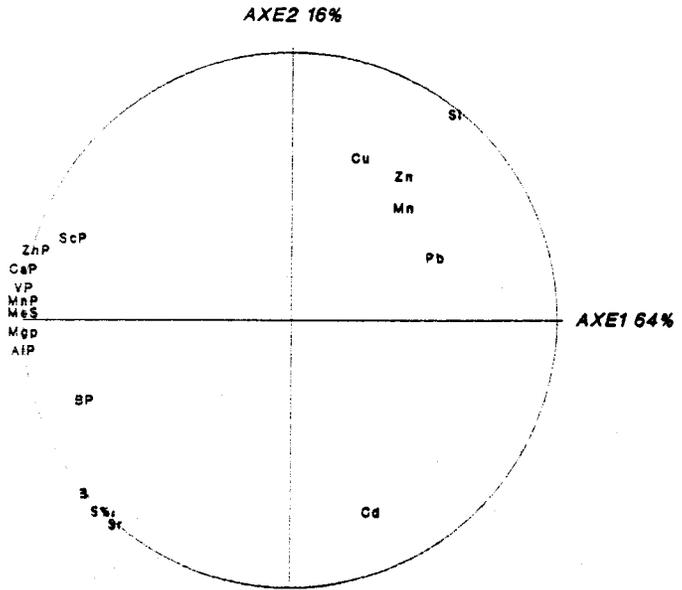


Figure II, 19: Cercles de corrélation de l'A.C.P. (Mai 1986: 25 variables et 13 individus)

composantes principales et par les première et troisième composantes principales.

Les métaux particuliers, à l'exception du bore, sont très corrélés à la matière en suspension. Le strontium et le bore en solution sont très bien reliés à la salinité. Le silicium, en solution, s'oppose nettement à la salinité. Les métaux lourds en solution sont très éloignés les uns des autres et en général assez mal représentés sur les cercles de corrélation. La dispersion obtenue n'est pas aléatoire, elle est due, comme nous le verrons plus loin dans la suite de ce chapitre, aux propriétés mêmes de chacun des métaux étudiés.

Les métaux traces Cd, Pb, Cu, Mn et Zn en solution font l'objet d'une étude détaillée dans ce paragraphe. Le cadmium, le plomb, le cuivre et le zinc ont été analysés par redissolution anodique sur film de mercure pour les trois premiers, et sur goutte de mercure pour le dernier. Le manganèse a été dosé par absorption atomique sans flammes, avec modificateur de matrice, directement dans l'échantillons prélevés.

2) Cadmium, Plomb et Cuivre en solution

Le cadmium, le plomb et le cuivre ont été étudiés dans les eaux de la Seine et dans l'estuaire. Les figures (20 à 22) représentent les relations métaux dissous -salinité pour les différentes campagnes. Le caractère non conservatif est bien mis en évidence pour chacun de ces trois métaux. Actuellement il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle général pouvant expliquer de tels comportement dans un estuaire, malgré les progrès enregistrés en matière d'analyse ces dernières années (reproductibilité, fiabilité, faibles limites de détection...).

Les comportements de ces métaux peuvent différer d'un estuaire à l'autre en raison des caractéristiques hydrologiques, géologiques et sédimentaires y régnant.

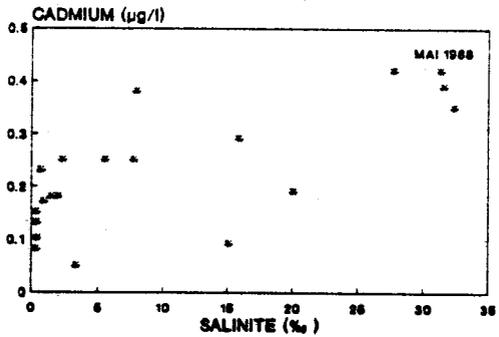
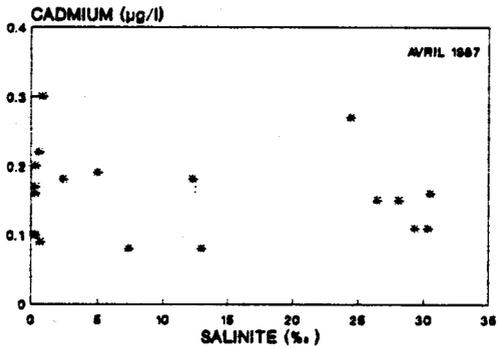
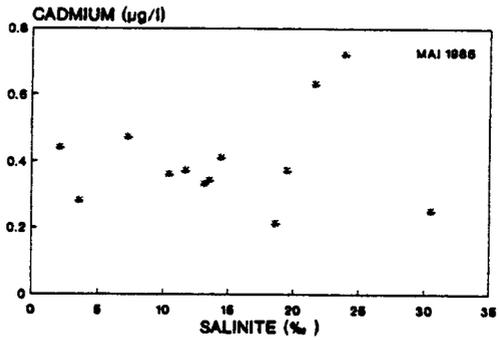


Figure II, 20: Evolution des teneurs en cadmium dissous en fonction de la salinité

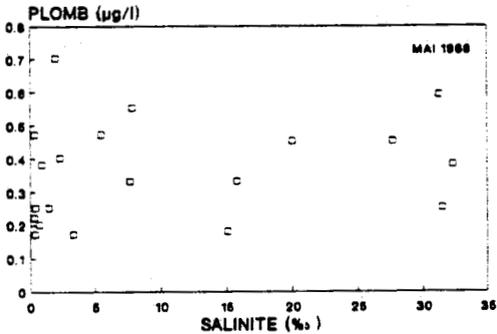
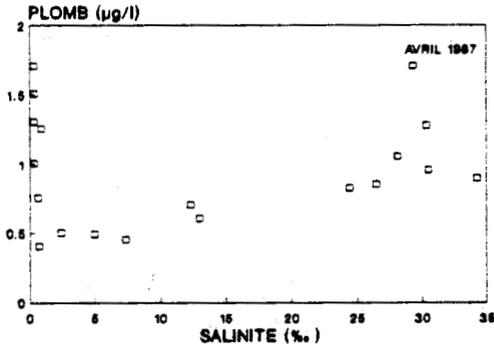
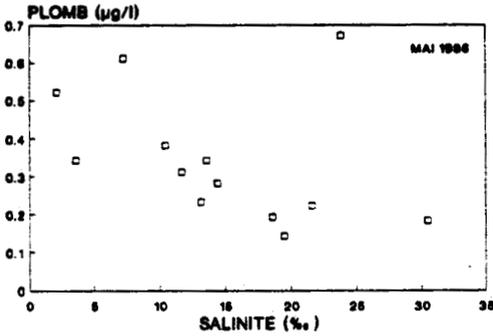


Figure II,21: Evolution des teneurs en plomb dissous en fonction de la salinité

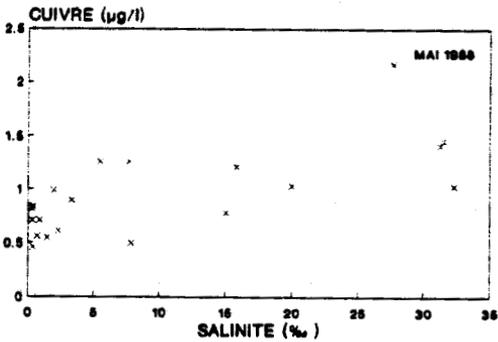
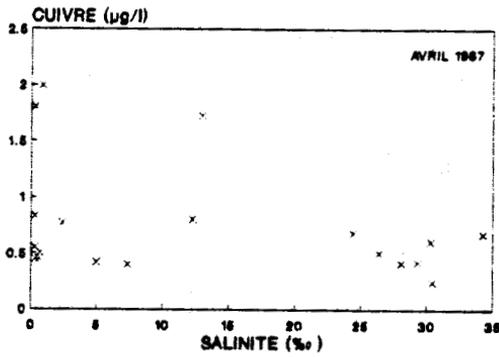
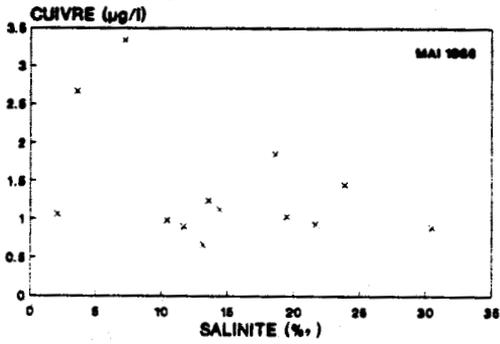


Figure 11,22: Evolution des teneurs en cuivre dissous en fonction de la salinité

(MARTIN et al, 1976). Il a ainsi été montré que l'adsorption et la désorption des métaux traces dépendent notamment de la nature et de la concentration en matériel particulaire (LION et al, 1982; BOURG, 1983, 1987, 1988). De plus, la nature de la matière en suspension (MeS) change au sein même de l'estuaire. Cette dernière est constituée de particules argileuses minérales, de substances humiques particulières, de plancton etc... Ces constituants varient d'une particule à l'autre ce qui contribue à la diversification des phénomènes (adsorption, désorption, floculation etc...) pouvant coexister. (FÖRSTNER et WITTMAN, 1981; STUMM et MORGAN, 1981; MARTIN et WHITFIELD, 1983; SALOMONS et FÖRSTNER, 1988).

a) Le Cadmium

Le comportement du cadmium en milieu estuarien est moins bien connu que celui d'autres métaux comme le zinc ou le manganèse par exemple. Cela peut être lié à la difficulté de l'analyse du cadmium, élément se trouvant souvent à de très faibles teneurs dans la phase dissoute. Les travaux de SHOLKOVITZ (1976, 1978, 1979) et SHOLKOVITZ et COPLAND (1981) montrent que le cadmium est bien moins piégé que le plomb par les particules en raison de son affinité pour les chlorures. DUINKER et NOTLING (1977) ont observé un piègeage important de ce métal dans le Rhin alors que dans d'autres estuaires il est remis en solution (DUINKER et al 1982; BOYLE et al, 1982; EDMOND et al 1985; VALENTA et al, 1987; SALOMONS et KERDIJK, 1986). La concentration maximale observée ainsi que la localisation de ce maximum varient d'un estuaire à l'autre. COSSA (1987) a observé, dans l'estuaire du Saint Laurent, que le cadmium suit la loi de dilution théorique. SALOMONS (1980) signale que l'adsorption du Cd est défavorisée lorsque la salinité augmente. La désorption du cadmium est facilitée par la formation de chlorocomplexes tels que $CdCl^+$, $CdCl_2...$ qui s'adsorbent beaucoup moins que Cd^{++} (BENJAMIN et LECKIE,

1982). De plus au niveau du front salin, Ca^{++} et Mg^{++} entrent en compétition avec Cd^{++} au niveau des sites d'adsorption (BALISTRERI et MURRAY, 1982; MILLWARD et MOORE, 1982; BOURG, 1983). ELBAZ-POULICHET et al (1987) et ELBAZ-POULICHET (1988) ont montré que la remise en suspension peut être primordiale dans la remobilisation du cadmium en milieu estuarien (estuaires étudiés: delta du Rhône, delta du Huanghe, estuaires de la Gironde, de la Loire et de Changjiang). Dans l'estuaire de la Seine, NGANOU-KOUTOUZI (1987) a constaté une augmentation du cadmium dissous avec la salinité, phénomène expliqué par un relargage des particules en suspension facilité par la formation de chlorocomplexes.

Dans le tableau (II,2) nous donnons les concentrations, en cadmium dissous relevées lors de nos campagnes dans la Seine, en regard de valeurs concernant d'autres fleuves et estuaires. La contamination de la Seine et de son estuaire est assez importante.

La répartition du cadmium en ses différentes formes solubles, en fonction de la salinité est reportée dans la figure (II,23). Dans le fleuve, le cadmium est principalement sous forme de Cd^{++} et de CdCl^+ . Dans la partie aval de l'estuaire et dans la baie, il est essentiellement sous forme de chlorocomplexes stables, CdCl^+ et CdCl_2 , ce qui est en parfait accord avec les travaux de BATLEY et FLORENCE (1976), de MANTOURA et al (1978) et de VALENTA et al (1987).

Le comportement du cadmium en solution est donc essentiellement gouverné par les ions chlorures.

b) Le Plomb

Le plomb ne possède pas un caractère conservatif dans la Seine et son estuaire (Figure II,21). Sa fixation sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse est connue (BOYLE et al, 1977; SHOLKOVITZ et al, 1978; EATON,

SITES	Cd ng/l	Pb ng/l	Cu ug/l
Atlamaha (U.S.A)	6	41	0,6
Blaskstone (U.S.A)	-	-	6,35
Brazos (U.S.A)	-	23	1-1,2
Hudson (U.S.A)	225	-	2,5
Mississippi (U.S.A)	13	100	1,84
Ogechee (U.S.A)	9	21-62	0,3
Pawtuxet (U.S.A)	-	-	4,65
Saint Marys (U.S.A)	15	370-515	0,1
Satilla (U.S.A)	7	145	0,3
Savannah (U.S.A)	9	21-83	0,5
Susquehanna (U.S.A)	210	460	1,40
Frazer (Canada)	18	95	0,9
St Laurent (Canada)	110	-	2,5
Amazon (Brésil)	4	-	1,6
Changjiang (Chine)	3	56	1,3-2,2
Huanghe (Chine)	4	38	0,6-0,9
Bang Pakon (Thaïlande)	9	62	1,3
Yarra (Australie)	330	6400	4,2
Conway (G.B)	450	5000	1,9
Ebre (Espagne)	120	90	0,5
Elbe (R.F.A)	27-230	65-417	2,3-6,8
Elbe (R.F.A)	18-75	60-146	1,1-2,97
Göta (Suède)	9-25	83-185	1,3-1,6
Rhin (Pays Bas)	500-700	700-800	1,5-6,5
Rhin (R.F.A)	450	-	UNESCO (1987)
Weser (R.F.A)	26-82	80-263	1,290-2,910
Weser (R.F.A)	62-230	109-960	1,50-3,09
Weser (R.F.A)	125-452	90-135	1,12-2,80
Weser (R.F.A)	54	171	-
Dordogne (France)	<25	95	-
Garonne (France)	60	150	-
Rhône (France)	50	90	-
			WINDOM et al (1985)
			MILLS et QUINN (1984)
			KEENEY-KENNICUT et PRESLEY (1986)
			KLINKHAMMER ET BENDER (1983)
			TREFRY et PRESLER (1976)
			WINDOM et al (1985)
			MILLS et QUINN (1984)
			WINDOM et al (1985)
			WINDOM et al (1985)
			WINDOM et al (1985)
			FIGARA et DUFFIE (1980)
			FLETCHER et al (1983)
			YEATS et BEWERS (1982)
			BOYLE et al (1982)
			ELBAZ-POULICHET (1988)
			ELBAZ-POULICHET (1988)
			UNESCO (1987)
			AHRLAND (1975)
			UNESCO (1987)
			DORTEN (1986)
			MART et NURNBERG (1986)
			MART et NURNBERG (1986)
			DANIELSSON et al (1983)
			DUINKER et KRAMER (1977)
			UNESCO (1987)
			NURNBERG et al (1976)
			NURNBERG et al (1976)
			MART et NURNBERG (1986)
			MART et NURNBERG (1986)
			ELBAZ-POULICHET (1988)
			ELBAZ-POULICHET (1988)

Tableau 11,2: Concentration du cadmium, du plomb et du cuivre dissous dans quelques fleuves mondiaux

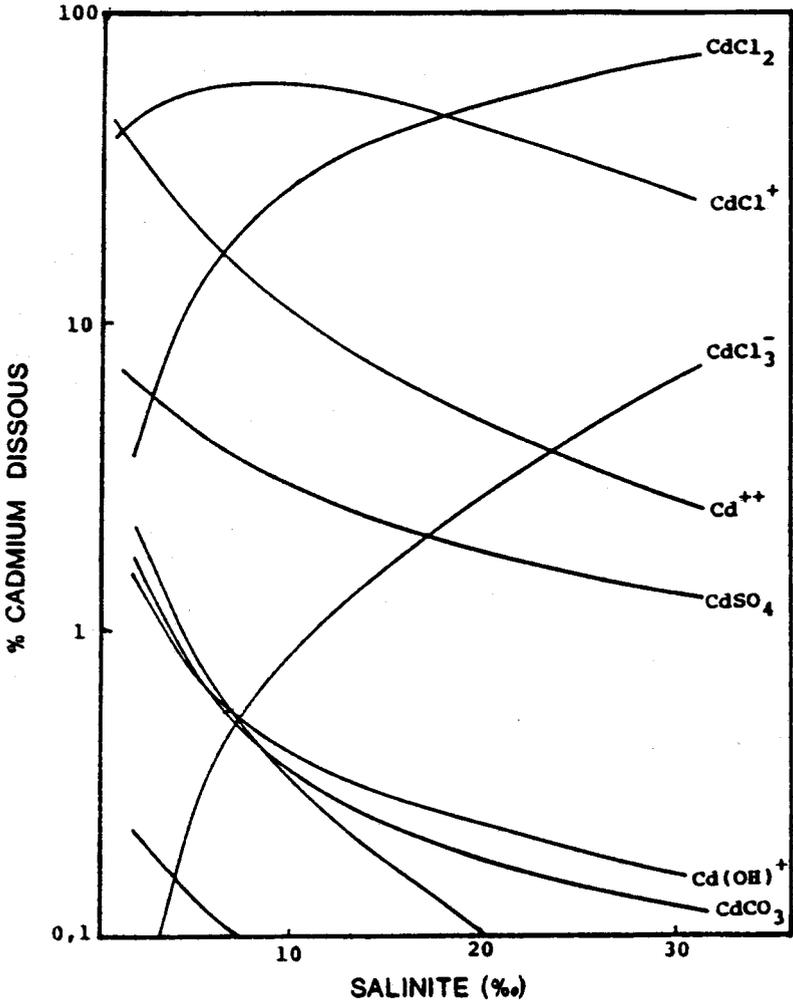


Figure II,23: Répartition du cadmium dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

1979; MAYER, 1982; MAYER et al, 1984). Les processus de fixation par la MeS influent fortement sur la distribution du plomb. C'est le cas dans les estuaires de GOTA (DANIELSSON et al, 1983), de la Savannah (WINDOM et al, 1985), du Mississipi (TREFRY et al, 1986) et de Bang Pakong (WINDOM et al, 1988). Plus de 85% du plomb est associé aux suspensions dans l'estuaire d'Adige, et plus de 99% dans certains estuaires européens (VALENTA et al, 1987). Pour KEENEY-KENNICUT et PRESLEY (1986), le caractère non conservatif et le maximum de concentration, observés dans l'estuaire de Brazos, sont dûs à une remise en solution à partir de sédiments fraîchement déposés lors de la dégradation de la matière organique et/ou lors de la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Le plomb possède parfois un caractère conservatif. C'est le cas dans le Rhin (DUINKER et NOLTING, 1977) et dans l'estuaire d'Ogeechee (WINDOM et al, 1985). ELBAZ-POULICHET (1988) a montré que le comportement du plomb est très différent dans les quatre estuaires étudiés: conservatif dans le Huangue et non conservatif dans la Loire, le Changjiang et la Gironde. Pour expliquer cette non conservativité dans ce dernier estuaire, l'auteur a fait intervenir des processus d'adsorption dans la zone de marée dynamique et des processus de remise en solution dans la zone de turbidité maximum.

Ces processus d'adsorption et de remise en solution expliquent bien le comportement du plomb en solution dans l'estuaire de la Seine. En effet, lors de la campagne du mois de mai 1988, (Figure II,21) l'absence de bouchon vaseux est responsable de la faible variation des teneurs en plomb dissous en fonction de la salinité. Par contre, lors des deux autres campagnes les fortes turbidités rencontrées ont entraîné des fortes fluctuations dans les concentrations en plomb.

La répartition du plomb en solution est donnée dans la figure (II,24).

En général, la spéciation du plomb diffère d'un auteur

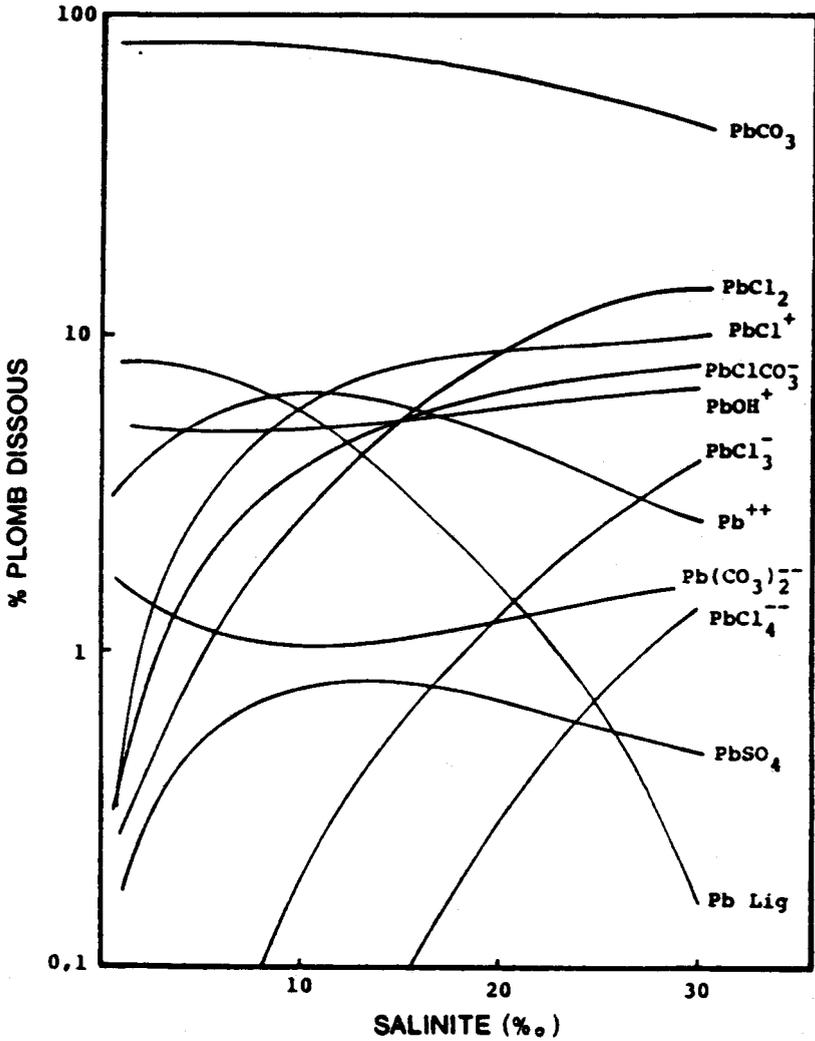


Figure II,24: Répartition du plomb dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité.

à l'autre en raison essentiellement du choix des complexes et des constantes globales de stabilité. (ZIRINO et YAMAMOTO, 1972; DYRSSEN et WEDBORG, 1975; FLORENCE et BATLEY, 1976; WHITFIELD et TURNER, 1979). Toutefois, la plupart des auteurs est en accord avec nos résultats, c'est à dire avec la prédominance du plomb sous forme de carbonates. L'effet de la matière organique n'est pas exclu dans les eaux de rivière (MUSANI et al 1980; RASPOR et al 1984).

Dans les eaux de la Seine, le plomb est essentiellement, en solution, sous forme de complexes carbonatés. Sa répartition est donc très sensible aux modifications de pH.

c) Le Cuivre

Le cuivre est un des métaux traces le plus étudié tant en eaux douces qu'en eaux salées, en raison certainement, de teneurs en général accessibles par les techniques classiques d'analyse de traces mais également en raison de son affinité particulière pour la matière organique naturelle. En effet, pour la plupart des auteurs, cette dernière est responsable du comportement du cuivre dans les eaux naturelles (MANTOURA et al, 1978; ANDERSON ET MOREL, 1978; SUNDA et HANSON, 1979; KRAMER et DUINKER, 1984; BUFFLE, 1984; Mc KNIGHT et al, 1983; VAN DER BERG et al 1987; HANSON et al, 1988; CABANISS et SHUMAN, 1988 a, 1988 b). Cependant quelques travaux donnent moins d'importance au rôle joué par la matière organique (BEWERS et YEATS, 1978; DUINKER et al, 1980; BOYLE et al, 1982; EDMOND et al, 1985) et le cuivre posséderait un caractère conservatif dans le milieu estuarien. Par contre DUINKER et NOLTING (1977) et DUINKER et al (1982) ont mis en évidence la non conservativité de cet élément dans les estuaires du Rhin et de l'Elbe, le cuivre étant éliminé de la solution à des degrés divers pouvant aller jusqu'à 50% dans les faibles salinités. A l'inverse, la remise en solution

du cuivre particulaire a été proposée par plusieurs auteurs (MORRIS et al, 1978; DUINKER et al, 1982; KEENEY-KENNICUTT et PRESLEY, 1986) sans exclure des processus d'adsorption, de dissolution et de dégradation de la matière organique. ACKROYD et al (1986) et MORRIS et al (1986) ont observé, dans l'estuaire de Tamar, qu'aux faibles salinités (< 1‰), le cuivre est éliminé de la solution par précipitation ou par adsorption sur les particules en suspension, alors qu'en aval le cuivre dissous présente un maximum attribué à une remise en solution à partir des sédiments. Un tel maximum a également été signalé dans les estuaires de Savannah et de Ogeechee par WINDOM et al (1983) en raison d'un relargage de cuivre à partir des particules en suspension et des sédiments fraîchement déposés.

Ces processus d'adsorption et de remise en solution mettent en jeu, dans le cas du cuivre tout au moins, le matériel organique dissous ou particulaire. C'est à notre avis ce type de complexant qui régit le comportement du cuivre dans les milieux naturels. L'étude de la capacité complexante des eaux de l'estuaire de la Seine (FISCHER et al, 1984; NGANOU-KOUTOUZI, 1987) ne laisse planer aucun doute à ce sujet.

L'étude de la matière organique responsable de la complexation du cuivre (nature, concentration, extraction, capacité complexante etc...) s'est très développée ces dernières années. (SHOLKOVITZ et CAPLAND, 1981; MILLS et al, 1982; HANSON et QUINN, 1983; KRAMER et DUINKER, 1984; KRAMER, 1985; OSTERROHT et al, 1985; VAN DEN BERG et al, 1986, 1987; MILLS et al, 1987, 1989; HANSON et al, 1988; CABANISS et SHUMAN, 1988 a, 1988 b; VAN DEN BERG, 1983, 1989).

Le choix de la technique permettant de déterminer la concentration du matériel organique dissous et la constante de stabilité des complexes obtenus est délicat, il peut même expliquer les différences observées dans les

résultats bibliographiques traitant de la spéciation du cuivre. Certains auteurs, comme MILLERO (1981) et SIBLERG et MORGAN (1975), ne tiennent pas compte du rôle de la matière organique. Pour le premier auteur, le carbonate de cuivre est l'espèce prédominante dans l'eau de mer, alors que pour les seconds, 95,5% du cuivre est sous forme de complexe CuCl^+ . Les formes Cu(OH)^+ et Cu(OH)_2 deviennent les formes majoritaires pour MANTOURA et al (1978) et pour ZIRINO et YAMAMOTO (1972). Seulement 10% du cuivre serait, dans l'eau de mer, complexé par la matière organique, contre 90% pour les eaux douces (MANTOURA et al, 1978). ZUEHLKE et KESTER (1983) ont également tenu compte du complexe cuivre matière organique: 40% du cuivre est engagé dans un complexe organique et 56% se trouve sous forme de carbonate pour les eaux de mer.

La technique analytique que nous avons utilisée pour le dosage du cuivre, la redissolution anodique en l'occurrence, met bien en évidence la complexation du cuivre par la matière organique dissoute (NGANOU-KOUTOUZI, 1987). Nous avons aussi été amenés à nous intéresser à la capacité complexante des eaux naturelles.

La technique de détermination de la capacité complexante que nous avons utilisée pour notre étude est déduite de celle proposée par PLAVIC et al (1982). Elle est décrite en détail par NGANOU-KOUTOUZI (1987). Le cuivre donne avec la matière organique dissoute (Lig) un complexe stable selon:



(les charges sont omises volontairement)

L'étude d'un tel équilibre conduit à:

$$\frac{(\text{Cu})}{(\text{Cu})_T - (\text{Cu})} = \frac{(\text{Cu})}{(\text{Lig})_T} + \frac{1}{K(\text{Lig})_T}$$

avec:

(Cu) : concentration du cuivre "libre"

$(Cu)_T$: concentration du cuivre total (cuivre libre + cuivre ajouté)

$(Lig)_T$: concentration totale cherchée en matière organique dissoute

K : constante apparente de stabilité du complexe CuLig

La concentration totale de la matière organique dissoute, responsable de la complexation du cuivre $(Lig)_T$, ainsi que la constante apparente de stabilité K peuvent être obtenues à partir de l'étude de la fonction:

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

La détermination de ces deux grandeurs est indispensable pour le calcul de la répartition du cuivre en ses différentes formes solubles. Cette étude a été réalisée pour la campagne du mois de mai 1986 (Tableau II,3).

La figure (II,25) donne la répartition du cuivre entre ses différentes formes solubles dans l'estuaire de la Seine. En général plus de 90% du cuivre dissous est complexé par la matière organique, résultat en parfait accord avec les travaux les plus récents (KRAMER 1985; DOUGLAS et al, 1986; VAN DEN BERG, 1987; HANSON et al 1988; MILLS et al, 1987,1989).

Dans la Seine et son estuaire, le comportement du cuivre dissous est majoritairement gouverné par le matériel organique en solution ou adsorbé sur les particules en suspension.

3) Le Zinc et le Manganèse dissous

Le zinc et le manganèse ont des comportements similaires dans l'estuaire de la Seine. Ils se distinguent nettement des autres métaux lourds étudiés (Cd, Pb et Cu)

Bouée 22	K	PC	CL	R
10h55	1,31E7	7,59	7,59E-7	0,9077
11h07	3,09E7	14,46	4,68E-7	0,9251
13h15	1,136E7	8,29	7,29E-7	0,9289
14h28	1,15E7	5,52	4,78E-7	0,8977
14h30	(2,57 ± 0,7)E7	14,33	5,57.10 ⁻⁷	0,9613
14h56	(16,64 ± 0,3)E7	9,29	5,63.10 ⁻⁷	0,9678
15h16	2,097E7	9,71	4,63E-7	0,977

Tableau II,3: Concentration en ligand (CL) et constantes de stabilité (K) du complexe du cuivre avec la matière organique pour les différents points de prélèvement.

PC: Capacité complexante = K(CL)

R : Coefficient de corrélation de l'équation $\frac{(Cu)}{(Cu)_T - (Cu)} = f(Cu)$

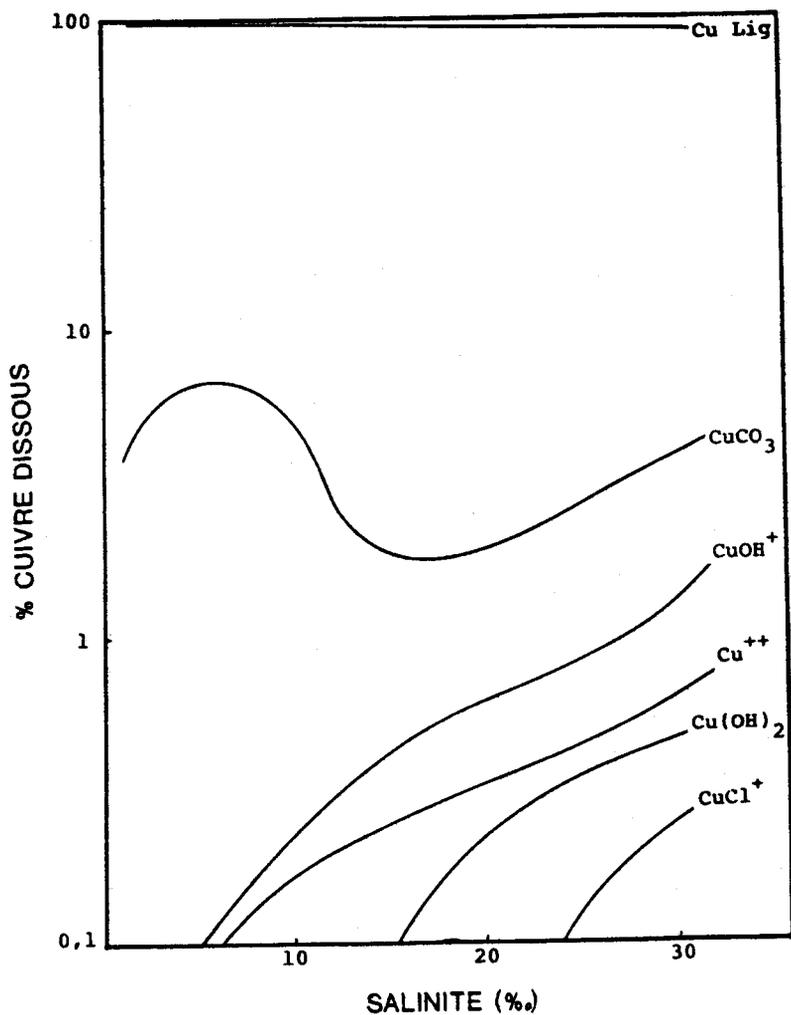


Figure 11,25: Répartition du cuivre dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

et possèdent un caractère non conservatif marqué, observé lors de la plupart des campagnes effectuées sur le site.

Ce type de comportement est observé dans la majorité des estuaires mondiaux. Il est lié aux propriétés chimiques propres à ces éléments, propriétés très liées aux processus géochimiques existant dans les zones de mélange eaux douces - eaux salées. Il existe cependant quelques exceptions dans ces comportements. Ainsi le zinc et le manganèse sont donnés comme éléments conservatifs dans le fleuve Beaulieu et son estuaire (HOLLIDAY et LISS, 1976; MOORE et al, 1979). Pour les très faibles salinités, une déviation positive à la droite de dilution théorique est observée pour le manganèse et le zinc par HOLLIDAY et LISS (1976). Les auteurs suggèrent l'existence d'un léger relargage mais estiment que le zinc et le manganèse sont globalement conservatifs dans le site étudié.

En général le manganèse et le zinc sont réputés non conservatifs. Les raisons en sont multiples. Elles mettent en jeu dans le milieu estuarien des mécanismes du type:

- adsorption - désorption
- effets dus à la force ionique (salinité)
- oxydation - réduction (précipitation - dissolution)
- floculation - coagulation de particules colloïdales
- processus hydrosédimentaires
- diffusion des eaux interstitielles
- ...etc

Des processus d'élimination et d'introduction de manganèse dans la colonne d'eau ont été décrits. KEENEY-KENNICUTT et PRESLEY (1986) ont montré que dans l'estuaire de Brazos, la distribution du manganèse ne suit pas la droite de dilution théorique, mais présente un maximum au voisinage de 3 à 10‰ en chlorinité. Ce maximum est dû à des mécanismes de désorption et de dissolution. Ce même phénomène a été observé dans les estuaires du Rhin

et de l'Escaut (DUINKER et al, 1979; WOLLAST et al, 1979; DUINKER, 1980; DUINKER et al, 1982) pour une salinité comprise entre 4 et 14‰. Les auteurs en attribuent la responsabilité aux variations de force ionique, au pH, aux concentrations en oxygène et en carbonate. DUINKER et al (1979) proposent deux explications:

- dans les eaux réductrices, $MnCO_3$, forme prédominante du manganèse particulaire est en équilibre avec Mn^{2+} dissous. Tant que les conditions réductrices sont conservées, le mélange des eaux douces et salées conduit à la dissolution de $MnCO_3$ jusqu'à saturation en Mn^{2+} , (estuaire de l'Escaut)

- dans les eaux de l'estuaire du Rhin, où la quantité de manganèse particulaire est trop faible pour rendre compte de l'augmentation du manganèse dissous, les particules marines, plus riches en manganèse, remontent dans l'estuaire où elles rencontrent des conditions plus réductrices et se dissolvent.

Ce type de comportement a été également signalé dans l'estuaire de Newport ($4 < S < 14\%$) (EVANS et al, 1977), dans l'estuaire de l'Hudson (KLINKHAMMER et BENDER, 1981) et dans l'estuaire de Changjiang (EDMOND et al, 1985; ELBAZ-POULICHET, 1988). Dans ce dernier, les auteurs observent une augmentation de la concentration en manganèse jusqu'à la salinité de 12‰, puis une tendance à la conservativité au delà. MORRIS et BALE (1979), KNOX et al (1981), MORRIS et al (1982 a, 1982 b) et ACKROYD et al (1986) font état de la non conservativité du manganèse dans l'estuaire de la Tamar: un minimum de concentration dans les faibles salinités, en raison d'une adsorption rapide sur les particules, et un maximum dans l'estuaire ($3 < S < 15\%$) maximum expliqué par une désorption des sédiments remis en suspension par effet de marnage.

Une libération à partir des eaux interstitielles, très riches en manganèse (5 à 10 mg/l), a également été proposée pour interpréter le comportement non conservatif

non seulement de cet élément mais également de celui du zinc (CALVERT et PRICE, 1972; DUCHART et al, 1978; ELDEFIELD et HEPWORTH, 1975; BEWERS et YEATS, 1978; YEATS et al, 1979; ALLER, 1980, SUNDBY et al, 1981).

Le phénomène de migration du manganèse à travers la couche de surface du sédiment, par diffusion, est mis en évidence par YEATS et al (1979) dans les eaux de l'estuaire du Saint Laurent. Ces auteurs observent en effet, de fortes concentration en manganèse dissous très près de la surface du sédiment. Lors de la migration vers l'interface, le manganèse traverse la couche de surface et vient enrichir la colonne d'eau, contribuant ainsi au maximum de concentration observé. Cette hypothèse est reprise et complétée par SUNDBY et al (1981) qui suggèrent que le maximum, plus important près de l'interface eau-sédiment, serait contrôlé non par un simple phénomène de diffusion mais par le mélange direct des eaux de surface et des eaux interstitielles. CAMPBELL et al (1988) partagent cette hypothèse pour expliquer le maximum de zinc dissous relevé entre les salinités 15 et 25 ‰, dans l'estuaire de Mercey.

Dans l'estuaire de la Seine, MARIN (1988) a étudié le comportement du manganèse dissous lors de différentes conditions hydrologiques, météorologiques et hydrosédimentaires. L'auteur a constaté la présence de manganèse toujours en excès dans l'estuaire et un comportement non conservatif. L'excès proviendrait essentiellement des eaux interstitielles et des particules en suspension. Le comportement non conservatif du zinc et du manganèse a été observé également dans l'estuaire de la Loire (EL SAYED, 1988).

Nos résultats, concernant l'évolution dans l'estuaire de la Seine, des concentrations en manganèse et en zinc dissous en fonction de la salinité sont représentés dans les figures (II,26) et (II,27). Des maximums en zinc et en manganèse sont observés pour les campagnes du 16 mai

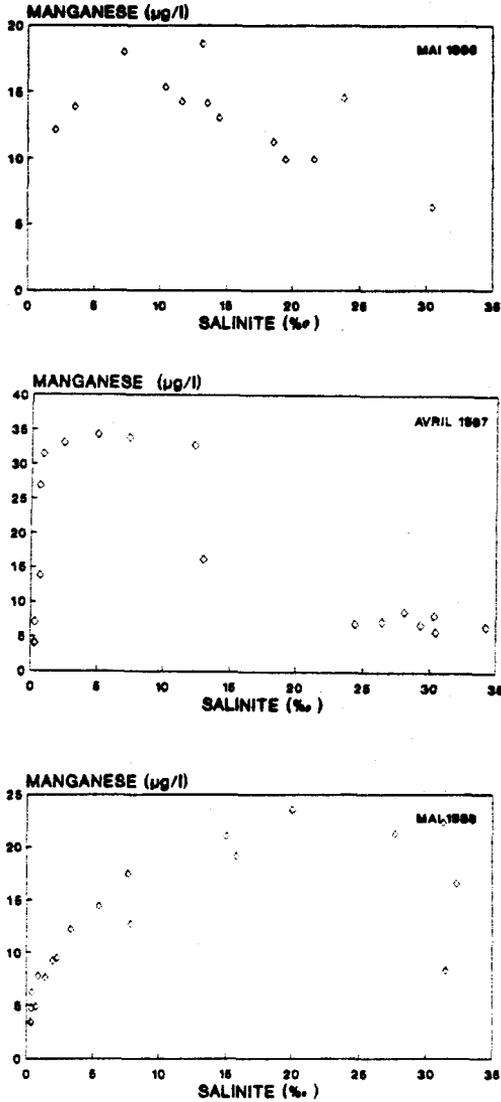


Figure II, 26: Evolution des teneurs en manganèse dissous en fonction de la salinité

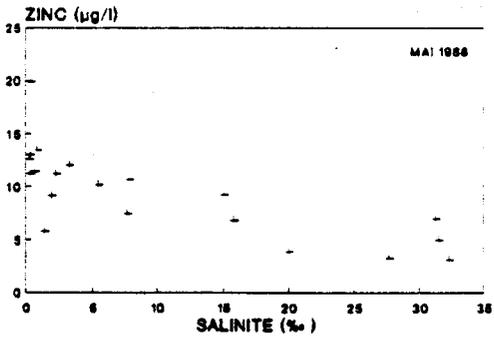
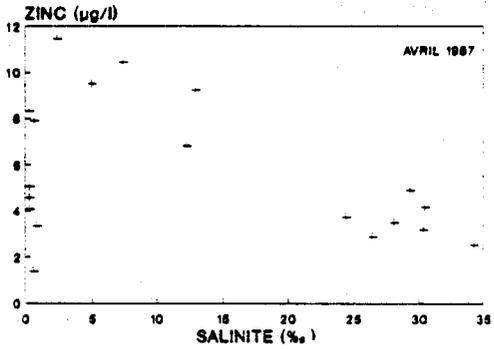
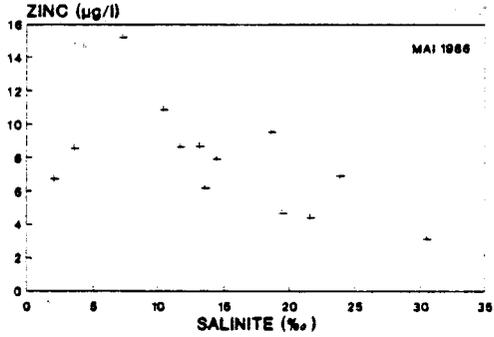


Figure II,27: Evolution des teneurs en zinc dissous en fonction de la salinité

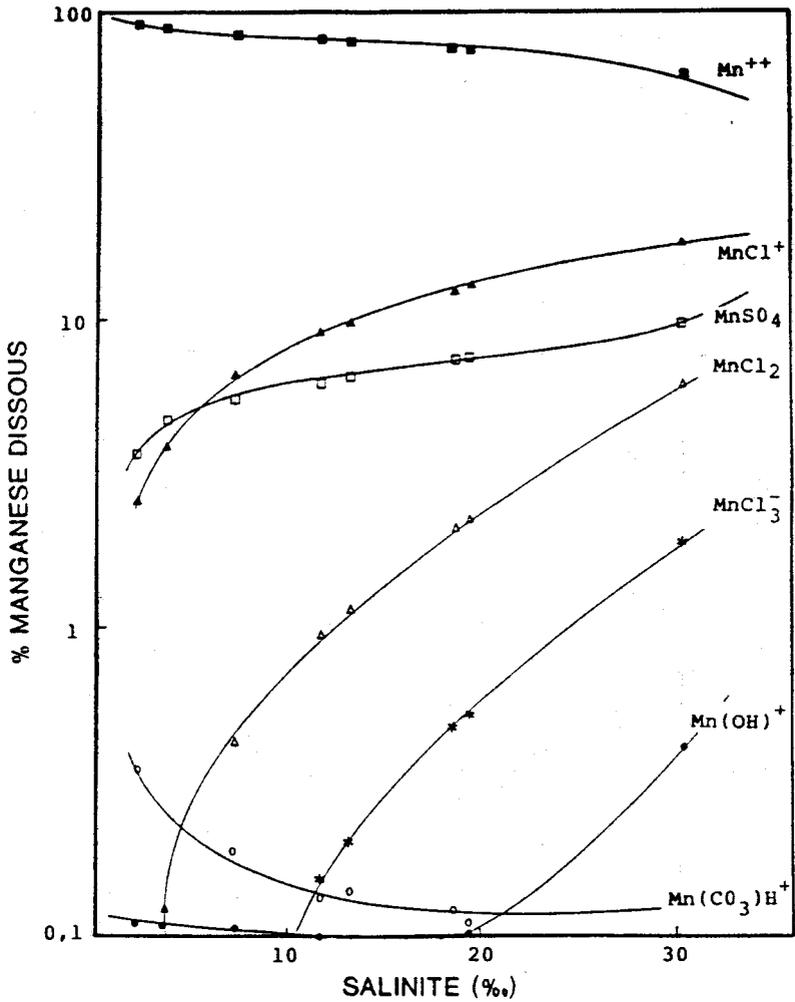


Figure 11,28: Répartition du manganèse dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

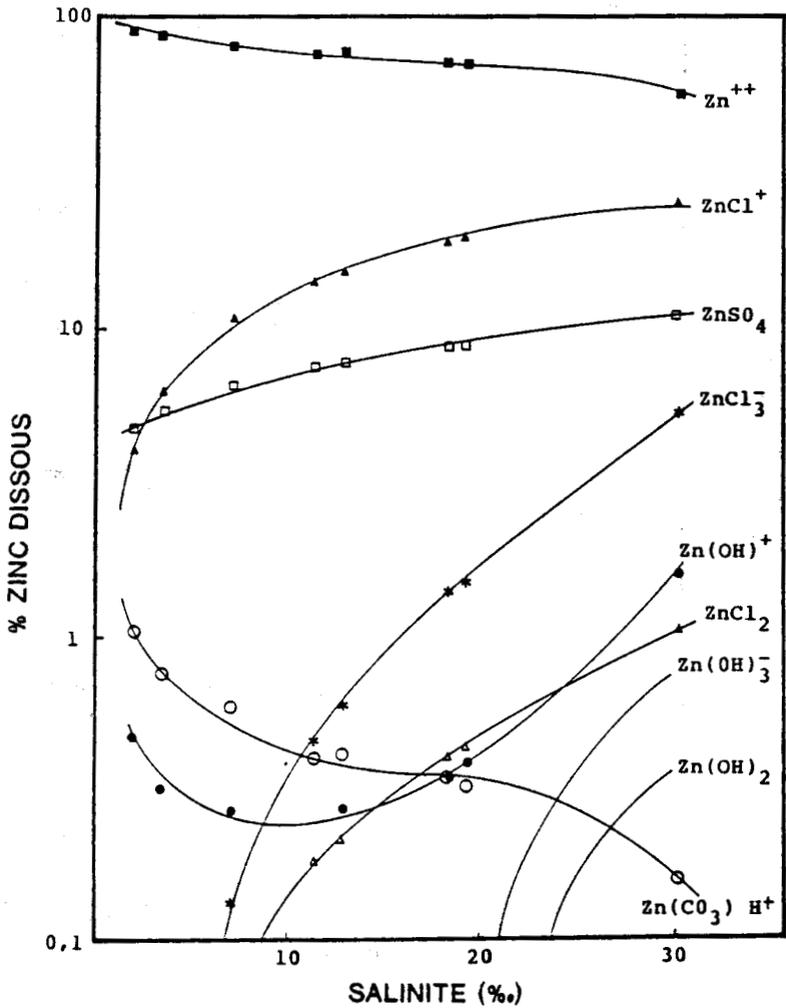


Figure II, 29: Répartition du zinc dissous en ses différentes formes solubles en fonction de la salinité

1986 et des 13 et 14 avril 1987 pour des salinités comprises entre 0 et 10‰. Pour la campagne des 23 et 24 mai 1988 les courbes ont une allure différente. La présence de maximums est moins nette surtout pour le zinc; ceci peut être dû à l'absence d'un bouchon vaseux bien localisé et à une faible turbidité.

Une étude plus détaillée des processus pouvant rendre compte du comportement du zinc et du manganèse dans l'estuaire de la Seine est donnée dans le dernier chapitre. Nous nous bornons ici aux commentaires concernant la répartition du zinc et du manganèse dans la phase dissoute. Ces répartitions sont données dans les figures (II,28) et (II,29). Les spéciations de Zn et Mn sont très semblables. Contrairement aux autres métaux lourds étudiés (Cd, Pb et Cu), les espèces prédominantes sont ici les ions métalliques hydratés Mn^{++} et Zn^{++} . Dans les eaux marines plus de 50% du métal se trouve sous forme d'ions "libres". Ces répartitions sont en très bon accord avec les travaux de MANTOURA et al (1978), de TURNER et al (1981) et de CARPENTER (1983).

Les comportements du zinc et du manganèse, très voisins, sont essentiellement contrôlés par les variations de salinité et comme nous le verrons plus loin, par les échanges existant aux interfaces eaux-particules.

CHAPITRE III

LES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION

Les particules en suspension jouent un rôle très important dans le transport et le stockage des métaux dans les milieux aqueux (TUREKIAN et al, 1967; WHITFIELD et TURNER, 1979; LI, 1981; SIGG et al, 1984; ACKROYD et al, 1986).

Des échanges mettant en jeu les métaux s'effectuent en permanence entre la phase particulaire et la solution. La compréhension des mécanismes, mis en jeu dans de tels échanges, implique l'étude simultanée des différentes formes chimiques métalliques tant en solution qu'en phase particulaire (LEE, 1975; BOURG, 1988). Cette étude est indispensable pour une meilleure connaissance du comportement et du devenir des éléments métalliques.

Le matériel en suspension est un milieu complexe en raison, en grande partie, de son hétérogénéité. Ainsi la matière organique seule ou adsorbée est d'une grande importance dans la fixation des métaux (DAVIS, 1984; LAXEN, 1985; DELFINO et OTTO, 1986; JONES et al, 1986; WANGERSKY, 1986), les hydroxydes et les oxydes de fer et de manganèse sont des pièges connus de certains éléments métalliques (LEE, 1975; SWALLON et al, 1980; MILLWARD et MOORE, 1982; BALLS, 1986), la phase carbonatée est le siège de processus d'échanges mettant en jeu des éléments majeurs comme le calcium et des éléments mineurs (métaux traces) (McBRIDE, 1980; BOUST, 1981; GIBBS, 1986; MARIN, 1988 ... etc...)

Le comportement des métaux dans la phase particulaire sera donc très dépendant de la constitution du matériel en suspension.

A) COMPORTEMENT GENERAL DES METAUX DANS LES PARTICULES EN SUSPENSION DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE

1) Résultats analytiques

Les métaux Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Sr, Mn, Zn, Cr, Zr, Cu, Ni, Sc, V, Co, Pb et Cd ont été analysés dans les particules en suspension retenues sur membrane de porosité 0,45µm.

Toutes les teneurs ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma) à l'exception de celles relatives au cadmium et au plomb, métaux qui ont été dosés par absorption atomique sans flamme.

Les résultats analytiques, concernant toutes les campagnes réalisées, sont donnés dans les tableaux 5 à 8 en annexe expérimentale. Les teneurs en matière en suspension et les salinités des eaux, contenant les particules en suspension, figurent également dans ces tableaux.

Les teneurs des éléments majeurs dans les particules varient de 3,9 à 16,2% pour le calcium, de 1 à 6,5% pour l'aluminium, de 1 à 4,5% pour le fer et de 0,35 à 2,5% pour le magnésium. Ces valeurs, comparées aux moyennes mondiales relatives aux métaux majeurs contenus dans les particules en suspension d'origine fluviale, tableau III,1 (valeurs données par MARTIN et MEYBECK (1979): 9,40% Al; 2,15% Ca; 5,50% Fe et 1,18% Mg), révèlent bien la nature calcaire des particules de la Seine.

En général, lors des différentes campagnes programmées sur la Seine et son estuaire, les teneurs en métaux traces particulières (Cd, Pb, Cu et Zn) décroissent d'amont en aval (Figure III,1 à 4), ce qui traduit bien une influence fluviale. Ces métaux traces ont essentiellement une origine anthropique. AVOINE et al (1986) ont montré que l'incidence des apports anthropiques sur la Seine est de l'ordre de 95% pour le mercure, le cuivre, le cadmium et le zinc,

Teneurs en ug/g dans les particules

ELEMENT	Teneurs en ug/g dans les particules	
	Fluviales	Océaniques
* Aluminium	94000	95000
Antimoine	2,5	0,8
Argent	0,07	0,1
Arsenic	5	13
Baryum	600	1,500
* Bore	70	220
Brome	5	100
* Cadmium	(1)	0,23
* Calcium	21500	10000
Cérium	95	100
Césium	6	5
* Chrome	100	100
* Cobalt	20	55
* Cuivre	100	200
Erbium	(3)	2,7
Europium	1,5	1,5
* Fer	48000	60000
Galium	25	20
Gadolinium	(5)	7,8
Hafnium	6	4,5
Holium	(1)	1
Lanthane	45	45
Lithium	25	45
Lutétiun	0,5	0,5
* Magnésium	11800	18000
* Manganèse	1,050	6,000
Molybdène	3	8
Or	0,05	0,003
Néodyme	35	40
* Nickel	90	200
Phosphore	1,150	1,400
* Plomb	100	200
Praséodyme	(8)	9
Rubidium	100	110
Samarium	7	7,0
* Scandium	18	20
Silicium	285000	283000
* Strontium	150	250
Tantale	1,25	1,0
Terbium	1,0	1,0
Thorium	14	10
Thulium	(0,4)	0,4
* Titane	5,600	5,700
Uranium	3	2,0
* Vanadium	170	150
Ytterbium	3,5	3
Yttrium	30	32
* Zinc	250	120

* Métaux analysés lors des différentes campagnes

Tableau III,1: Teneurs moyennes des concentrations particulières (ug/g)
fluviales et marines d'après MARTIN et MEYBECK (1979)

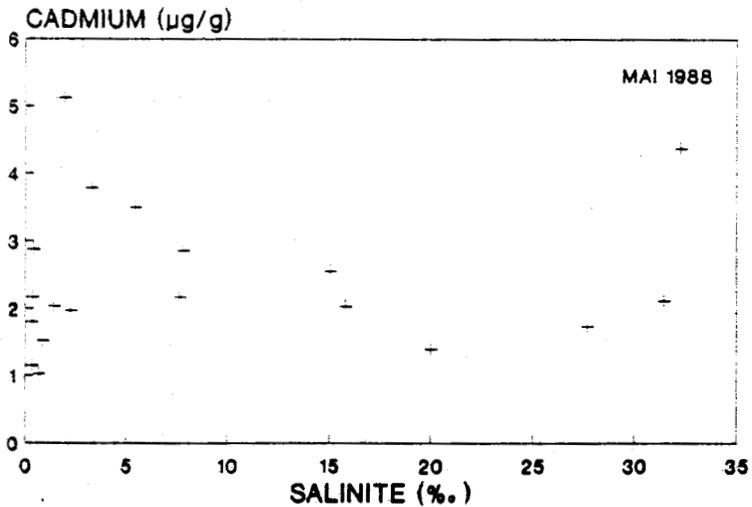
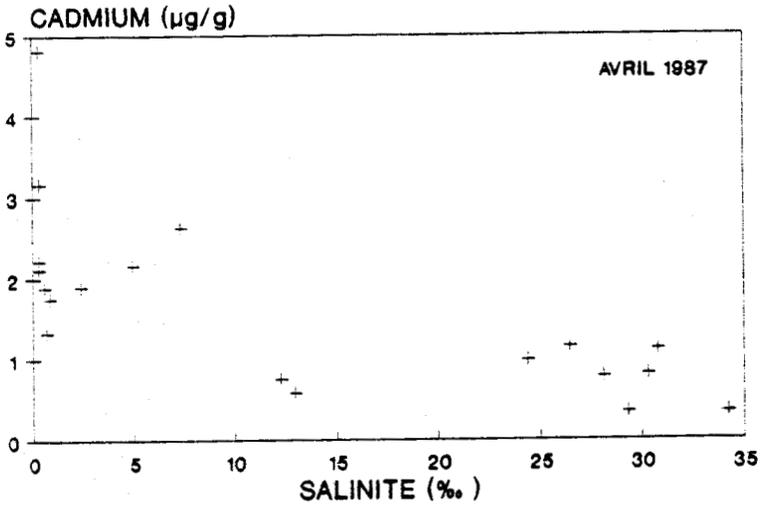


Figure III,1: Evolution des teneurs en cadmium particulaire en fonction de la salinité.

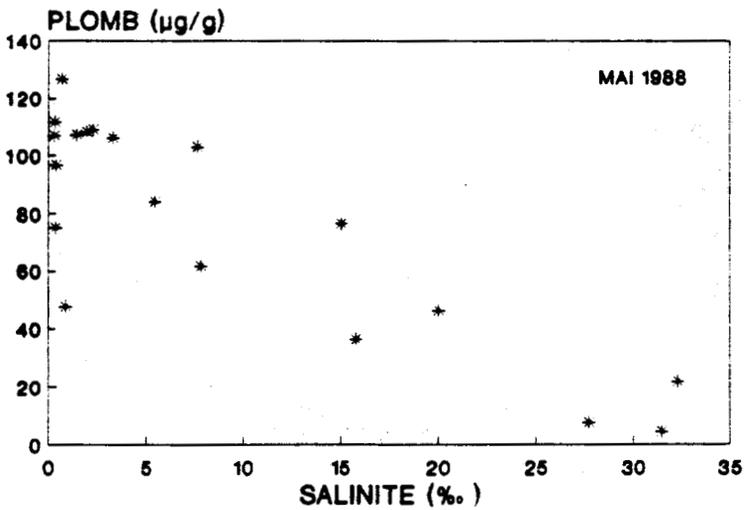
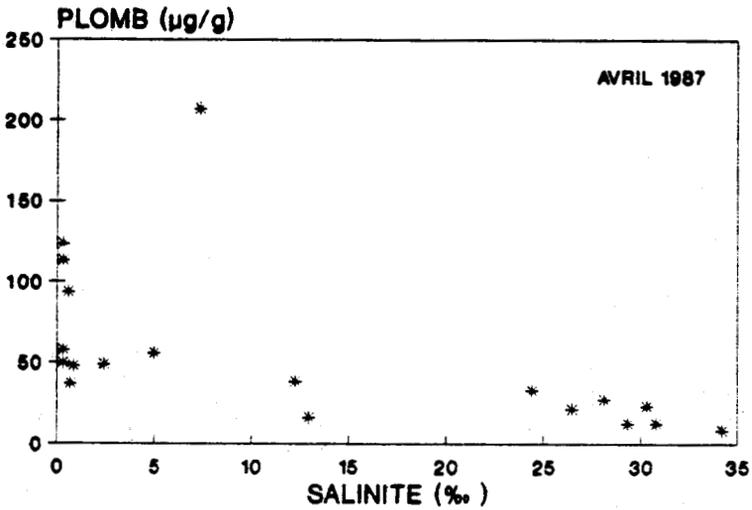


Figure III,2: Evolution des teneurs en plomb particulaire en fonction de la salinité

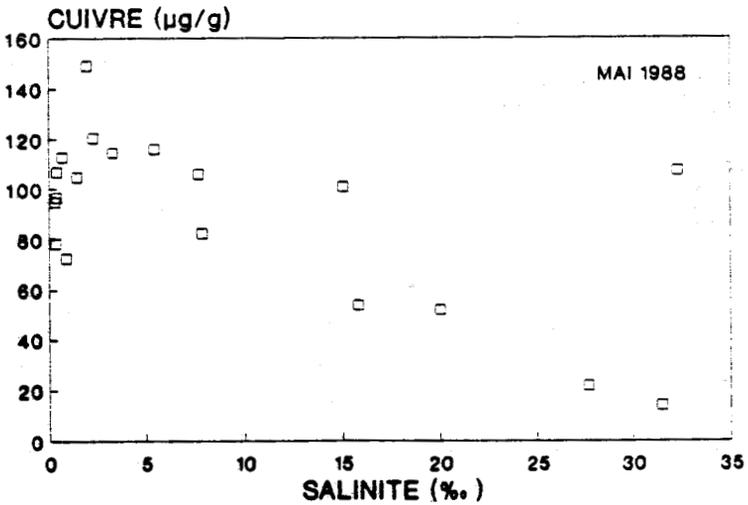
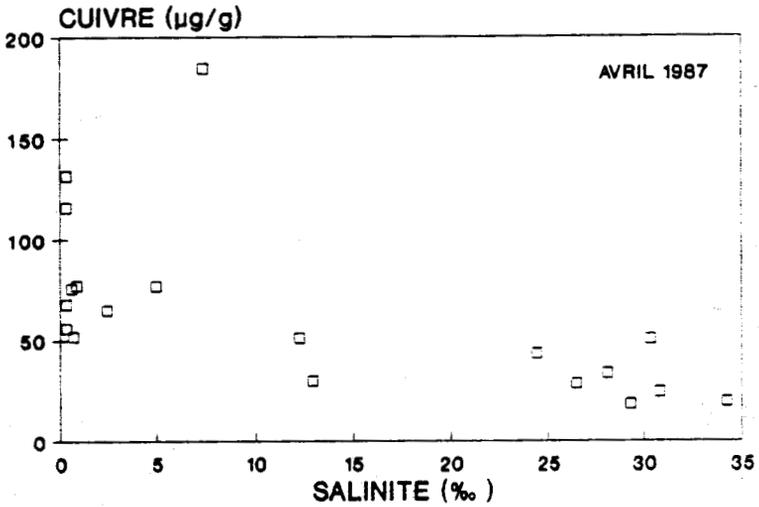


Figure III,3: Evolution des teneurs en cuivre particulaire en fonction de la salinité

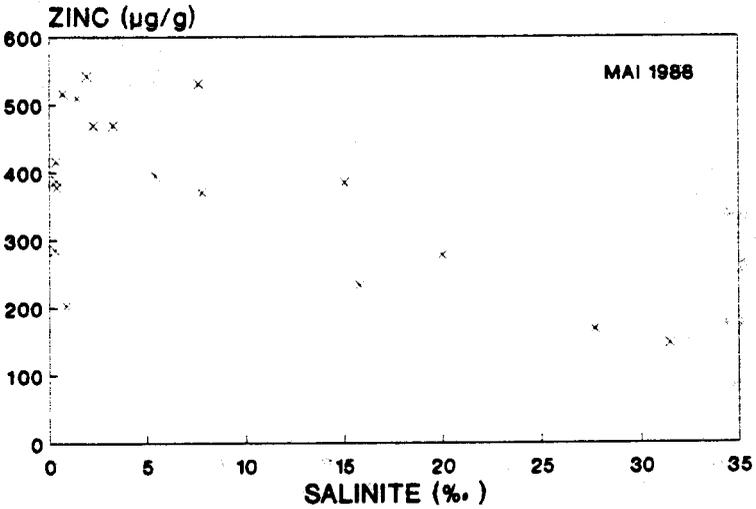
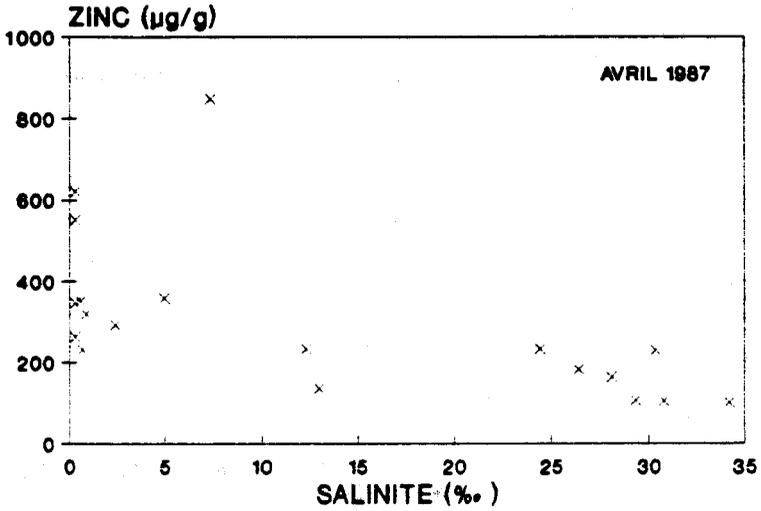


Figure III,4: Evolution des teneurs en zinc particulaire en fonction de la salinité

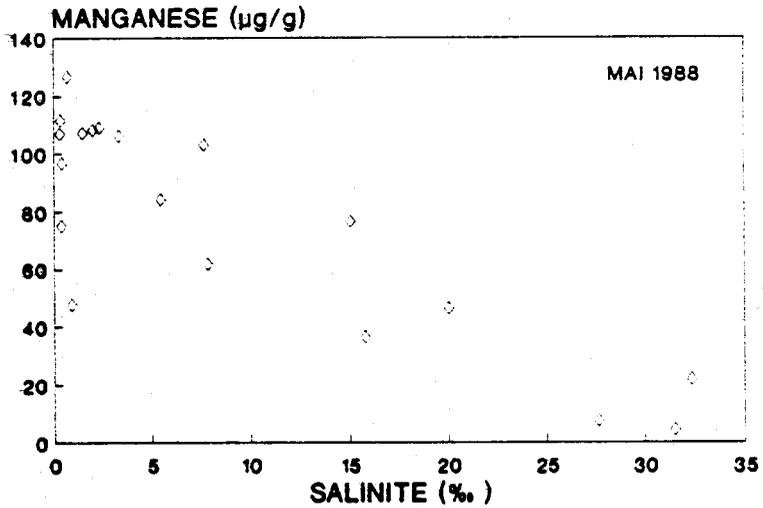
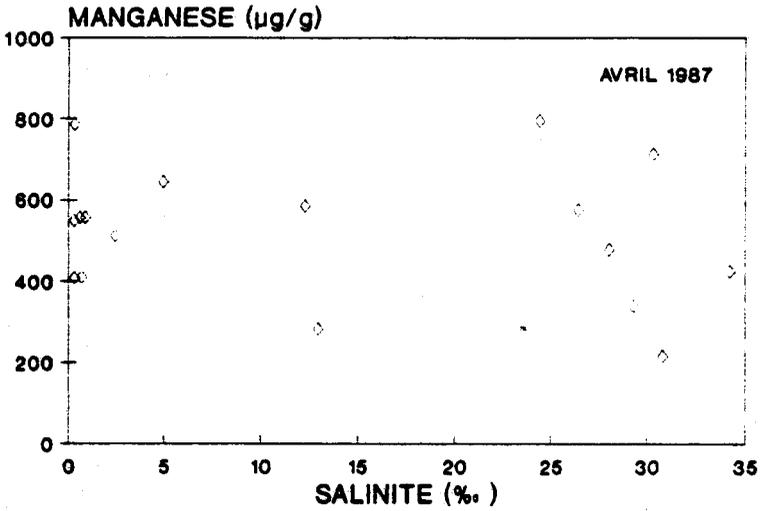


Figure III,5: Evolution des teneurs en manganèse particulaire en fonction de la salinité

de l'ordre de 85% pour le nickel, le plomb et le chrome et de l'ordre de 70% pour le cobalt, le vanadium et le manganèse. Ce dernier dont les teneurs particulières varient de 216 ppm à 1310 ppm (moyenne mondiale: 1050 ppm (MARTIN et MEYBECK, 1979)) semble posséder un comportement propre différent de ceux des autres métaux lourds (Figure III,5). Il n'apparaît pas d'évolution nette d'amont en aval.

Les concentrations en métaux lourds particuliers sont en général plus élevées dans la Seine que dans la plupart des autres fleuves mondiaux: 0,35 à 22,8 ppm pour le cadmium; 3,89 à 208 ppm pour le plomb; 14 à 170 ppm pour le cuivre et 92 à 1448 ppm pour le zinc (moyenne mondiale: 1, 150, 100 et 350 ppm pour le Cd, le Pb, le Cu et le Zn respectivement). Les valeurs observées dans la Seine dépassent souvent la moyenne mondiale, ce qui semblerait révéler une contamination des particules en suspension de la Seine. Mais l'interprétation des résultats analytiques bruts est délicate en raison de la diversité des origines, de la composition et de la granulométrie des particules.

Les méthodes de normalisation par un élément de référence (élément peu réactif et pratiquement insensible aux variations physicochimiques du milieu comme les variations de salinité par exemple) permettent d'aborder plus objectivement le problème d'une contamination éventuelle en s'affranchissant de la granulométrie en particulier. En effet, il existe une relation de proportionnalité entre la teneur en élément normalisateur et la fraction argileuse (aluminosilicates) (BRULAND et al, 1974; GIBBS, 1977; BOUST et al, 1981; FÖRSTNER, 1981; ROBBE, 1984; WINDOM et al, 1984, 1985, 1988).

L'aluminium, le fer et le scandium sont le plus souvent utilisés comme élément de référence (standard) afin de suivre le devenir des métaux particuliers dans les environnements marins et estuariens (DUCE et al, 1976; PRICE et CALVERT, 1973; SHOLKOVITZ et PRICE, 1980; DUINKER

et al, 1977, 1980, 1982, 1985; DUINKER, 1983; WINDOM et al, 1984, GUEGUENIAT, 1986...).

Lors des campagnes réalisées, les métaux particuliers sont en général bien corrélés (Tableaux III,2 à 4). surtout le fer, l'aluminium et le scandium. Ces trois métaux ont été utilisés pour effectuer des normalisations afin de comparer nos résultats aux données bibliographiques.

a) Normalisation par l'aluminium

L'aluminium, élément majeur des aluminosilicates, répond parfaitement aux exigences d'un élément standard non réactif (plus de 90% de l'aluminium se trouve sous forme résiduelle dans les suspensions de la Seine cf. ce chapitre paragraphe B)) inerte vis à vis des paramètres physicochimiques du milieu. L'aluminium est le plus souvent contenu dans la fraction fine des sédiments, les relations: métaux-aluminium et métaux-fraction fine donnent des résultats très comparables. DUINKER (1983) donne à titre d'exemple les rapports X/Al (X: métal) pour une concentration variant de 5 à 10 mg l⁻¹ en éléments majeurs: Fe/Al = 0,5; Mn/Al = 0,02; K/Al = 0,3 et Mg/Al = 0,2; valeurs à rapprocher de celles tirées à partir de la fraction fine: 0,5; 0,01; 0,29 et 0,17 respectivement (GOLDSCHMIDT, 1954; KRAUSKO F, 1965).

Dans l'estuaire de la Seine, la relation Fe-Al est linéaire quelle que soit la campagne réalisée (Figure III,6). Le rapport Fe/Al varie peu (0,60 - 0,81) à l'exception de quelques points. Ce rapport est très proche de la valeur trouvée pour les argiles: 0,66 (SPENCER et SACHS, 1970). Il faut noter cependant, que ce rapport Fe/Al peut atteindre 1,39 en certains points en aval de l'estuaire, points proches des zones des rejets de dragage du port du Havre, et des émissaires de l'usine Thann et Mulhouse. Lors de la campagne d'avril 1987, nous n'avons pas observé,

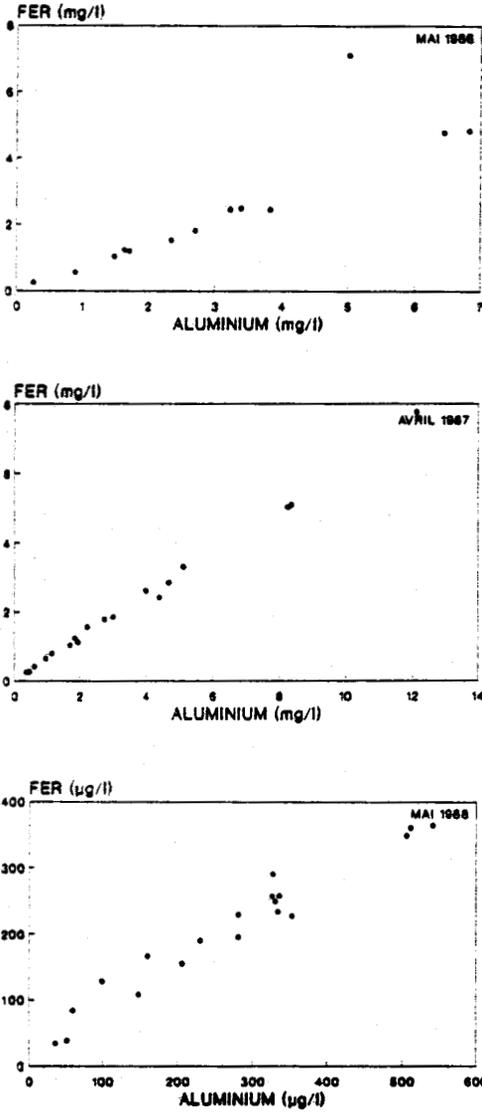


Figure III, 6: Relation Fer - Aluminium dans les suspensions de la Seine et son estuaire

	Ca																		
Ca	1,00																		
Mg	-0,23	1,00																	
Fe	0,34	-0,21	1,00																
Al	0,35	-0,29	0,98	1,00															
Mn	0,80	-0,57	0,52	0,61	1,00														
Zn	0,45	-0,26	0,20	0,24	0,59	1,00													
Ti	0,27	-0,16	0,99	0,97	0,45	0,15	1,00												
Sr	0,78	0,35	0,09	0,07	0,39	0,18	0,07	1,00											
Cr	0,31	-0,25	0,96	0,95	0,51	0,26	0,96	0,01	1,00										
Cu	0,56	-0,43	0,88	0,93	0,80	0,34	0,83	0,19	0,87	1,00									
Ni	0,33	-0,26	0,81	0,85	0,65	0,32	0,78	0,08	0,79	0,83	1,00								
Sc	0,35	-0,21	0,98	0,96	0,51	0,22	0,98	0,11	0,95	0,84	0,78	1,00							
V	0,14	0,06	0,84	0,73	0,12	0,27	0,85	0,06	0,79	0,54	0,48	0,85	1,00						
Zr	0,07	-0,28	0,76	0,79	0,34	0,19	0,78	-0,23	0,90	0,72	0,62	0,75	0,57	1,00					
Cd	0,32	0,06	0,64	0,70	0,39	0,10	0,65	0,28	0,63	0,73	0,45	0,60	0,43	0,60	1,00				
Pb	0,70	-0,59	0,74	0,78	0,91	0,52	0,68	0,24	0,71	0,89	0,75	0,72	0,39	0,49	0,47	1,00			

Tableau III,4: Matrice de corrélation des teneurs métalliques dans les suspensions
(Campagne Mai 1988)

même en présence d'un bouchon vaseux important, de valeurs très élevées, le rapport Fe/Al reste compris entre 0,61 et 0,72. Ce rapport peut être indicateur de la composition moyenne des particules en suspension de la Seine.

Pour les métaux traces (Figure III,7 à 11), les variations du rapport X/Al sont plus importantes: 0,01 - 0,08 (0,01) pour le manganèse, 0,004 - 0,085 (0,003) pour le zinc, 0,001 - 0,007 (0,002) pour le cuivre, 0,0005-0,005 (0,002) pour le plomb et 0,0001 - 0,0008 (0,00001) pour le cadmium. Les valeurs entre parenthèses sont les moyennes mondiales d'après MARTIN et MEYBECK (1979). On observe donc en général, un enrichissement en métaux traces dans l'estuaire, enrichissement dû principalement aux rejets industriels (GUEGUENIAT, 1986).

Dans le cas du manganèse, on observe pour toutes les campagnes, aux fortes salinités, des valeurs importantes du rapport Mn/Al. Cet enrichissement apparent peut être dû à une dilution des particules fluviales par des particules marines contenant du manganèse et pauvres en aluminium (particules planctoniques par exemple). Cette hypothèse est confortée par les relations Al - MES (Figure III,12). Les points correspondants aux valeurs élevées du rapport Mn/Al révèlent un déficit en aluminium par rapport à la MES.

b) Normalisation par le fer

Le fer peut être considéré comme non réactif malgré une mobilité supérieure à celle de l'aluminium (65% du fer en moyenne se trouve sous forme résiduelle, cf ce chapitre paragraphe B). BOUST (1981) l'a adopté comme élément standard, par manque de données concernant l'aluminium, lors d'une étude géochimique de l'estuaire de la Seine, dans le but de mettre en évidence les variations saisonnières des apports fluviaux. Cet élément a également été choisi comme élément normalisateur par d'autres auteurs:

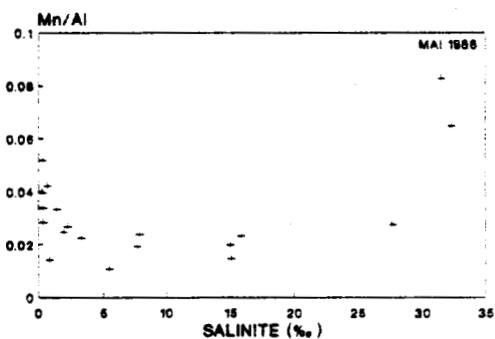
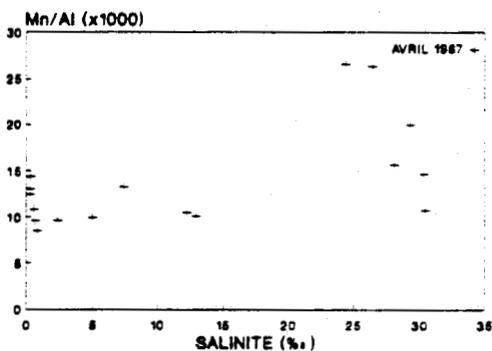
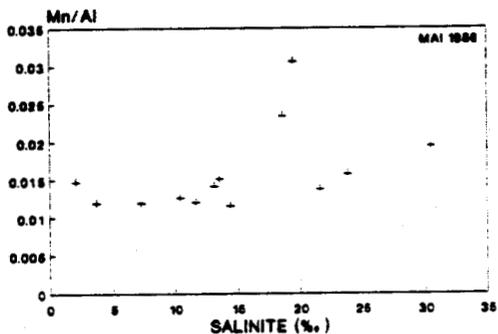


Figure III,7: Evolution du rapport Mn/Al dans les suspensions en fonction de la salinité.

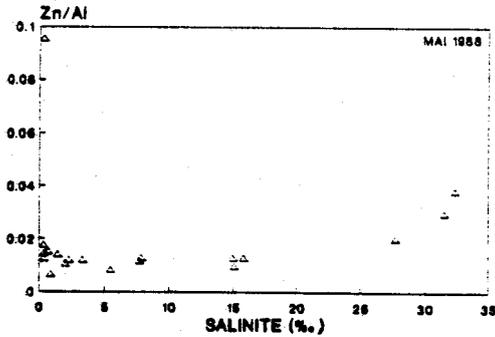
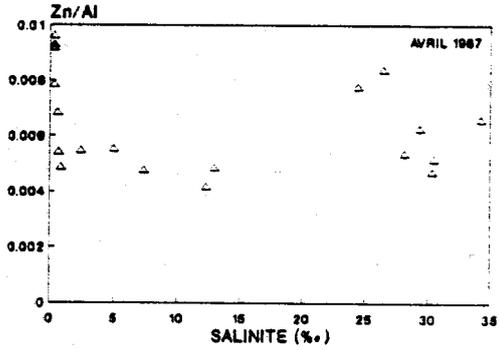
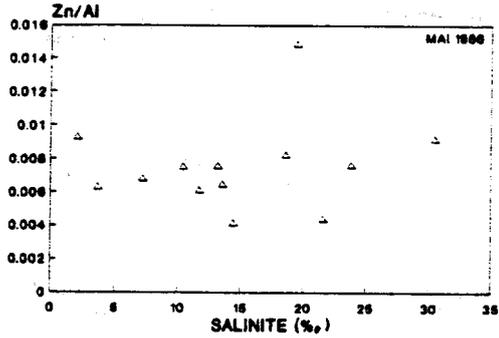


Figure III, 8: Evolution du rapport Zn/Al dans les suspensions en fonction de la salinité.

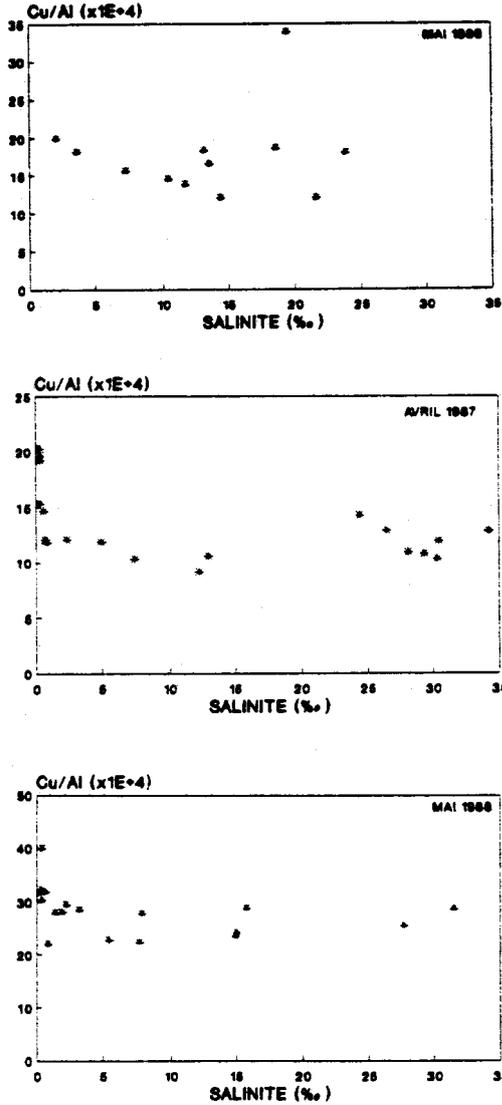


Figure III,9: Evolution du rapport Cu/Al dans les suspensions en fonction de la salinité.

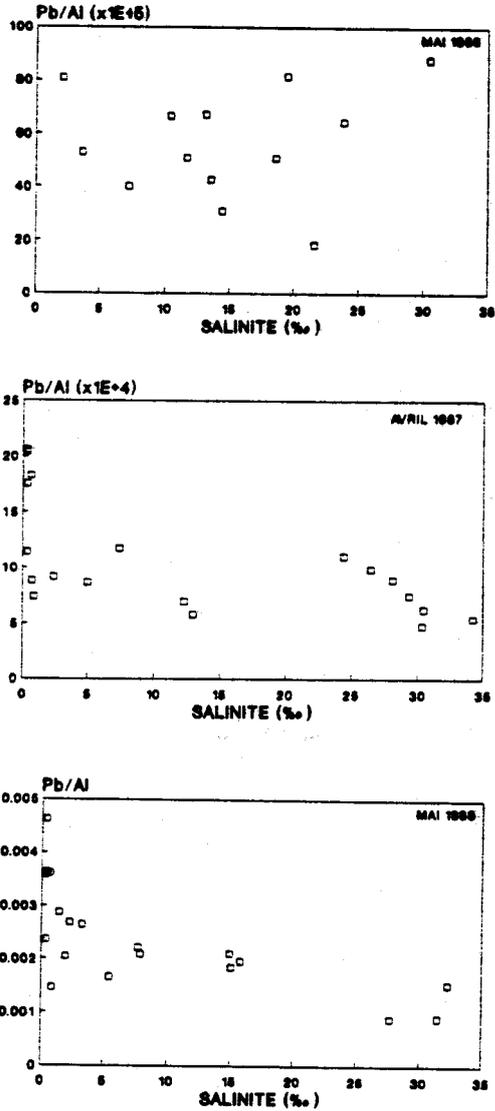


Figure III,10: Evolution du rapport Pb/Al dans les suspensions en fonction de la salinité.

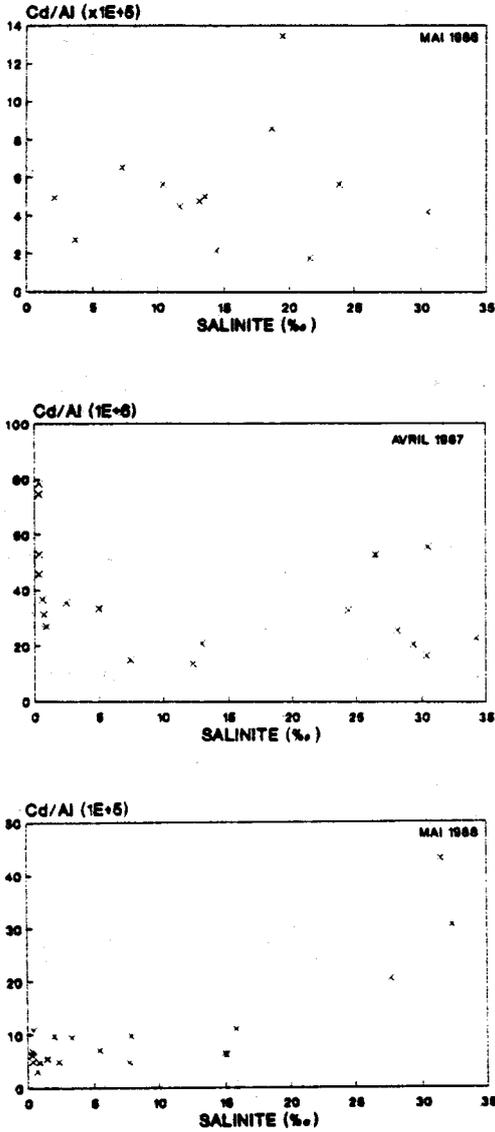


Figure III,11: Evolution du rapport Cd/Al dans les suspensions en fonction de la salinité.

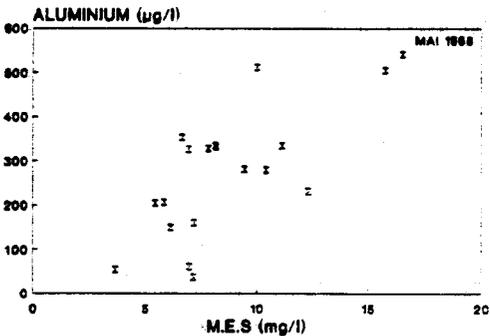
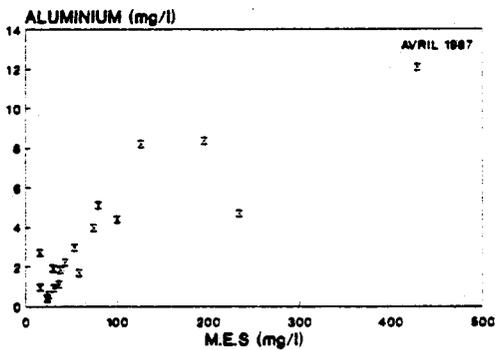
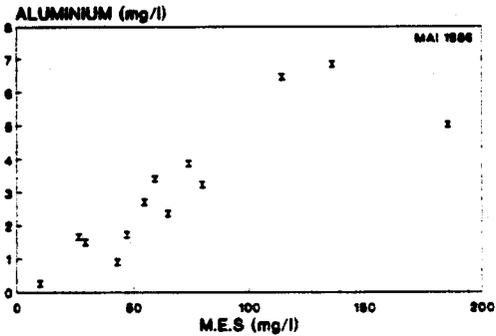


Figure III, 12: Relation Aluminium - MeS dans les suspensions de la Seine.

TREFREY et PRESLEY, 1976; ETCHEBER et JOUANNEAU, 1980; DANIELSSON et al, 1983; KEENEY-KENNICUTT et PRESLEY, 1986... Le tableau III,5 regroupe quelques résultats concernant les rapports X/Fe (X = Mn, Zn, Cd, Pb et Cu) observés dans différents fleuves. Nos valeurs figurent également dans ce tableau.

Les rapports X/Fe relevés dans la Seine sont en général supérieurs aux moyennes mondiales données par MARTIN et MEYBECK (1979). La Seine apparaît toutefois moins contaminée que le Rhin. Les résultats obtenus par BOUST (1981) dans la partie amont de l'estuaire en période de crue (1979) et en période d'étiage (1978 et 1979) sont dans la gamme de nos valeurs.

Cependant la quantité importante de sulfate ferreux rejetée dans l'estuaire (60 à 160 tonnes par jour) (GUEGUENIAT et al, 1986 b) laisse planer un doute sur l'opportunité d'utiliser le fer comme élément de normalisation dans le cas de la Seine.

c) Normalisation par le scandium

Le scandium est très bien relié à l'aluminium dans l'estuaire de la Seine (Figure III,13). THOMAS et MARTIN (1982) ont montré que dans la grande majorité des fleuves et estuaires mondiaux, ces deux éléments sont fortement corrélés dans les suspensions fluviales, estuariennes et marines. L'utilisation du scandium en tant qu'élément de référence a fait l'objet d'études dans la Seine et son estuaire (GUEGUENIAT, 1986; GUEGUENIAT et al, 1986 a, 1986 b).

THOMAS et MARTIN (1982) ont constaté une relative constance du rapport Co/Sc dans plusieurs fleuves mondiaux malgré la diversité des bassins versants: Orénoque (0,9 - 1,5); Yangsté (1,29 - 1,38); Indus (1,02 - 1,11); Parana (0,83 - 0,94); Dordogne (1,29 - 1,41); Garonne (0,95 - 1,31); Rhône (1,07) et Loire (1,33). La moyenne mondiale calculée

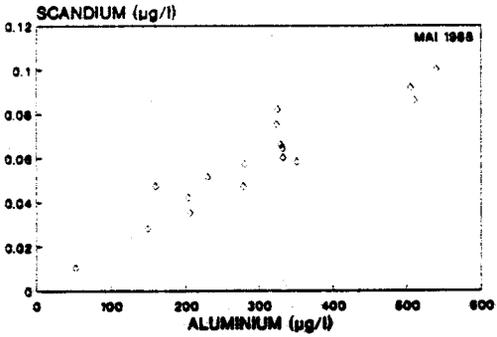
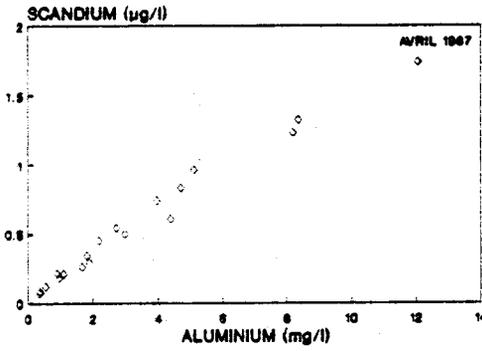
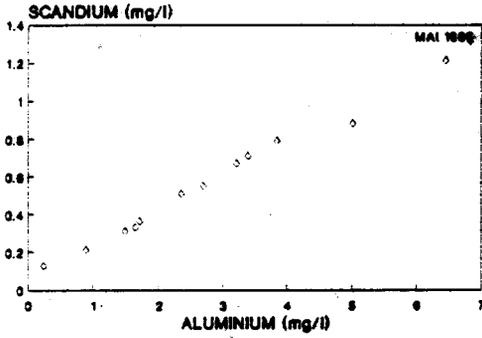


Figure III,13: Relation Scandium - Aluminium dans les suspensions de la Seine et son estuaire.

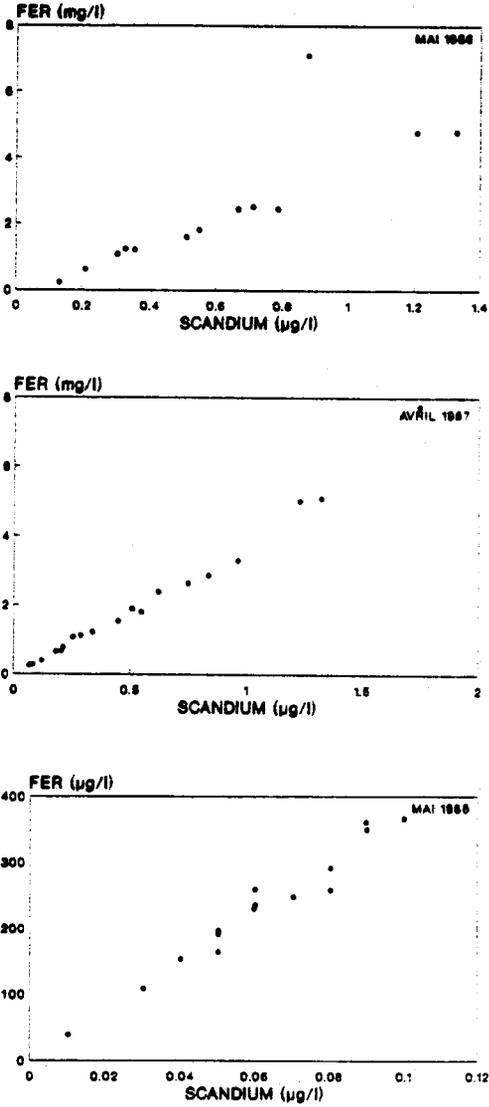


Figure III,14: Relation Fer - Scandium dans les suspensions de la Seine et son estuaire.

SITES	Mn/Fe	Zn/Fe	Cd/Fe	Pb/Fe	Cu/Fe	Auteurs
Mississippi	-	3,9	0,03	0,96	0,89	TREFRY et PRESLEY (1976)
Gironde	-	6,1	-	1	0,43	ETCHEBER et al (1980)
Rhin	-	49	2,4	0,12	8,9	DUINKER et NOLTING (1978)
Göta	-	10	0,015-0,030	1,70	1-2	DANIELSSON et al (1983)
Brazos	50-400	-	0,01-0,02	0,5-1,8	0,3-1,2	KEENEY-KENNICUT et PRESLEY (1986)
Seine(amont)	29-31,1	14,9-31,8	0,22-0,51	-	3,3-7,7	BOUST (1981)
Seine	14-91	7,1-52	0,01-0,50	0,6-6,4	1,5-10	nos résultats
Moyenne mondiale	22	7,3	0,021	3,1	2,1	MARTIN et MEYBECK (1979)

Tableau III,5: Les rapports X/Fe (X: Mn, Zn, Cd, Pb et Cu) dans quelques estuaires mondiaux

par MARTIN et WHITFIELD (1983) est de 1,1. Dans l'ensemble de la Baie de Seine et ses estuaires, GUEGUENIAT (1986) signale que les valeurs du rapport Co/Sc relevées entre 1978 et 1984 se situent à près de 70% dans la gamme 0,9 - 1,8. Les valeurs élevées observées (1,8 - 22) s'expliquent par une contamination de la fraction argileuse.

Pour notre part, nous avons observé une variation du rapport Co/Sc dans la plage 0,78 à 5,7 en avril 1987. Les autres campagnes n'ont pu donner lieu au calcul de ce rapport en raison d'une quantité trop faible de matériel particulaire récupéré.

La relation Fe - Sc est aussi très bonne pour les suspensions de la Seine (Figure III,14). Les rapports Fe/Sc observés de 1978 à 1984 dans le matériel particulaire et les sédiments de l'estuaire de la Seine par GUEGUENIAT et al (1986 b), ont pour valeur moyenne 3400. En général, nos résultats sont un peu plus élevés. Nos valeurs moyennes sont de 3610 en avril 1987, 3760 en mai 1988 et 3930 en mai 1986. Ces résultats sont comparables à ceux donnés par THOMAS et MARTIN (1982) pour quelques fleuves français: 3270 pour la Loire, 3380 à 3930 pour la Dordogne, 2780 - 3110 pour la Garonne et 2780 pour le Rhône. CAUWET et al (1980) ont constaté que le rapport Fe/Sc varie peu du fleuve à l'embouchure de la Garonne (3020 à 2970).

Il faut noter que l'emploi du scandium comme élément de référence dans le cas de la Seine est délicat. En effet, GUEGUENIAT et al (1986 a) ont mis en évidence la présence de scandium dans les enduits minéraux de fer du matériel sédimentaire. Une partie du scandium proviendrait de rejets industriels affectant la partie aval de l'estuaire et coprécipiterait avec le fer ferreux.

L'utilisation du scandium comme élément normalisateur dans l'estuaire de la Seine n'est donc pas recommandée.

Dans la Seine et dans son estuaire, l'aluminium semble ressortir comme le meilleur élément à utiliser pour effec-

tuer les normalisations. Cet élément est, des trois étudiés, le moins influencé par les rejets anthropiques. De plus, comme nous le verrons plus loin, la majeure partie (90% ou plus) se trouve dans le matériel de constitution des particules.

Les normalisations permettent en général de comparer le comportement d'un même métal d'un site à un autre. Il nous a semblé judicieux de tenter de tirer d'autres renseignements concernant l'ensemble des comportements métalliques à partir de simples résultats analytiques en utilisant des méthodes mathématiques de traitement de données.

2) Analyse mathématique des données

L'exemple donné concerne les résultats obtenus lors de la campagne des 13 et 14 avril 1987 pour les métaux Cd, Pb, Cu, Zn et Mn en solution et dans les particules en suspension (Tableau III,6). Cette campagne a été choisie en raison de la présence sur le site d'équipes spécialisées dans l'étude granulométrique.

Une analyse en composantes principales a été menée en utilisant 12 variables (les métaux particuliers et dissous, la matière en suspension M.E.S. et la salinité) et 19 "individus" (points de prélèvement numérotés de 1 à 19). Trois axes ont été choisis, les contributions respectives à l'inertie totale du nuage sont:

axe 1: 54% axe 2: 14,4% axe 3: 11,9%

la figure III,15 représente les cercles de corrélations obtenus (plans 1-2 et 1-3).

Les métaux "particulaires" sont bien corrélés à la matière en suspension (MES) et s'opposent à la salinité (S‰) selon l'axe 1. Les métaux dissous sont en général moins bien représentés et sont très dispersés sur le cercle de corrélation. Cette dispersion est due aux propriétés

STATION	INDIVIDU	Métaux dissous (µg/l)					Métaux particulaires (µg/l)						
		Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Mn	Zn	CU	CD	PB	MES	ΣΣ.
BOUEE 10	1	5,81	4,17	0,95	0,18	0,24	50,50	24,18	5,80	0,28	2,92	233,61	30,45
BOUEE 22	2	16,17	9,25	0,80	0,08	1,73	121,40	58,38	12,78	0,25	6,95	428,86	12,89
BOUEE 28	3	34,28	9,50	0,49	0,19	0,42	50,80	28,21	6,06	0,17	4,41	78,85	4,97
BOUEE 32	4	33,12	11,45	0,50	0,18	0,77	37,81	21,56	4,78	0,14	3,59	73,75	2,41
BOUEE 34S	5	26,88	1,40	0,75	0,22	0,45	23,58	14,85	3,21	0,08	3,97	42,41	0,59
BOUEE 34F	6	31,48	3,35	1,25	0,30	1,99	69,85	39,81	9,68	0,22	6,01	125,42	0,86
VIEUX PORT	7	7,04	4,08	1,50	0,20	0,45	12,41	8,71	1,83	0,05	1,95	15,80	0,32
CAUDEBEC 1	8	4,05	5,04	1,30	0,16	0,83	26,93	18,05	3,82	0,14	3,29	29,10	0,31
CAUDEBEC 2	9	3,98	4,55	1,70	0,17	1,80	23,91	15,41	3,26	0,13	3,38	58,60	0,31
QUILLEBEUF	10	4,00	8,33	1,00	0,10	0,55	54,48	34,28	8,71	0,21	4,95	99,20	0,31
TANCARVILLE	11	13,76	7,90	0,40	0,09	0,50	79,84	45,14	10,11	0,26	7,29	195,20	0,68
BOUEE 30	12	33,80	10,44	0,45	0,08	0,40	35,93	12,91	2,81	0,04	3,18	15,25	7,38
BOUEE 28	13	32,76	6,81	0,70	0,18	0,80	31,12	12,36	2,72	0,04	2,05	53,20	12,24
BOUEE 12	14	6,95	3,75	0,82	0,27	0,88	24,18	7,06	1,31	0,03	1,01	30,40	24,40
BOUEE 14F	15	8,15	3,20	1,27	0,11	0,60	26,51	8,51	1,87	0,03	0,86	37,20	30,32
BOUEE 14M	16	7,27	2,90	0,85	0,15	0,50	14,51	4,81	0,71	0,03	0,54	25,20	26,44
STATION 15	17	6,80	2,54	0,89	0,38	0,67	9,84	2,31	0,45	0,01	0,19	23,20	34,22
STATION 16	18	6,81	4,90	1,70	0,11	0,42	7,81	2,44	0,42	0,01	0,29	23,00	29,31
STATION 17	19	6,70	3,52	1,05	0,15	0,41	17,19	5,89	1,21	0,03	0,98	36,00	28,09

1
132
1

Tableau III,6: Résultats analytiques des métaux (Cd, Pb, Cu, Zn et Mn) particulaires et dissous de la campagne des 13 et 14 Avril 1987

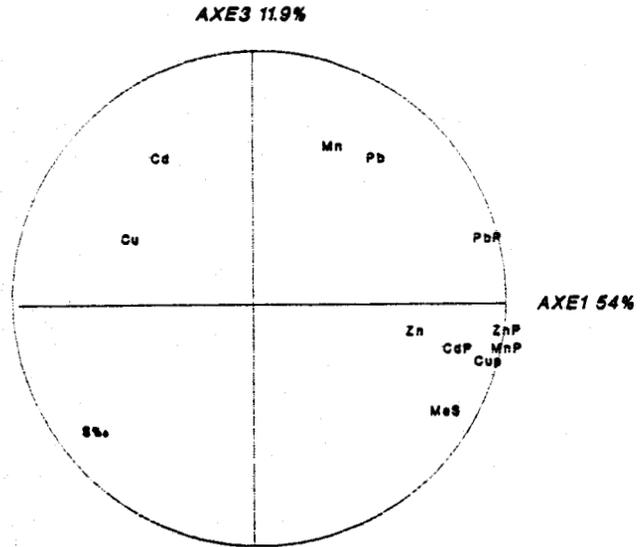
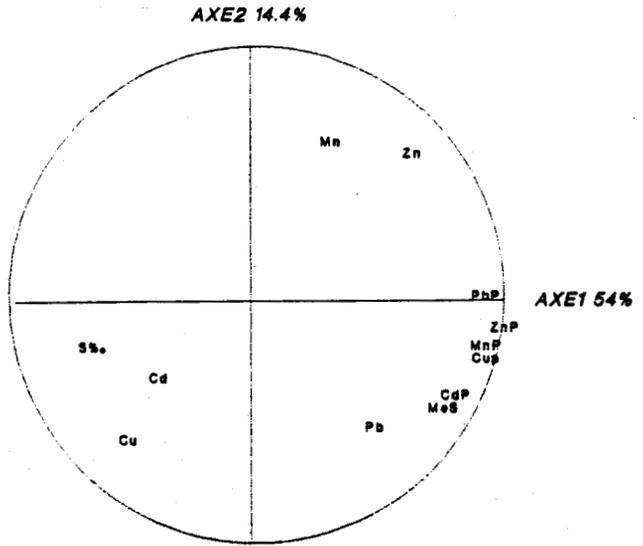


Figure III,15: Cercles de corrélation 1, 2 et 1, 3 de l'A.C.P.
(12 variables, 19 individus. Campagne Avril 1987)

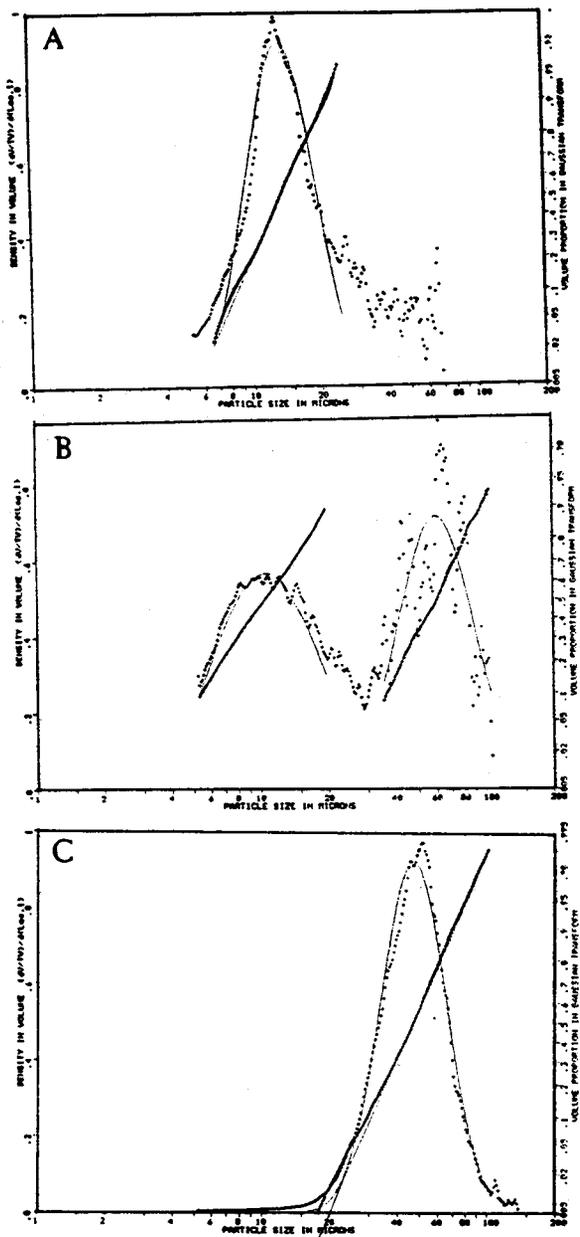


Figure III,16: Répartition granulométrique des particules de la Seine et de son estuaire, campagne Avril 1987. (A: particules fluviales, B: particules estuariennes, C: particules marines). D'après BEN BRAHIM (1988)

AXE 2 45,3%

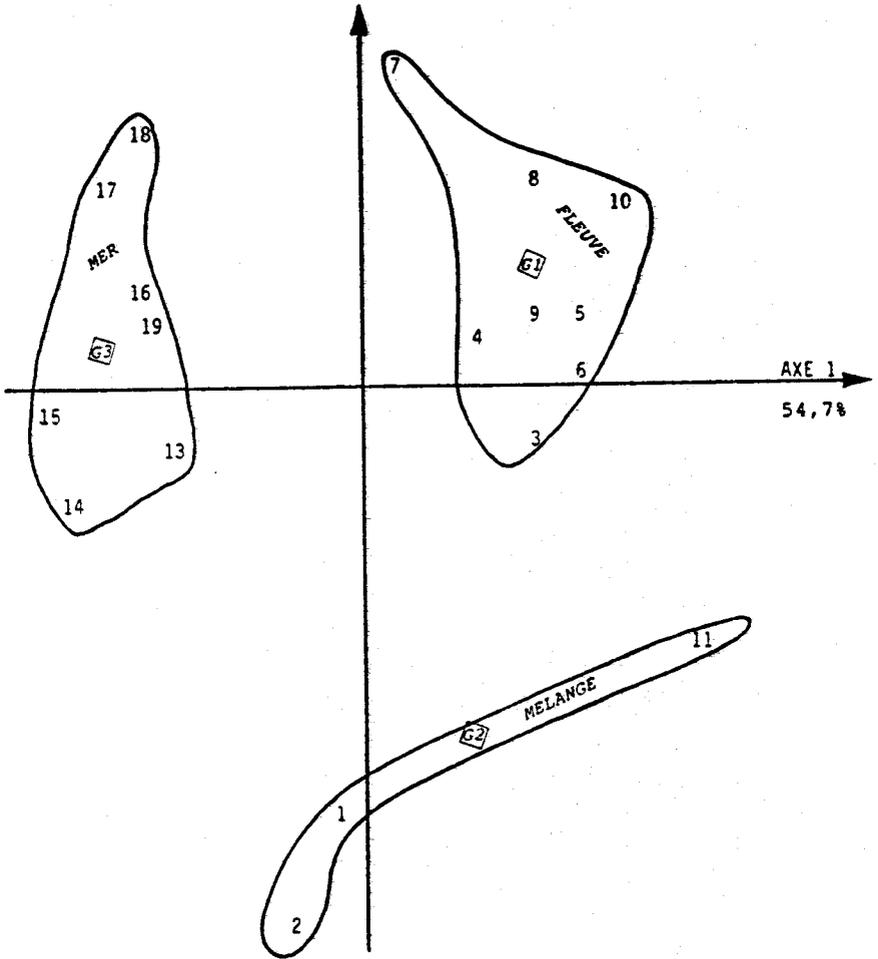


Figure III,17: Plan discriminant 1-2 de l'A.F.D. (5 variables, 19 individus et 3 groupes)

même de chacun des métaux.

En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, chaque métal possède sa spécificité:

- le comportement du cadmium est essentiellement contrôlé par le chlorure

- le plomb est très associé au carbonate

- le cuivre est principalement complexé par la matière organique en solution

- le manganèse et le zinc ont des comportements proches en solutions, comportements fortement liés à la salinité et à la matière en suspension.

Le comportement des métaux dans le matériel particulière est plus difficile à cerner à partir d'une étude en composantes principales. L'examen des spectres de tailles de particules relevés lors de cette campagne (BENBRAHIM, 1988; LAFITE et DUPONT, 1987) (Figure III,16) a conduit à effectuer une étude mathématique en analyse factorielle discriminante (AFD) en proposant trois groupes directement inspirés des résultats granulométriques:

- groupe 1: particules "fluviales"
points 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10

- groupe 2: particules "estuariennes"
points 1, 2, 11 et 13

- groupe 3: particules "marines"
points 14, 15, 16, 17, 18 et 19

Cette étude a été conduite en utilisant 5 variables (les métaux Mn, Zn, Cd, Cu et Pb particuliers). Les trois groupes et les cinq variables déterminent deux composantes discriminantes. Les contributions à l'inertie des deux axes sont:

axe 1: 54,7% axe 2: 45,3%

Le plan discriminant est donné sur la figure III,17 le

choix des groupes (variables qualitatives) est très bien expliqué par les cinq variables quantitatives puisque le pourcentage de bien classés est de 94,4%. Seul l'individu 13 est mal classé.

La même étude menée sur les concentrations métalliques ramenées à la masse unité des particules, conduit aux mêmes conclusions (pourcentage de bien classés: 83,3%). Trois individus seulement sont mal classés.

Une simple analyse des métaux contenus dans les particules permet donc de retrouver les résultats de l'étude granulométrique. Les métaux étudiés se singularisent donc même au niveau des particules. Ceci nous a fortement incité à chercher les raisons de ces comportements différents, en nous intéressant à la répartition des métaux dans la phase particulaire. Nous avons choisi la méthode des extractions séquentielles.

B) EXTRACTION SEQUENTIELLE

1) Principe

Les diverses méthodes de spéciation des métaux dans les solides (particules en suspension, sédiments...) se distinguent souvent par leurs degrés de complexité. Elles peuvent être regroupées en deux catégories:

- méthodes simples qui séparent les métaux labiles des métaux dits résiduels (GOLDBRERG et ARRHENIUS, 1958)

- méthodes plus élaborées basées sur les extractions séquentielles (TESSIER et al, 1979; MEGUELLATI, 1982; JOUANNEAU et al, 1983; KERSTEN et FORSTNER, 1985). Malgré la simplicité relative et l'attrait de ces dernières, la difficulté du choix du réactif approprié, permettant la dissolution quantitative du métal sous une forme sans attaquer les autres, persiste. De nombreuses études ont été réalisées dans ce contexte. Ainsi, en 1959, ARRHENIUS

et KORKISH (1959) ont montré que les nodules ferro-manganiques contenaient une fraction réductible pouvant être extraite sélectivement par une solution molaire de chlorure d'hydroxylammonium. CHESTER et HUGUES (1967) s'inspirant des travaux précédents ont réalisé l'investigation visant à récupérer les métaux adsorbés, liés aux carbonates et ceux combinés avec les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. C'est à partir de tels travaux que sont nés les schémas dits de "différenciation des formes métalliques".

Un schéma d'attaque successive de sédiment a été proposé par NISSENBAUM (1972): l'échantillon est mis en contact successivement avec de l'eau bouillante, de l'eau oxygénée, de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique et subit finalement une fusion alcaline en présence de carbonate de sodium (Figure III,18). GUTA et CHEN (1975) améliorent ce procédé et proposent un protocole où la nature chimique des phases du sédiment concerné apparaissent sous forme de différentes fractions (Figure III,19). Depuis, de nombreux schémas d'attaques sélectives ont été publiés (FÖRSTNER, 1977; ENGLER et al, 1977; MOLO, 1977, LORING, 1977; AGEMIAN et CHAU, 1977; TESSIER et al, 1979, MEGUELLATI, 1982; JOUANNEAU et al, 1983; SALOMONS et FÖRSTNER, 1984...). Le choix des fractions a été fait de façon à rendre les différents protocoles d'attaques proposés, les plus proches possible des conditions existant dans l'environnement.

Le nombre de ces fractions varie en général de 2 à 8 selon les auteurs, mais le plus souvent seules cinq fractions sont retenues:

- fraction "échangeable"
- fraction "carbonatée"
- fraction "oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse"
- fraction "organique"

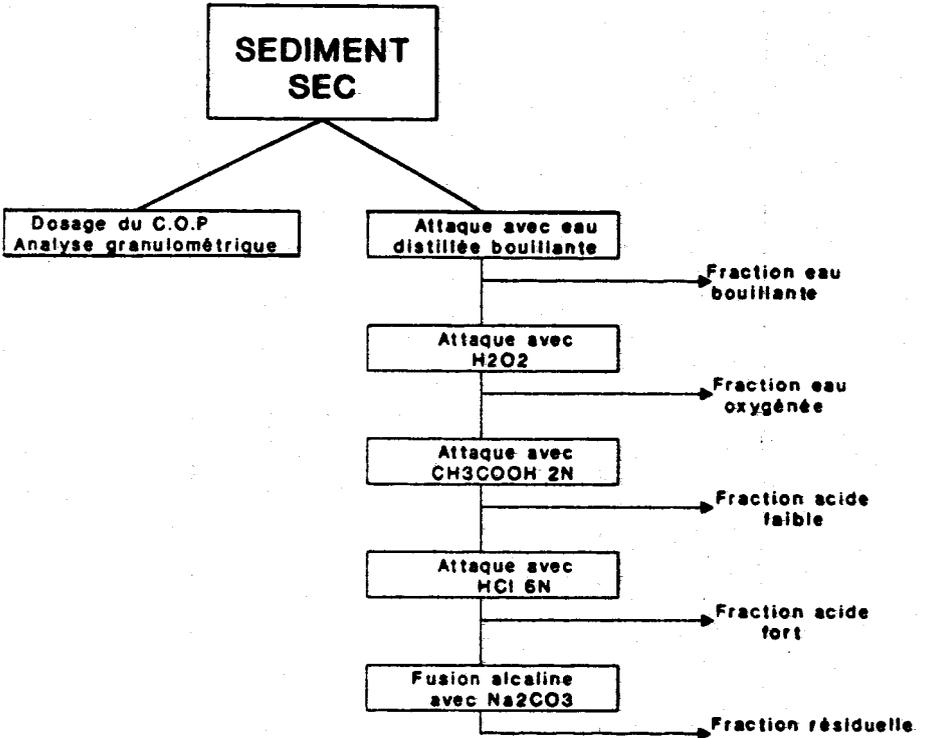


Figure III,16: Schéma d'extraction proposé par NISSENBAUM (1972)

TRAITEMENT DU SEDIMENT	PHASE GEOCHIMIQUE
1-Filtration sur filtre 0.05 μm	Eau interstitielle
2-Eau bidistillée et dégazée	Fraction soluble
3- $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ 1M	Echangeables
4- $\text{CH}_3\text{COO Na}$ 1M	Carbonates+ une fraction des oxydes de Fe et Mn
5- $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.1M/ HNO_3 0.01M	élément réductible Oxyde de manganèse et Oxyde de fer amorphe
6- H_2O_2 30% à 85 °c (a) extraction avec $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ 1M/ HNO_3 6% pH=2.2 (b) extraction avec 0.01M HNO_3	Matières organiques et sulfures
7-(a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (b) $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04M/25% CH_3COOH à 100 °c 3 heures	Oxyde de fer
8-Attaque acide fort HF- HClO_4 - HNO_3	Phase réductible Résidu

Figure III, 19: Schéma d'extraction proposé par GUTA et CHEN (1975)

- fraction "résiduelle"

a) Fraction "échangeable"

Des études sur les sédiments et leurs constituants majeurs (acides humiques, argiles,...) ont montré que les variations de force ionique (dans un estuaire par exemple) agissent sur les processus de sorption et de désorption des métaux lourds (POSSELT et al, 1968; KESTER, 1975; DUINKER, 1980). Les métaux facilement libérés par addition d'un réactif susceptible d'être en compétition avec les sites d'adsorption présents à la surface du solide sont classés dans cette fraction dite "échangeable"

b) Fraction "carbonatée"

Cette fraction recueille en général l'assentiment de tous les auteurs (GUPTA et CHEN, 1975; STOVER et al, 1976; SALOMONS et MOOK, 1977). Elle est obtenue en abaissant le pH à 5, et est très sensible à la valeur même du pH. Les courbes d'adsorption tracées en faisant varier l'acidité du milieu montrent qu'une variation du pH de 7 à 5 libère, du solide, une quantité importante de métaux (MILLWARD et MOORE, 1982; BOURG, 1988). La majeure partie de ces métaux est liée aux carbonates naturels comme la calcite, la dolomite ou l'aragonite.

c) Fraction "oxydes et hydroxydes de fer et manganèse"

Ces oxydes et hydroxydes sont d'excellents pièges pour les métaux lourds (MILLWARD et MOORE, 1982; JENNE, 1968; JOHNSON, 1986). Leur abondance dans les milieux naturels dépend des conditions de pH et de potentiel oxydoréducteurs. FÖRSTNER (1981) ainsi que ENGLER et al (1977) considèrent cette phase comme un milieu complexe et préfèrent la scinder en deux parties:

- métaux facilement réductibles (oxyde de Mn et oxydes amorphes de Fe

- métaux modérément réductibles (oxyde et hydroxyde de Fe et Mn)

CHESTER et al(1988) ont adopté cette partition pour la spéciation du Cu dans les particules en suspension et les sédiments océaniques.

d) Fraction "organique"

Les métaux traces sont liés à diverses formes de matière organique: microorganismes vivants, matière organique dégradée, enduits sur les particules minérales etc....

Les propriétés chélatantes de la matière organiques notamment les acides humiques et les acides fulviques, participent aux phénomènes de bioaccumulation dans certains organismes vivants (MORRIS et al, 1982; BYRNE, 1983; CALVERT, 1983; CABANISS et SHUMAN, 1988a,1988 b). La libération des métaux liés à cette fraction est réalisée par dégradation la plus complète possible des molécules organiques

e) Fraction "résiduelle"

Cette fraction contient tous les métaux qui n'ont pas été entraînés par les extractions précédentes. Elle est constituée essentiellement de particules cristallines argileuses ou non argileuses (BERTRAND, 1980) et de minéraux à réseaux cristallins stables dans lesquels les métaux s'intègrent (OTAMANN, 1964). Les métaux ainsi piégés ont une faible réactivité vis à vis des influences physico-chimiques susceptibles d'être rencontrées dans les milieux naturels.

Les méthodes d'attaque chimique de cette phase mettent

en jeu les protocoles de mise en solution totale par des acides forts ou par fusion alcaline suivie d'une reprise en milieu acide.

2) Sélectivité des extractions séquentielles

Le principe de la méthode des extractions séquentielles est basé sur l'hypothèse d'une sélectivité quasi parfaite des réactifs employés, c'est à dire que ces derniers peuvent attaquer une phase sans atteindre les autres.

La spécificité des réactifs utilisés dans les différents protocoles d'extraction a été étudiée par PICKERING (1981).

PICKERING a représenté schématiquement (Figure III,20) les "zones couvertes" par les différentes solutions d'extraction (métal extrait des différentes phases solides). TESSIER et al (1979) a utilisé la spectrométrie de diffraction des rayons X pour suivre la mise en solution de certains traceurs tels que: Ca, Fe, Mn, Si, Al etc... dans les sédiments afin de justifier le choix des réactifs utilisés dans son schéma d'extraction.

Les différentes "fraction de différenciation des formes métalliques" ont été étudiées par divers auteurs.

a) Fraction échangeable

CHAPPMAN (1961) a employé l'acétate de sodium afin de déterminer la capacité d'échange d'un sédiment. DUCHAUFOR (1977) a utilisé l'acétate d'ammonium pour extraire par échange l'ensemble des ions K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et les métaux lourds. L'ion acétate formant un complexe relativement stable avec l'ion Ca^{++} , une quantité appréciable de carbonate de calcium est attaquée. L'utilisation d'un acétate pour mettre en évidence cette fraction n'est pas judicieuse. Ainsi, TESSIER et al. (1979) préfèrent utiliser une solution molaire de chlorure de magnésium

TYPE EXTRACTANT	MODE DE RETENTION							CONSTITUTION RESEAU CRISTALLIN (minéraux)
	SITE ECHANGEABLE	ADSORPTION	PRECIPITATION (CO ₂ , S, OH)	CO PRECIPITATION	COMPLEXATION (matière organique)	INCLUSION DANS UN RESEAU		
-Electrolyte	MgCl ₂							
-Acide acétique (tampon)	HOAc	HOAc/OAc						
(réducteur)	HOAc +	NH ₂ OH						
-Acide oxalique (tampon)	HOx +	NH ₄ Ox						
-Acide dilué (froid)		0.4 m	HCl					
-Mélange d'acides (chaud)	HCl +	HNO ₃	HNO ₃ +	HClO ₄				
-Agents chélatants	EDTA	HCl +	HNO ₃ +	HF				
	Na ₄ P ₂ O ₇	DTPA						
	Na ₄ P ₂ O ₇							
	Na ₄ P ₂ O ₇	+ Na ₂ S ₂ O ₇						
	Na ₂ S ₂ O ₇	+ citrate +	HCO ₃ ⁻					
-Solutions basiques			(alk. ppte)					
-Fusion alcaline		Na ₂ CO ₃						

Figure III.20: Schéma de sélectivité des réactifs utilisés pour les extractions
d'après PICKERING (1981)

(pH = 7). Les calculs thermodynamiques indiquent de plus que les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ne sont pas attaqués à pH ≈ 7 (RENDELL et al, 1980; MILLWARD et MOORE, 1982; JOHNSON, 1986; SHOLKOVITZ, 1979). Le chlorure de magnésium se révèle suffisamment sélectif. L'ion Mg^{2+} entre en compétition avec les éléments faiblement liés aux solides au niveau des sites d'adsorption (MILLWARD et MOORE, 1982; BALISTRERI et MURRAY, 1982). L'ion Cl^- participe également au déplacement d'équilibre grâce à son pouvoir complexant assez marqué vis à vis de certains métaux lourds (Cd^{++} , Pb^{++} , ...etc), et à sa forte concentration. L'influence de la concentration sur le relargage des métaux est vérifiée dans les estuaires (AHLF, 1984).

b) Fraction carbonatée

La mise en solution de cette phase est facilement réalisée par abaissement du pH (pH = 5). TESSIER et al (1979) ont préconisé l'utilisation d'une solution d'acétate de sodium amenée à pH 5 par l'acide acétique. Ce choix a été dicté par les travaux de GROSSMAN et MILLET (1961) qui ont mis un échantillon de sel non calcaire en contact avec une solution d'acétate de sodium à pH = 5 pendant neuf semaines. Ces auteurs ont constaté que le carbone organique et le fer présents initialement dans l'échantillon restent inchangés. TESSIER et al ont pu montrer de plus, par diffraction des rayons X, qu'après traitement d'un échantillon de dolomite par le tampon acide acétique/acétate, la phase carbonatée est entièrement dissoute. FORSTNER (1979) a utilisé un acide fort très dilué pour l'attaque des carbonates afin d'éviter la présence de l'ion acétate. Certaines structures minérales argileuses sont cependant susceptibles de passer en solution.

c) Fraction oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse

Les méthodes d'attaque employées combinent en général

un réactif réduisant le fer et le manganèse à l'état ferreux et manganeux et un agent complexant capable de retenir en solution les métaux libérés (MEGUELLATI, 1982).

Les couples de réactifs les plus cités dans la littérature sont:

- chlorure d'hydroxylamine - acide acétique (TESSIER et al, 1979, 1982; CHAO, 1972; AGEMIAN, 1976; CHESTER et al, 1988).
- dithionite de sodium - citrate de sodium (GEORGE et HALMEGREN, 1967; TESSIER et al, 1979).

Les auteurs proposant le dernier couple, ont remarqué qu'à une température supérieure à 80°C et en milieu légèrement acide, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en présence de métaux comme le cuivre et le zinc, se décompose avec formation de sulfure.

L'acétate et le citrate complexent les métaux passés en solution.

d) Fraction organique

L'extraction et/ou la dégradation de la matière organique sont nécessaires à la libération des métaux liés à cette fraction.

GUY et CHAKRABARTI (1978) ont préconisé une méthode d'extraction à l'aide d'un mélange à proportions variables de bromoforme et d'alcool. Le matériel organique extrait est attaqué par l'eau oxygénée. L'extraction est en général incomplète.

D'autres techniques ont été proposées pour mettre en évidence les métaux contenus dans cette fraction organique:

- utilisation de solutions basiques (GIBBS, 1973; ROBINSON, 1982)
- utilisation d'acides forts (HNO_3 concentré seul

ou combiné aux acides HClO_4 ou HCl).

Ces deux derniers procédés ne sont pas sélectifs car une partie des argiles ou des silicates est attaquée (MEGUELLATI, 1982).

La plupart des auteurs utilise l'eau oxygénée en milieu acide pour oxyder la matière organique. Cette oxydation, bien qu'assez poussée, est incomplète. L'utilisation de H_2O_2 est en fait un compromis entre une oxydation complète et le risque d'atteindre la fraction résiduelle.

Après la dégradation de la matière organique, les métaux libérés peuvent être à nouveau piégés par les argiles et les minéraux de la phase suivante. Pour éviter ce risque, TESSIER et al (1979) emploient une solution d'acétate d'ammonium en milieu HNO_3 .

e) Fraction résiduelle

Cette dernière fraction ne pose en général aucun problème. Le choix des acides forts et/ou des mélanges doit toutefois être adapté aux échantillons afin d'obtenir une attaque la plus complète possible.

Les principales procédures d'extractions séquentielles et les réactifs préconisés pour chaque fraction sont rassemblés dans le tableau III,7.

3) Extractions séquentielles: étude critique

Le nombre important de protocoles d'extractions séquentielles met bien en relief les difficultés du problème et du choix de la technique à adopter. Les protocoles proposés diffèrent non seulement quant au nombre de fractions mais également quant à l'ordre des fractions proposées.

Ainsi SPAN (1984) et CHESTER et al (1988) proposent un schéma à sept fractions, TESSIER et al (1979), comme

METHODE	FRACTION					REFERENCE
	1	2	3	4	5	
1	NaOAc	H2O2	Na2S2O4	-	-	ROSE et SUHR (1971)
2	NH2OH.HCl/ HNO3	NH2OH.HCl/ HOAc	Na2S2O4	KClO4/ HCl/HNO3	HF/HNO3	CHOA et THEOBALD (1976)
3	NH4OAc	NH2OH.HCl	H2O2/HNO3	Na2S2O4/HF/ HNO3	-	ENGLER et al (1977)
4	MgCl2	NaOAc/HOAc	NH2OH.HCl/ HOAc	H2O2/HNO3	HF/HClO4	TESSIER et al (1979)
5	NaOCl	NH2OH.HCl	C2O4(NH4)2/ H2C2O4	Na2S2O4	HNO3/ HClO4	HOFFMAN et KLETCHER (1979)
6	HOAc	NH2OH.HCl/ HNO3	H2O2/HNO3	NH2OH.HCl/ NOAc	HF	FLIPEK et THEOBALD (1981)
7	NH4OAc	NH2OH.HCl/ HNO3	C2O4(NH4)2/ H2C2O4	H2O2/HNO3	HNO3	FÖRSTNER (1982)

Tableau III, 7: Réactifs préconisés pour chaque fraction des différentes procédures d'extractions séquentielles d'après TESSIER et CAMPBELL (1988)

MEGUELLATI (1982) n'en utilisent que cinq. TESSIER conduit l'attaque de la fraction organique en quatrième position alors que pour MEGUELLATI cette fraction occupe la deuxième place.

Si la plupart des auteurs procède en série, BOUST (1981) utilise un schéma proposé par SAAS* combinant deux séries d'extraction menées en parallèle. Les fortes concentrations d'extractants utilisées ($MgCl_2$ molaire, tampons, ...) induisent souvent des effets de matrice gênant les opérations ultérieures d'analyses des métaux à l'état de traces (absorption atomique au four en particulier). L'influence des prétraitements des échantillons (attaques, filtrations, pesées, ...etc) avant les minéralisations sélectives peut également être très sensible au niveau de l'analyse.

ENGLER et al (1977) insistent sur les conditions de conservation de l'échantillon tout au long des manipulations et des extractions. Les métaux facilement mobilisables peuvent changer de fraction selon les conditions de conservation. Récemment RAPIN et al (1986), KERSTEN et FORSTNER (1987) ont démontré que la spéciation des métaux dans les solides peut être affectée par les techniques de conservation et par la présence ou l'absence d'oxygène durant les procédures d'extraction surtout pour les sédiments anoxiques.

La "réadsorption" de métaux en cours de minéralisation est également un problème qui a été signalé par plusieurs auteurs (RENDEL et al, 1980; RAPIN et al (1986); NIREL et al, 1985; NIREL, 1987; MARTIN et al, 1987...). RENDEL et al ont mis ce problème en évidence en dopant les solutions d'extraction par des métaux lourds (Cu, Cd, Pb) avant de procéder aux minéralisations. Ils trouvent ainsi qu'une

* Cité dans BOUST (1981)

partie des métaux ajoutés reste adsorbée sur les solides après l'extraction. TIPPING et al (1985) ont pu visualiser, grâce à la microscopie électronique et à la microsonde électronique, l'influence, lors des extractions par le chlorure d'hydroxylammonium, de la réadsorption des métaux sur un échantillon riche en oxydes de fer et de manganèse.

Par contre KERSTEN et FORSTNER (1985, 1987) ont montré qu'il n'y a pratiquement pas de différence dans la spéciation des métaux contenus dans les particules en suspension fraîchement prélevées ou séchées par évaporation à froid et conservées à basse température. Il n'y aurait donc pas de gros inconvénients à différer les analyses.

Le choix de la technique de spéciation des métaux dans le matériel en suspension présente donc un caractère quelque peu arbitraire. Toutefois, malgré les problèmes soulevés, ces techniques fournissent un outil intéressant permettant d'obtenir des informations sur la disponibilité biologique et physicochimique des métaux dans un milieu complexe (TESSIER et al, 1979; RAPIN et FORSTNER, 1983).

Pour notre part, le choix a été essentiellement dicté par les critères suivants: possibilité de différer les analyses et simplicité de mise en oeuvre. Le schéma proposé par TESSIER et al (1979) a donc retenu notre attention après quelques modifications de procédure. Les particules en suspension prélevées dans l'estuaire de la Seine ont été prélevées et conservées selon les recommandations de KERSTEN et FORSTNER (1985, 1987).

4) Résultats et discussion

L'étude de la répartition des métaux dans le matériel en suspension a été réalisée sur les prélèvements effectués lors de la campagne des 13 et 14 avril 1987. Les autres campagnes n'ont pas fait l'objet d'une telle étude en raison essentiellement d'une trop faible teneur en matière en

suspension (campagne des 23 et 24 mai 1988) et d'une difficulté d'apprécier la nature (fluviale ou marine) des particules (campagne au point fixe des 15 et 16 mai 1986).

La méthode d'extraction séquentielle proposée par TESSIER et al (1979) a donc été retenue pour l'essentiel. Les modifications apportées ont consisté à remplacer la centrifugation par une filtration sur membrane de porosité $0,45 \mu\text{m}$ et à utiliser le mélange (HNO_3 - HF-HClO_4) dans les proportions (3 - 1 - 0,5) plutôt que le mélange HF-HClO_4 pour l'attaque de la phase résiduelle (fraction 5). Une addition d'acétate d'ammonium a également été faite lors de l'extraction des métaux de la phase organique (fraction 4) selon les recommandations de RENDEL et al (1980) et de TIPPING et al (1985). Cette addition a pour but d'éviter une réadsorption, dans la fraction précédente, des métaux extraits.

Le principe de la méthode d'extraction appliquée aux particules en suspension de l'estuaire de la Seine est donné dans la figure III, 21.

L'étude de la répartition des métaux dans cinq fractions a concerné les métaux suivants:

- métaux majeurs: Ca, Fe et Al
- métaux mineurs: Mn, Zn, Zr, Sr, Pb et Cu

Le cadmium n'a pas été envisagé, la précision des analyses n'étant pas suffisante en raison des trop faibles teneurs dans les particules prélevées.

Seuls neuf points de prélèvement ont été retenus. Le choix a été effectué en fonction des quantités de matériel particulaire disponible et de la gamme de salinité couverte.

Les résultats sont donnés dans le tableau III, 8. En général à l'exception du prélèvement effectué à la bouée 12, on n'observe pas de discontinuité importante dans l'évolution de la répartition des métaux en différentes fractions

EXTRACTION SEQUENTIELLE

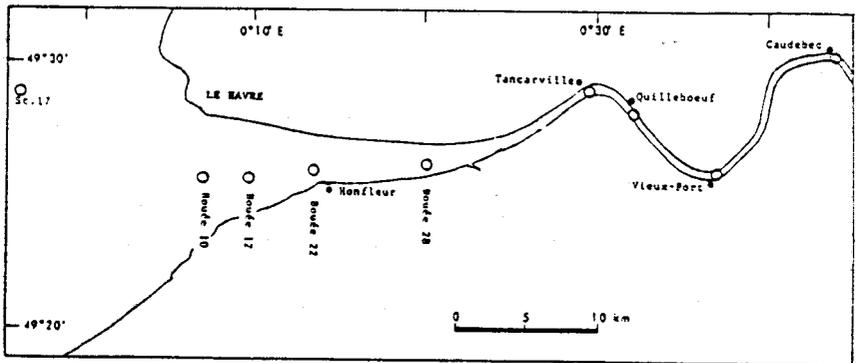
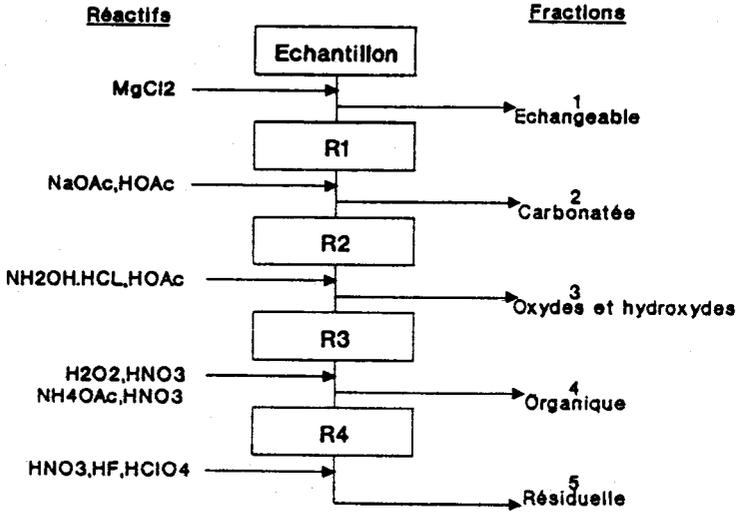


Figure III, 21: Schéma d'extraction séquentielle proposé par TESSIER et al (1979) et localisation des sites sur lesquels cette extraction a été effectuée.

		Ca	Fe	Al	Mn	Zn	Zr	Sr	Pb	Cu
MDESEC1	F1	16,88	0,18	0,25	18,21	7,82	4,82	18,55	2,43	0,00
	F2	70,83	0,22	0,32	42,89	40,50	4,54	39,57	3,78	1,46
	F3	9,74	18,32	1,84	23,58	23,46	2,85	10,77	39,13	27,40
	F4	0,78	12,28	3,54	2,79	10,75	5,18	0,00	10,14	43,88
	F5	1,76	88,89	93,93	12,71	17,46	82,59	31,09	44,71	27,25
IEUXPORT	F1	12,30	0,00	0,12	17,43	3,82	3,80	16,16	2,70	0,00
	F2	79,90	0,92	0,28	47,78	46,18	3,47	40,00	5,41	2,22
	F3	5,01	23,33	1,85	16,80	21,18	2,22	5,76	17,80	19,03
	F4	0,46	8,80	2,14	1,80	9,71	4,11	0,00	11,02	51,37
	F5	2,32	66,95	85,60	16,17	18,57	86,59	38,08	63,06	27,36
HUILLEBEUF	F1	8,88	0,10	0,15	14,87	6,24	7,93	15,19	1,57	0,00
	F2	84,77	0,11	0,20	49,83	46,60	7,48	58,30	2,50	2,73
	F3	4,97	21,37	2,38	20,83	23,16	4,78	7,59	37,20	31,39
	F4	0,43	12,07	3,48	2,28	8,46	8,65	0,00	10,92	40,41
	F5	0,93	66,35	93,77	12,19	15,53	71,16	18,90	48,65	25,47
TANCARVILLE	F1	0,13	0,00	0,00	2,23	0,00	0,00	22,13	2,70	1,20
	F2	80,88	2,87	0,50	54,04	43,43	13,68	56,40	12,10	15,94
	F3	9,10	33,26	6,38	32,07	34,24	10,28	10,09	33,96	15,48
	F4	0,00	6,21	1,83	1,50	5,08	14,41	0,60	17,62	33,66
	F5	0,00	57,65	91,27	10,15	17,23	61,82	10,77	33,49	33,66
BOUEE 28	F1	11,97	0,00	0,14	11,87	0,00	7,43	31,00	2,51	0,00
	F2	80,58	0,87	0,48	42,90	39,66	7,18	48,33	1,09	2,40
	F3	6,37	26,15	1,97	27,92	22,80	4,61	8,27	38,56	32,90
	F4	0,41	16,59	3,84	3,99	15,67	8,23	0,00	8,33	36,39
	F5	0,67	56,28	83,56	13,32	22,33	72,55	12,40	49,39	28,30
BOUEE 22	F1	9,11	0,00	0,00	1,96	0,00	11,80	28,72	4,14	1,84
	F2	71,26	3,02	0,84	52,94	40,67	11,57	47,25	8,05	13,76
	F3	12,04	33,81	5,56	37,92	34,86	9,29	10,63	55,87	15,52
	F4	0,75	11,82	4,84	3,73	8,66	12,24	0,97	13,81	46,45
	F5	6,84	51,33	89,13	3,44	15,80	55,07	12,41	18,37	22,82
BOUEE 12	F1	20,43	0,00	0,00	7,98	0,00	6,26	43,44	15,18	0,00
	F2	70,59	2,70	0,27	39,54	31,21	6,15	28,28	12,59	7,33
	F3	5,49	13,94	1,45	12,05	20,99	4,87	3,84	30,74	17,61
	F4	0,00	3,75	0,63	1,06	3,31	6,48	0,00	6,30	34,44
	F5	3,19	79,60	97,65	39,36	44,47	76,21	24,43	35,18	41,83
BOUEE 10	F1	11,05	0,00	0,45	8,90	1,80	7,50	33,68	2,60	0,33
	F2	81,17	0,82	0,48	44,60	41,60	7,12	45,76	2,15	7,21
	F3	7,18	18,24	1,86	28,57	20,42	4,75	8,68	37,25	25,00
	F4	0,00	11,83	3,18	5,30	13,16	9,13	1,27	13,17	35,17
	F5	0,48	69,28	94,02	12,50	22,99	71,48	10,91	44,81	32,29
STATION17	F1	11,59	0,00	0,00	6,87	0,00	9,49	35,90	9,87	0,00
	F2	73,96	4,48	0,70	54,88	38,25	9,53	45,78	13,35	1,44
	F3	13,17	37,72	5,89	23,79	32,96	7,28	11,04	42,51	17,14
	F4	0,80	1,56	4,80	3,81	13,48	9,98	0,00	14,23	39,24
	F5	0,67	60,66	88,96	10,84	15,30	63,73	7,26	20,03	42,18

Tableau III, 8: Résultats analytiques des extractions séquentielles de la campagne des 13 et 14 Avril 1987

au long de l'estuaire. Des tendances apparaissent cependant clairement. L'aluminium se retrouve en moyenne à plus de 93% dans la phase résiduelle. C'est essentiellement un métal de constitution (aluminosilicates). Il en est pratiquement de même pour le fer (65% en moyenne dans la dernière fraction) qui est également présent à 20% en moyenne dans la fraction oxydes et hydroxydes de fer et manganèse. L'importance de la fraction résiduelle montre bien le caractère ménagé des attaques conduisant aux quatre premières fractions. Ces métaux (Al, Fe) sont souvent utilisés pour les normalisations.

Par contre, le calcium, dernier élément majeur étudié, est toujours à plus de 80% engagé dans les phases échangeable et carbonatée (Figure III,22).

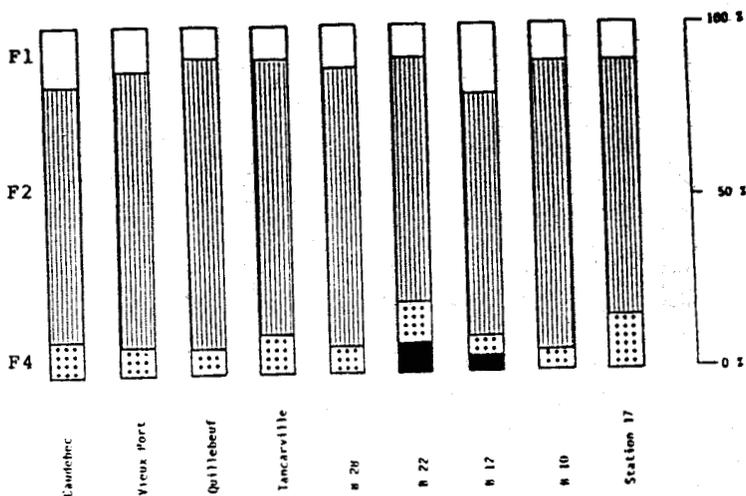
Le strontium est présent principalement dans les fractions échangeable, carbonatée et résiduelle. Il semble avoir peu d'affinité pour la matière organique particulaire. Il se distingue du calcium par sa présence plus marquée dans la fraction résiduelle.

Le zirconium, quant à lui, est surtout localisé dans la dernière phase, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres estuaires comme la Gironde, la Loire et la Garonne (NIREL et al, 1985; NIREL, 1987; MARTIN et al, 1987).

Le manganèse et le zinc ont un comportement très proche (Figure III,23). La fraction échangeable diminue d'amont en aval, elle disparaît même pour le zinc dès le début de la zone estuarienne (Tancarville). Le zinc est plus labile que le manganèse. La fraction carbonatée est prédominante pour les deux métaux. Elle est plus importante en aval qu'en amont pour le manganèse (plus de 50% au niveau de la station 17). Le zinc possède une affinité pour la matière organique un peu plus marquée que le manganèse.

Le cuivre (Figure III,24) se rencontre dans toutes les phases à l'exception de la phase échangeable. Il est

REPARTITION DU CALCIUM



REPARTITION DU FER

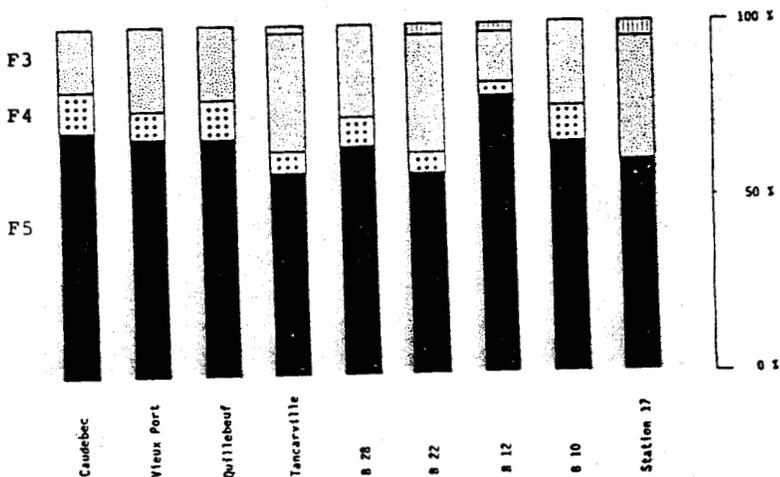
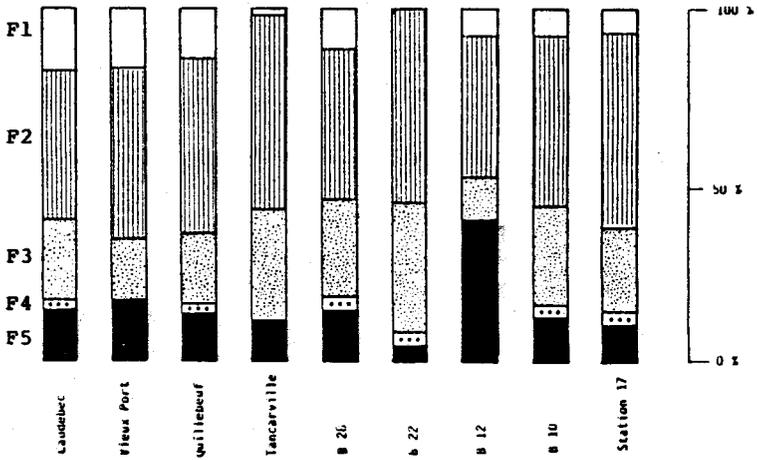


Figure III.22: Répartition du calcium et du fer dans les particules en suspension, campagne Avril 1987. (F1: échangeable, F2: carbonaté, F3: oxyde et hydroxyde de Fe et Mn, F4: organique, F5: résiduel)

REPARTITION DU MANGANESE



REPARTITION DU ZINC

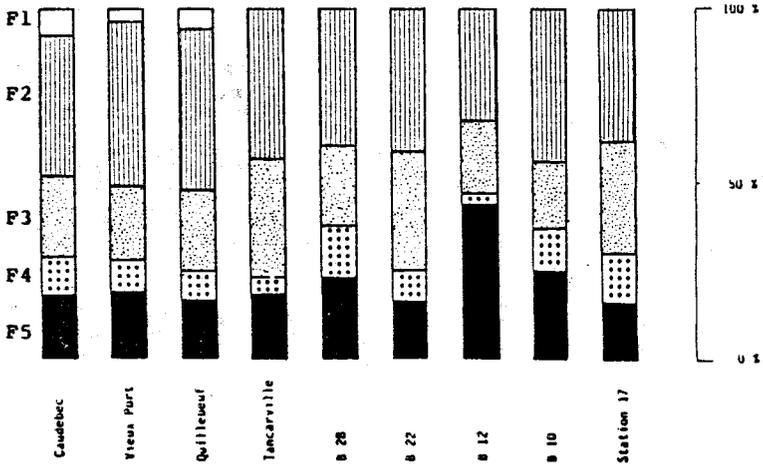
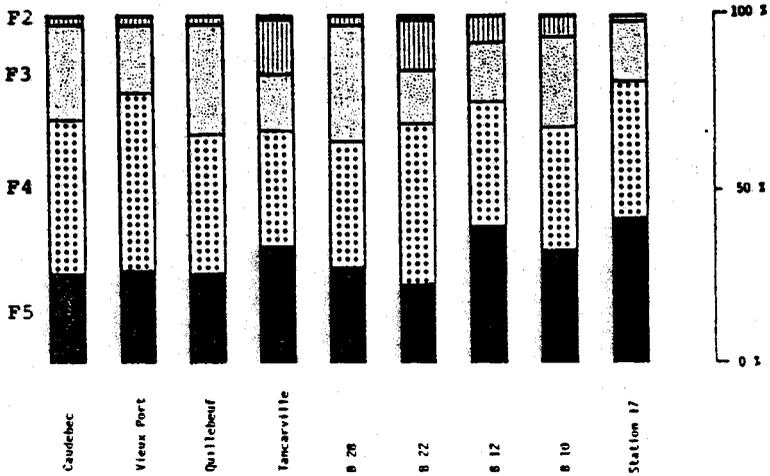


Figure III, 23: Répartition du manganèse et du zinc dans les particules en suspension, campagne Avril 1987. (F1: échangeable, F2: carbonat, F3: oxyde et hydroxyde de Fe et Mn, F4: organique, F5: résiduel)

REPARTITION DU CUIVRE



REPARTITION DU PLOMB

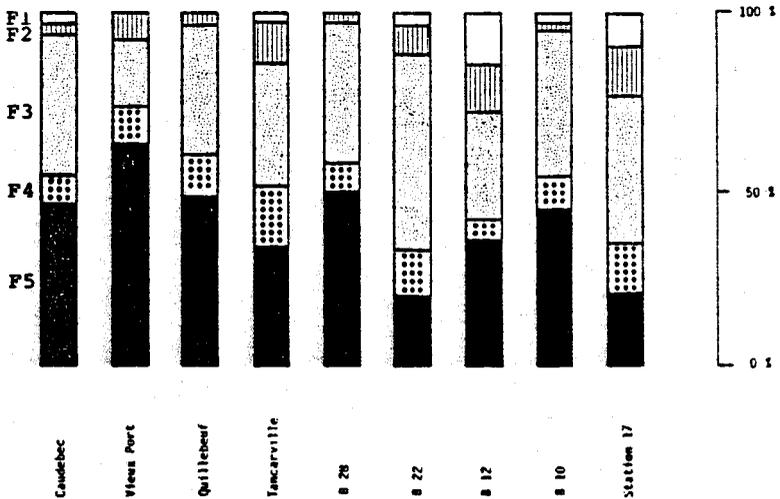


Figure III,24: Répartition du cuivre et du plomb dans les particules en suspension, campagne Avril 1987. (F1: échangeable, F2: carbonaté, F3: oxyde et hydroxyde de Fe et Mn, F4: organique, F5: résiduel)

majoritairement présent dans la fraction organique (40% environ). La fraction résiduelle a tendance à augmenter d'amont en aval, alors que pour le plomb la tendance inverse est observée. Ce dernier métal est principalement réparti dans les fractions trois et cinq (oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse et résiduelle). Il apparaît dans la phase échangeable vers l'aval.

Ainsi le manganèse et le zinc apparaissent plus facilement mobilisables que le cuivre et le plomb. En effet, de 70% à 90% du zinc et du manganèse se trouvent dans les quatre premières fractions alors que seulement 50 à 60% des deux autres métaux y figurent.

Malgré les différences dans les protocoles d'attaques suivis, les résultats obtenus sur le comportement général des métaux dans le matériel en suspension sont en bon accord avec les travaux récents effectués dans l'estuaire de la Seine par MARIN (1988) (fer et manganèse), dans la Loire, la Garonne et le delta du Rhône par NIREL (1987). (calcium, zinc, fer, zirconium) et dans des fleuves du Canada (Yamaska et Saint François) par TESSIER et al (1980) (manganèse, fer, zinc, plomb, cuivre).

La confirmation de cette répartition des métaux dans la phase solide par mesures directes n'est pas chose aisée. Cependant, tout au moins en ce qui concerne le manganèse, il nous a paru judicieux d'utiliser les propriétés paramagnétiques de cet élément pour tenter, à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), de distinguer dans les particules en suspension quelques unes de ses formes chimiques. (Mn^{++} inséré dans divers composés, sels de manganèse etc...).

C) ETUDE DES PARTICULES PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E)

1) Rappels théoriques

a) Généralités

L'énergie fournie par un champ magnétique oscillant peut être captée par des électrons d'un échantillon soumis à un champ magnétique statique H_0 , s'ils se trouvent dans les conditions de résonance. Cette excitation peut entraîner le passage d'un électron vers un état électronique supérieur induit par effet Zeeman. L'équation fondamentale gouvernant l'énergie requise par cette transition est:

$$E = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H \quad (\text{CARRINGTON et Mc LACHLAN, 1967})$$

h : Constante de Planck

ν : Fréquence de radiation électromagnétique

g : Facteur de Landé

β : Magnéton de Bohr

H : Champ magnétique appliqué

Seules sont permises les transitions qui obéissent à la règle de sélection:

$$\Delta M_S = \pm 1$$

ΔM_S : Ecart entre les moments magnétiques de spin

Dans le cas où il existe un couplage électron - noyau une seconde règle de sélection permet de déduire les transitions hyperfines possibles:

$$\Delta M_I = 0$$

ΔM_I : Ecart entre les moments de spin nucléaire

Dans le cas de l'ion Mn^{2+} le nombre d'électrons célibataires varie selon la nature du complexe formé (Champ fort - Champ faible), il est de 1 ou 5.

Le nombre de transition est égal à $2I + 1$ pour un élément possédant un électron célibataire (I est le spin nucléaire). Pour le manganèse, $I = 5/2$, la structure hyperfine est donc composée de six raies, chaque raie est la résultante de trois raies lorentziennes dues aux cinq transitions électroniques suivantes (d'après la règle de Pauli)

$$|\pm 5/2\rangle \longleftrightarrow |\pm 3/2\rangle, \quad |\pm 3/2\rangle \longleftrightarrow |\pm 1/2\rangle, \quad |^+1/2\rangle \longleftrightarrow |-1/2\rangle$$

L'élargissement des raies de résonance H dépend de deux paramètres, ΔH_I et ΔH_D selon la relation:

$$\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_D$$

avec

ΔH_I : élargissement dû aux processus de relaxation collisionnels ion - solvant (RUBINSTEIN et al., 1971; LUCKHURST, 1971).

ΔH_D : élargissement dû à l'interaction dipolaire entre deux ions voisins, ce terme est proportionnel à $1/r^3$, r distance moyenne entre 2 ions voisins (Mn^{2+} - Mn^{2+} par exemple) (HINCKLEY et MORGAN, 1966).

b) Interaction dipôle - dipôle

Dans le cas des solutions diluées, les interactions ion - ion sont faibles ce qui entraîne une diminution de l'élargissement ΔH . Ce dernier dépend alors exclusivement de ΔH_I . En phase solide, le terme ΔH_I est négligeable devant ΔH_D et les interactions dipôles - dipôles sont responsables de l'élargissement. Mc BRIDE et al (1975 a, b et c) ont observé ce phénomène dans le cas du manganèse et du fer présents dans les smectites et les vermiculites.

c) Interaction spin - spin

La valeur du champ magnétique en un point situé à une distance d'un dipôle de moment magnétique μ est voisine de μ/r^3 . Par contre, sous l'action d'un champ extérieur H_z (direction conventionnelle axe z) est donnée par la relation:

$$H_T = H_z + \sum H_{local}$$

Il est donc nécessaire d'estimer le terme H_{local} et d'étudier sa variation afin de déterminer l'effet du champ appliqué sur les transitions de spins.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure III,25 l'influence d'un champ magnétique externe H_z sur 2 électrons A et B (séparés par une distance r) de moments magnétiques respectifs μ_A et μ_B . On observe au niveau de chaque électron un champ magnétique induit qui a pour expression, dans le cas par exemple de l'électron B:

$$H_{B_z} = \mu_{B_z} \cdot (1 - 3\cos^2\theta)/r^3$$

H_{B_z} : Composante statique du champ magnétique en B parallèle à H_z

μ_{B_z} : Composante z du moment magnétique de B

θ : angle entre r et H_z

Dans le cas général, la résultante des moments magnétiques des différents électrons qui entourent le système peut être représentée par la relation:

$$H_{local} = \sum H_{iz} = \sum \mu_{iz} \cdot (1 - 3\cos^2\theta_i)/r^3$$

i représente le i^{ème} électron

Le champ total en chaque atome est donc $H_z + H_{local}$.

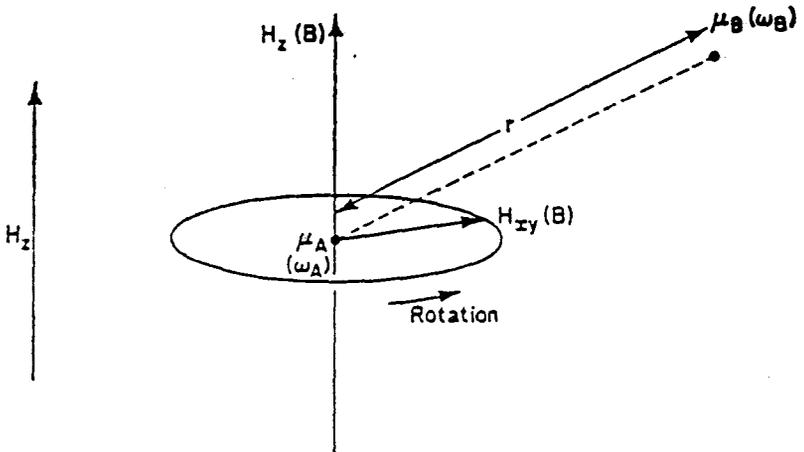


FIGURE III,25: Interaction de deux dipôles magnétique:
 μ_A et μ_B dans un champ magnétique H_z
(d'après AYSCOUGH, 1967)

Dans un système aléatoire (solide amorphe) chaque électron a un environnement particulier et différent des autres et par conséquent un champ local différent. Les interactions spin - spin et dipôle - dipôle influent donc sur l'écart, entre les raies de résonance, par diminution du temps de vie de l'état de spin responsable de la transition (AYSCOUGH, 1967).

L'examen des spectres R.P.E. permet donc de différencier différents aspects structuraux d'élément paramagnétique. Ainsi SKIKER (1989) a montré, dans le détroit du Pas de Calais, que les particules marines contenant du carbonate de manganèse et les particules contenant du manganèse adsorbé sur des calcites (Figure III,26) ont des spectres R.P.E. différents. Dans le premier cas, où les particules ne comportent que du manganèse sous forme de carbonate, seules sont observées les interactions dipôle - dipôle.

Dans le second, les interactions spin - spin dues au manganèse adsorbé apparaissent (la disparition progressive de $MnCO_3$ est visible sur la figure III,26).

d) Avantages et inconvénients de l'application de la R.P.E. dans l'environnement

La résonance paramagnétique électronique apporte des informations très intéressantes sur la nature et l'état d'un métal dans l'environnement. De plus, cette méthode est non-destructive et très sensible. La reproductibilité est de l'ordre de 1% avec une précision de 3% (BURGESS et al, 1975). JANZEN (1972) a montré que la détection limite est de 1 ppm en phase solide.

Les spectres R.P.E. sont caractéristiques des espèces paramagnétiques. Les paramètres mesurés ou calculés tels que la valeur de g , le facteur de structure hyperfine A et le facteur de structure fine D donnent des informations sur l'environnement, la nature chimique, ainsi que l'état d'oxydation de l'espèce étudiée (Mn^{2+} , Mn^{4+} , VO^{2+} , Ti^{3+} ...).

La R.P.E. peut également être en analyse quantitative. Ainsi CARPENTER (1983) a mis au point le dosage du manganèse dans des échantillons naturels aqueux dans la gamme de 0,05 à 15 ppm avec une reproductibilité 3 à 5% à partir des intensités des spectres, en n'utilisant que 0,2 ml d'échantillon. De plus cette méthode a été utilisée pour étudier la répartition du manganèse en ses différentes formes solubles dans les eaux douces (CHISWELL et al, 1987).

Les inconvénients majeurs de cette technique sont dus :

- au nombre limité d'espèces paramagnétiques
- à la nécessité d'utiliser parfois de très basses températures pour l'obtention de spectres ($77^{\circ}K$ à $4^{\circ}K$)
- aux interférences dues à la présence de plusieurs espèces paramagnétiques dans les échantillons naturels.

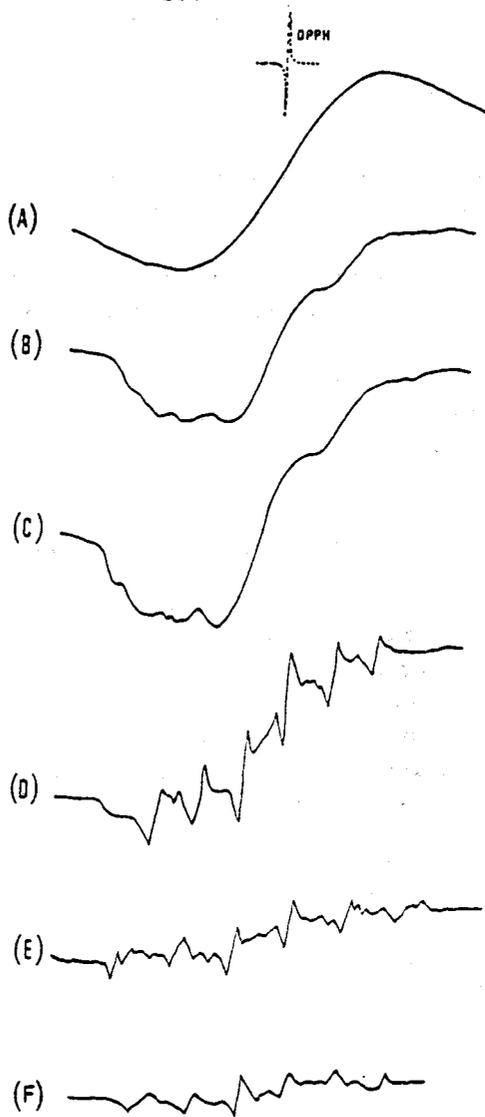


Figure III, 26: Spectres R.P.E des particules en suspension prélevés dans le port de Boulogne et le détroit du Pas de Calais. D'après WARTEL et al 1990

A: $MnCO_3$ préparé au laboratoire

B, C, et D: suspension de la Darse (Port de Boulogne)

E: suspension - surface - sortie de la Darse

F: suspension du large "Détroit du Pas de Calais"

2) Application de la R.P.E. à l'étude des suspensions présentes dans la Seine

Les spectres R.P.E. des particules en suspensions de l'estuaire de la Seine sont dans l'ensemble quasi identiques pour tous les prélèvements (Figure III,27). Plus de cinquante spectres d'échantillons différents ont été réalisés. Ces spectres sont constitués d'une enveloppe d'élargissement $\Delta H = 700 \pm 30$ gauss, à laquelle se superposent sept raies: 6 raies équivalentes qu'on peut attribuer au manganèse (II) inséré dans un réseau bien défini (Mc BRIDE, 1979; PINGITORE 1988) et une septième raie très fine ($g = 2,0030$, $\Delta H = 3,5$ gauss) au niveau de la référence strong - pitch ($g = 2,0028$).

Cette étude comportera trois parties:

- étude de la bande large
- étude des six raies équivalentes
- étude de la raie supplémentaire

a) Etude de la bande large

Cette bande large correspond à l'interaction dipôle - dipôle. Son élargissement est influencé par la distance entre les atomes de manganèse voisins. L'étude de l'élargissement peut permettre l'identification de la nature du complexe de manganèse présent dans les suspensions.

a) Etude des différentes phases de manganèse

Nous avons reporté dans le tableau III,9, l'élargissement ΔH , le facteur g de Landé et la densité pour différents sels de manganèse commercialisés ou préparés dans le laboratoire, susceptibles ou non d'être rencontrés dans le milieu naturel. L'évolution de l'élargissement est aussi représentée en fonction de la densité (Figure III,28), paramètre relié à la distance interatomique pour une même structure. Malgré la diversité des structures cristallines

COMPOSES		g	ΔH (Gauss)	DENSITE
$Mn(OH)_2$	*	2,003	700	-
$\gamma . MnOOH$	*	2,004	670	4,200
$\alpha . Mn_2O_3$	*	2,004	840	4,500
Mn_3O_4	*	2,003	1130	4,850
MnO_2	**	2,003	2700	5,026
$MnCl_2 . 4H_2O$	**	2,003	500	2,107
$MnCl_2$ anhydre	**	2,003	820	2,977
$MnSO_4 . 4H_2O$	**	2,003	190	2,107
MnF_2	*	2,003	1490	3,980
$Mn_3(PO_4)_2 . 3H_2O$	**	2,003	400	3,102
$MnCO_3$	**	2,003	380	3,125
$Mn(\text{acetate}) . 4H_2O$	**	2,003	335	1,589
$Mn(\text{formiate}) . 2H_2O$	**	2,004	220	1,953
$Mn(\text{benzoate})$	*	2,003	550	-
$Mn(\text{oxalate})$	*	2,003	265	2,430

* Préparé au laboratoire

** Commercialisé

Tableau III,9: Etude de quelques paramètres de spectre R.P.E. de certains sels de manganèse commercialisés ou préparés dans le laboratoire, susceptibles ou non d'être présents dans le milieu naturel.

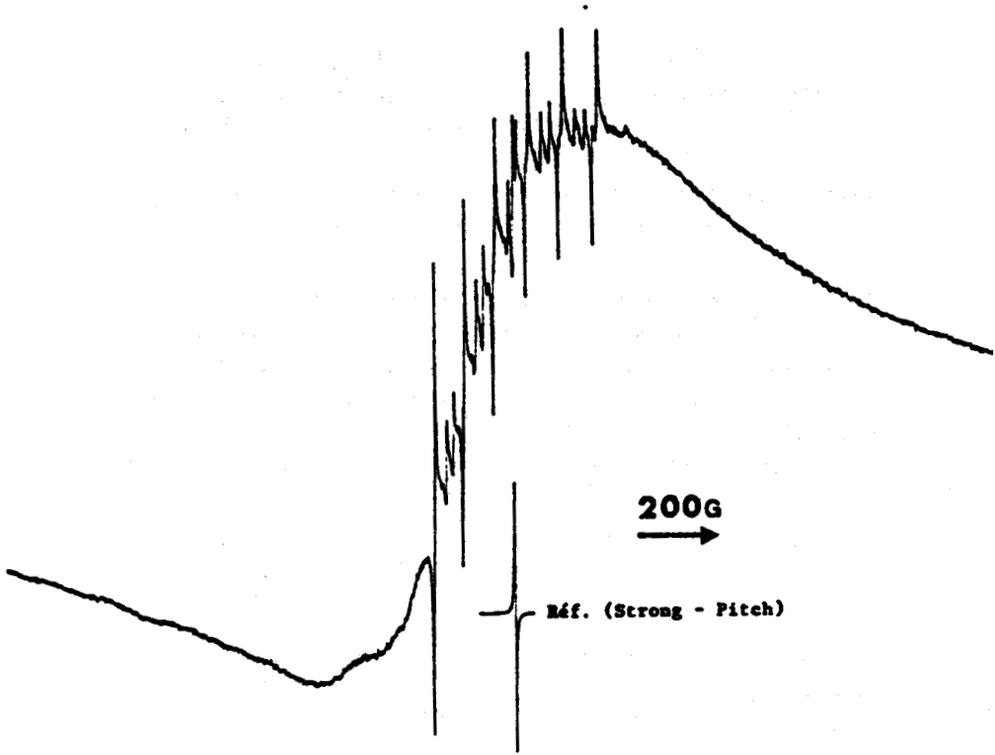


Figure III, 27: Spectre R.P.E. des particules en suspension de l'estuaire de la Seine (Scan de 4000 Gauss)

des différents composés du manganèse, on constate une influence de la densité sur l'élargissement du spectre en accord, tout au moins qualitatif, avec l'équation du champ local donné dans le paragraphe précédent

$$H_{\text{local}} = \sum H_{iz} = \sum \mu_{iz} (1 - 3 \cos^2 \theta_i) / r^3$$

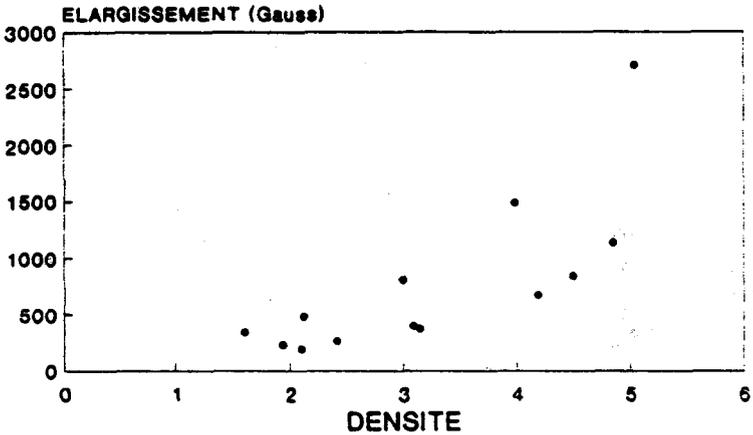


Figure III,28: Evolution des élargissements de spectres R.P.E. de quelques sels de manganèse en fonction de leurs densités respectives

la densité dépendant à la fois de la masse molaire du composé et du cube de la distance interatomique r .

La valeur moyenne de l'élargissement ΔH pour les échantillons des suspensions de la Seine étudiés est 700 ± 30 gauss. Cette valeur est très proche de celle observée par Mc BRIDE (1979): 677 gauss pour un hydroxyde de manganèse fraîchement précipité. Cependant la chimie du manganèse est très complexe. En effet, d'après PASCAL (1960) l'hy-

droxyde de manganèse précipité évolue au cours du temps. Il correspondrait d'abord à un composé ayant la structure du sesquioxyde $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ qui se transformerait rapidement en $\gamma\text{-MnOOH}$ (la manganite) qui peut être considéré comme une forme hydratée de Mn_2O_3 . FEITKNECHY et al (1962) supposent lors de l'oxydation et de la précipitation de Mn^{++} , la formation transitoire de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. STUMM et GIOVALINI (1976) proposent, lors de l'oxydation du manganèse dans les eaux des lacs artificiels, la formation de complexes mixtes de Mn_3O_4 et $\beta\text{-MnOOH}$ qui se décomposent en $\gamma\text{-MnOOH}$. Ils n'ont pas observé la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. HEM et LIND (1983) suggèrent que le $\gamma\text{-MnOOH}$ se formerait directement sans intermédiaire en présence de sulfate. Enfin FRE ZEL (1980) et GMELINS (1972) signalent que lorsque MnOOH est produit dans une réaction chimique, il existe sous forme de manganite $\gamma\text{-MnOOH}$, la stabilité serait supérieure aux autres formes d'hydrate de MnOOH . Dans l'eau la manganite serait sous forme d'hydrate et ne correspondrait à la composition MnOOH qu'après séchage à 100°C .

Tous ces travaux tendent à montrer que le terme ultime de l'oxydation de Mn (II) en Mn (III) est la manganite $\gamma\text{-MnOOH}$.

Afin d'obtenir les spectres R.P.E. des différents oxydes de manganèse nous avons entrepris l'étude:

- du produit résultant de la précipitation de Mn^{++} par la soude qui devrait être la manganite hydratée. L'élargissement du spectre R.P.E. est de 700 gauss. (l'addition de fer dans le précipité ne change pas le spectre, ce qui montre l'absence d'interaction dipôle - dipôle fer - manganèse). Le composé obtenu séché à 100°C donne un élargissement de 670 gauss, il devrait correspondre à MnOOH anhydre.

- de $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ préparé selon PASCAL (1960) par deshydratation sous vide à 600°C du produit précédent. L'élargissement du spectre R.P.E. est égal à 840 gauss

- de Mn_3O_4 préparé à partir de MnO_2 chauffé pendant 16 h à $1100^\circ C$. L'élargissement est de 1130 gauss

- de MnO_2 commercial, l'élargissement est de 2700 gauss.

Il ne nous a pas été possible pour l'instant de préparer les hydroxydes α . $MnOOH$ (groutite) et β . $MnOOH$. L'existence de ce dernier est mise en doute (PASCAL, 1960).

Notre étude montre que la résonance paramagnétique électronique permet de différentier les oxydes ou hydroxydes γ . $MnOOH$, α . Mn_2O_3 , Mn_3O_4 et MnO_2 .

8) Application aux suspensions de la Seine

La bande large du spectre R.P.E. des suspensions de Caudebec (échantillon riche en manganèse particulaire) a un élargissement de 700 ± 30 gauss. Cette valeur est identique à celle du γ . $MnOOH$ préparé par précipitation de l'hydroxyde. Le spectre R.P.E. du solide résultant d'un chauffage de l'échantillon "Caudebec" à $850^\circ C$ pendant trois heures (Figure III,29b) présente en plus des six raies, une bande large $H = 680 \pm 20$ gauss. Ce spectre peut correspondre à la manganite deshydratée. Le sesquioxyde α . Mn_2O_3 n'est pas formé au cours de ce traitement thermique sous pression normale. HARIYA (d'après FREZEL (1980)) a réalisé l'analyse thermique différentielle de groutite et manganite. Les deux courbes similaires (Figure III,30) présentent à $395^\circ C$, un pic endothermique marqué qui correspond à la deshydratation aboutissant au sesquioxyde Mn_2O_3 ; un second signal à $1000^\circ C$ indique la conversion de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 .

Quoique n'ayant pu préparer le α . $MnOOH$ et le γ . Mn_2O_3 , l'ensemble de ces résultats semble donc montrer qu'une partie du manganèse présent dans les suspensions de Caudebec se trouve sous forme de manganite γ . $MnOOH$. Il faut remarquer que la préparation du α . $MnOOH$ se fait à l'aide de réactifs non présents généralement dans le milieu naturel (γ . MnO_2

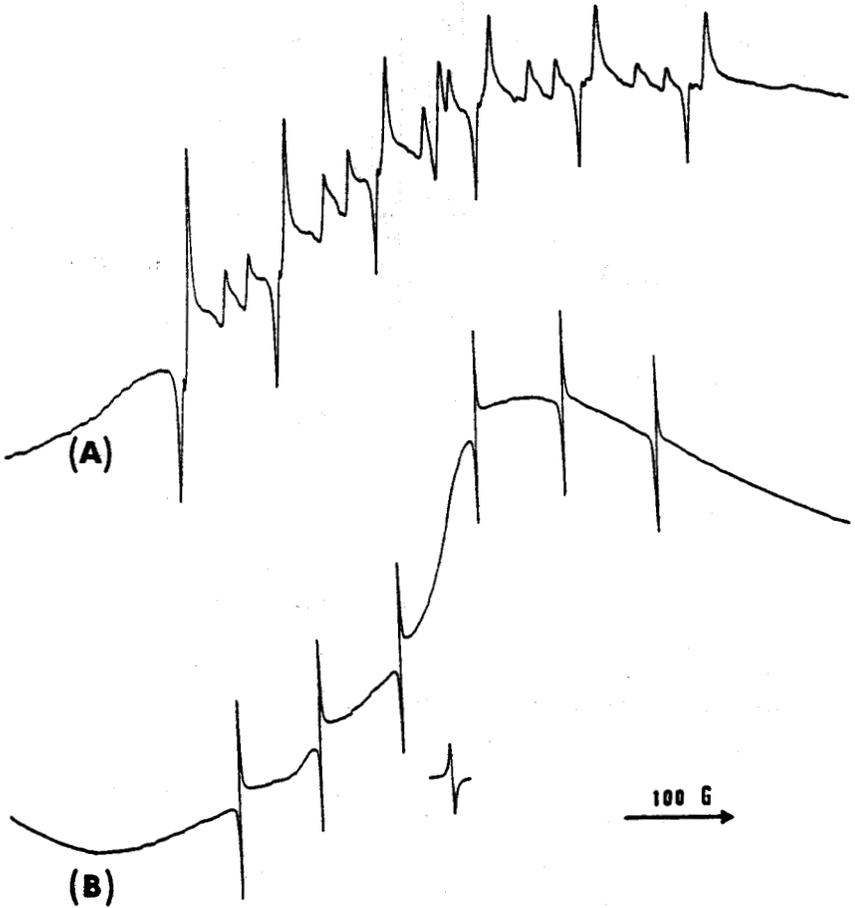


Figure III,29: Spectres R.P.E. des suspensions de Caudebec
A: échantillon brut
B: Après calcination à 850°C durant 3heures

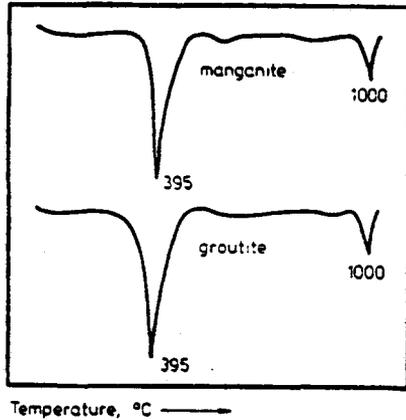


Figure III, 30: Spectre d'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D.) de la manganite et de la groutite d'après HARIYA (cité dans FREZEL (1980)).

en suspension dans le xylène + alcool cinnamique) (GMILINS, 1972).

b) Etude des 6 raies équivalentes

Les six raies équivalentes résultant d'un couplage électron-noyau, peuvent être attribuées à du manganèse inséré dans le réseau d'un composé bien défini.

Le calcul de l'écart "A" (Figure III,31) entre deux raies principales, dit facteur de structure hyperfine (PAKE, 1962), donne une information sur la nature du réseau dans lequel l'élément est inséré. La valeur moyenne de A trouvée pour les suspensions de la Seine est de 95 ± 1 gauss.

Le tableau III,10 où sont reportées les valeurs du facteur A dues à l'insertion du manganèse dans différents composés présents dans la nature montre que dans la Seine

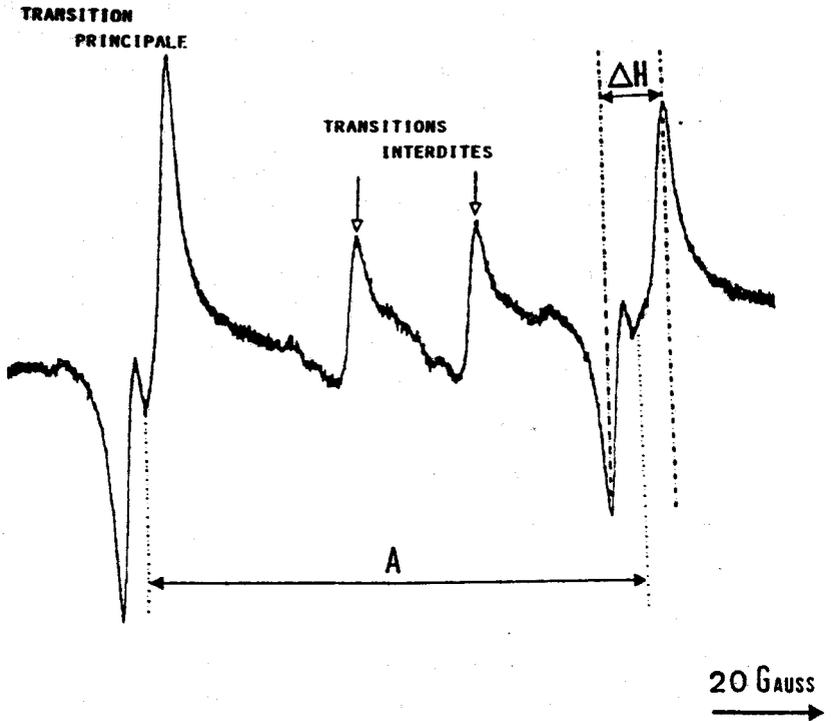


Figure III, 31: Transition entre deux raies principales de la structure hyperfine du manganèse et le doublet des raies interdites de la structure fine

A: facteur de structure hyperfine

ΔH : élargissement d'une raie principale

COMPOSES	A (Gauss)	AUTEURS
MgS	80,1	AUZINS et al (1975)
CaS	82,2	"
SrS	76,2	"
MgO	86,9	LOW et al (1965)
CaO	87,2	"
SrO	85,9	"
MgCO ₃	92,2	WILDEMAN (1970)
MgCa(CO ₃) ₂ symétrique	92,4	"
- asymétrique	93,9	"
CaCO ₃ - calcite	94,0	"
- aragonite	94±1	WHITE et al (1977)
Suspension de la DARSE (port de Boulogne)	90±4	SKIKER (1989)
Suspension de la SEINE	95±1	Ce travail

Tableau III,10: Comparaison de la valeur de A (facteur de structure hyperfine) caractérisant l'adsorption du Mn²⁺ sur les différents composés.

le manganèse est adsorbé dans le carbonate de calcium. Cette grandeur ne permet pas d'identifier la structure cristallographique du carbonate de calcium. L'étude de la structure hyperfine du spectre ne permet de déterminer que la nature du réseau. Par contre l'étude du facteur de structure fine D donne accès à la structure cristallographique. En effet il existe dix raies supplémentaires entre les raies principales qui correspondent aux transitions hyperfines interdites (Figure III,31) ou le moment nucléaire MI varie de ± 1 comme l'ont montré BLEANEY and RUBINS (1961). Ces raies apparaissent lorsque l'axe du cristal est orienté aléatoirement c'est à dire ni parallèlement ni perpendiculairement à la direction du champ magnétique appliqué.

Le facteur de structure fine "D" peut être déterminé à partir du rapport (IR) des surfaces des dix raies secondaires et des six raies principales par la relation suivante:

$$D/g_B = \frac{H^0}{(\sin 2\theta)} \left[1 + \frac{S(S+1)}{3m(m-1)} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{IR}{I(I+1) - MI^2 + MI} \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec

S: spin total

θ : angle entre l'axe du cristal et le champ H^0
dans le cas d'un cristal pur

$\sin 2\theta$: facteur de pondération

m: moment de spin

Le spectre n'étant pas affecté par une modification de l'angle: champ magnétique axe cristal, nous pourrions restreindre θ dans l'intervalle $0 < \theta < \pi/2$ et dans ce cas le facteur de pondération est égal à $\sin \theta$. L'expression devient d'après ABRAGAM et BLEANEY (1971) pour $S = 5/2$ et $I = 5/2$

$$D/g_8 = H^{\circ} \left[\frac{3.IR}{102,4 (35/4 - MI^2 + MI)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Les aires des pics sont calculées par la méthode de double intégration numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption.

La précision du calcul des aires dépend beaucoup de la résolution du spectre, le calcul de D n'est donc pas toujours satisfaisant. Une autre méthode de calcul beaucoup plus précise, a été signalée par BERTRAN-LOPEZ et CASTRO-TELLO (1980). Elle est basée sur l'utilisation de l'équation de BLEANEY et RUBINS pour le calcul de l'élargissement de la transition hyperfine centrale $+\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$

$$\Delta H = (2D^2/H_1) \left[1 + (16/H_1) (H_1 - 8.A.m)^2 / (9H_1 - 64.A.m) \right]$$

d'où on déduit

$$D = \left[\frac{1}{2} H_1 \Delta H / \left(1 + (16/H_1) (H_1 - 8.A.m)^2 / (9.H_1 - 64.A.m) \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec:

H_1 : Champ appliqué

m : Moment de spin

A : Facteur de structure hyperfine

ΔH : Elargissement d'une transition principale

Les valeurs de D trouvées dans le cas de nos échantillons de l'estuaire de la Seine sont égales à 84 ± 1 gauss, valeurs très proche de celles trouvées pour le réseau de la calcite. (Tableau III,11).

Pour confirmer ce résultat nous avons effectué sur les suspensions une acidification à pH = 5 pour éliminer la phase carbonatée et un chauffage à 850°C pour décomposer la calcite. Nous avons utilisé comme dans le cas des extractions séquentielles (chapitre précédent) un tampon acide acétique / acétate de sodium. Le spectre R.P.E. (Figure III,32b) montre bien la disparition des six raies relatives

COMPOSES	A(Gauss)	D(Gauss)	AUTEURS
Dolomite	92,4	165	WILDMAN (1970)
Dolomite	91,8	152	SCHINDLER et al (1969)
Aragonite	94,0	250	WHITE et al (1977)
MgO	86,9	20	BELTRAN-LOPEZ et al (1980)
Calcite	94,0	80	"
Calcite	93,9	81	HUND et al (1954)
Calcite	94,0	82	WILDEMAN (1970)
Suspension de la DARSE (port de Boulogne)	90±4	86±4	SKIKER (1989)
Suspension de la SEINE	95±1	84±1	Ce travail
CaO *	87±1	41±1	"
MgO **	87±1	25±1	"

*CaO résultant de la calcination à 850° C des suspensions de la SEINE
 **MgO résultant de la calcination à 850°C de MgCO₃ préparé au laboratoire

Tableau III,11: Comparaison des valeurs de D (facteur de structure fine) caractérisant l'insertion du Mn²⁺ dans quelques composés.

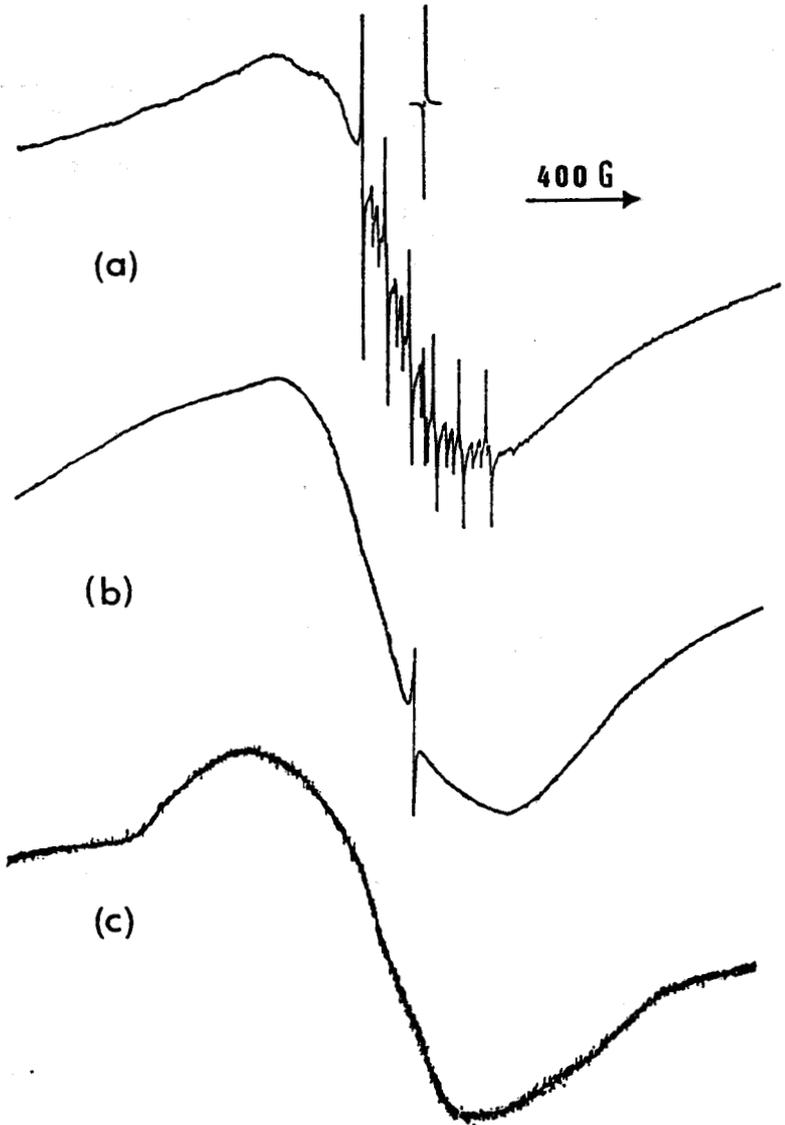
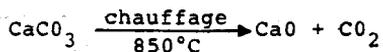


Figure III, 32: Spectres R.P.E. des particules en suspension (Caudebec - Seine)
a) Echantillon brut - b) après traitement pH = 5
(élimination des carbonates) - c) après calcination
à 450°C durant 2 heures.

au manganèse inséré dans le réseau de la calcite. Il ne reste que l'enveloppe large et le pic fin au niveau de la référence ($g = 2,003$).

Cette étude montre bien que les méthodes utilisées dans le paragraphe précédant pour réaliser l'extraction séquentielle des métaux contenus dans la phase carbonatée sont valables tout au moins en ce qui concerne le manganèse.

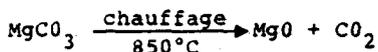
ANGUS et al. (1979) ont montré, en étudiant la stabilité de la calcite par A.T.D, que la décomposition commence à 650°C selon la réaction:



Nous avons donc chauffé les suspensions de Caudebec à 850°C durant trois heures. Le spectre R.P.E. obtenu est donné dans la figure III,29b, la première observation que l'on peut faire est la disparition presque complète des transitions hyperfines "interdites" ce qui traduit une réorganisation dans le système cristallin. La valeur du facteur A ($87,5$ gauss) est très proche de celle donnée par LOW et al (1965) pour CaO (Tableau III,10). La diminution de D, facteur de structure fine, calculé pour CaO selon:

$$D = \left[\frac{1}{2} \cdot H_i \cdot \Delta H / \left(1 + (16/H_i) (H_i - 8.A.m)^2 / (9 H_i - 64.A.m) \right) \right]^{1/2}$$

équation donnée précédemment, D ($41,5$ gauss), et l'élargissement d'une transition principale ($\Delta H = 3$ gauss) montrent que le système obtenu est plus symétrique que la calcite, ce qui est en accord avec la structure cubique de CaO. Pour confirmer l'obtention de CaO et non MgO (les valeurs de A relatives à ces deux composés sont très proches (cf tableau III,10), nous avons fait les mêmes expériences au laboratoire en insérant du manganèse dans le carbonate de magnésium, la décomposition par chauffage du MgCO_3 donne MgO selon.



Les spectres R.P.E. obtenus (Figure III,33), $g = 2,0029$, montrent le changement cristallin (MgCO_3 triclinique MgO cubique) et les valeurs de $H = 1,2$ gauss, $A = 87$ gauss et $D = 25,6$ gauss trouvées pour MgO prouvent que le système MgO est plus symétrique que CaO .

La disparition du carbonate de calcium par traitement thermique est confirmée par une étude par spectrométrie infra-rouge des suspensions brutes à température ambiante et après chauffage à 850°C (Figure III,34). Les spectres I.R. ont été réalisés au Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman (LASIR) sur un spectromètre à transformées de Fourier (IFS 113V BRUKER). L'échantillon a été placé dans des pastilles en bromure de potassium. Les pics et bandes d'absorption ont été identifiés à l'aide de données bibliographiques (VAN DER MAREL et BEUTELSPACHER, 1976; CAILLÈRE et al, 1982).

L'ensemble de ces résultats confirme qu'une partie du manganèse est insérée dans le réseau de la calcite. Ce mode d'insertion a fait l'objet de plusieurs études en laboratoire (Mc BRIDE, 1979 ; JOHNSON, 1982; FRANCKLIN et MORSE, 1982, 1983; MIDDEBURG et al 1987; PINGITORE et al, 1988), cette coprécipitation a été confirmée par l'étude des isothermes d'adsorption (PINGITORE, 1978; MORSE, 1986).

c) Etude de la raie supplémentaire

Le septième pic fin ($\Delta H = 3,5$ gauss, $g = 2,0030$) obtenu au niveau de la référence "strong - pitch" ($g = 2,0028$) à été observé dans tous les spectres R.P.E. des suspensions de la Seine et son estuaire et dans ceux d'une carotte de sédiment de 1 m prélevée en 1986 au niveau de Honfleur. Ce pic peut être spécifique aux particules de la Seine, puisqu'il n'est pas observé sur des particules

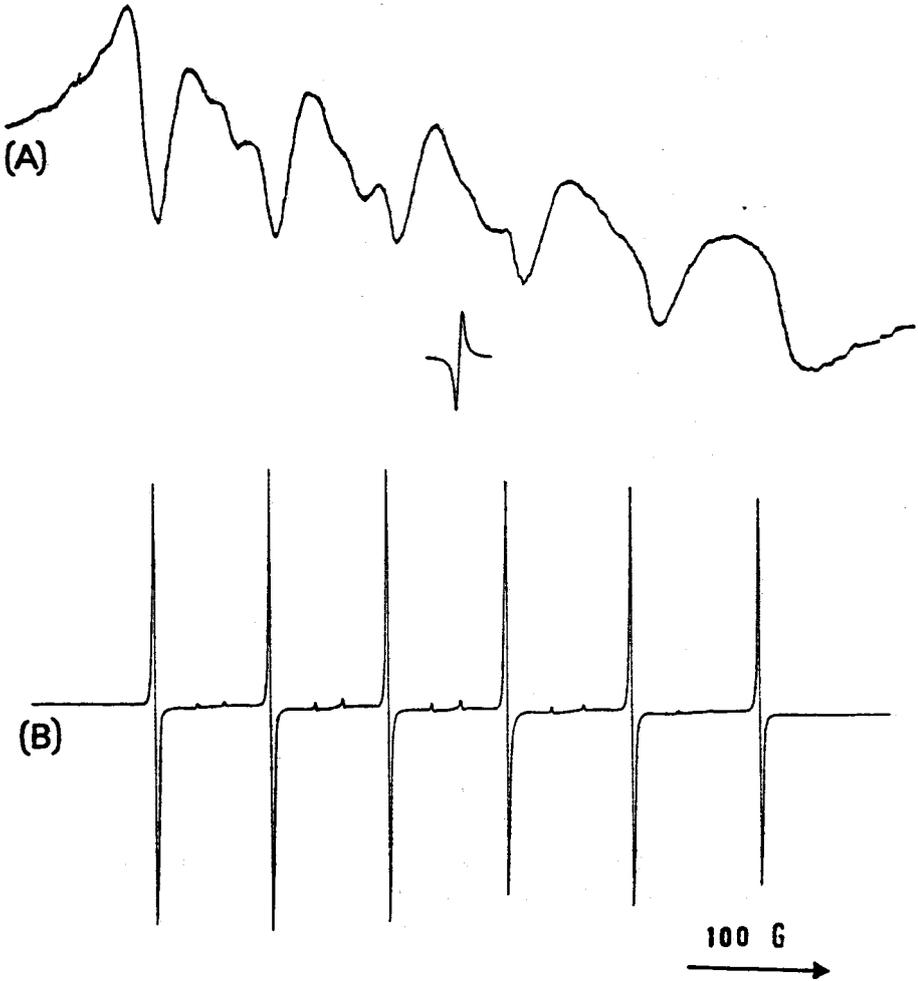


Figure III, 33: Spectres R.P.E. du Mn^{2+} insère dans:

a) $MgCO_3$ pur

b) MgO (après calcination de $MgCO_3$ à $850^\circ C$ durant 3 heures)

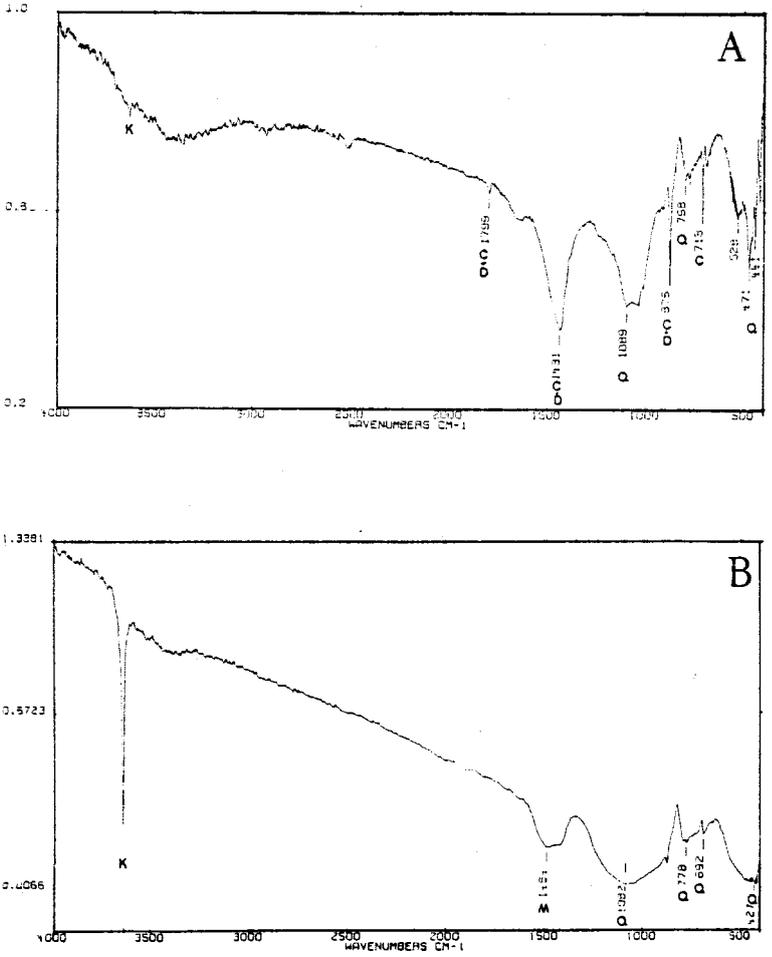


Figure III, 34: Spectres Infra-Rouge des particules en suspension
(K: Kaolinite, C: Calcite, D: Dolomite, M: Magnésite,
Q: Quartz)
A: échantillon brut
B: après calcination à 850°C durant 3 heures

prélevées soit dans la Somme ou sa baie, soit dans le port de Boulogne et la Manche Orientale.

Afin de caractériser l'espèce responsable de ce signal R.P.E., nous avons fait subir différents traitements aux suspensions. Ce pic demeure après attaque du sédiment par un tampon acétate de sodium acide acétique pH = 5 figure III,32b. Dans ce cas les six pics du manganèse inséré dans les carbonates disparaissent et seul demeure avec la bande large correspondant à "l'oxyde de manganèse", le pic étroit. Par contre par chauffage à 450°C durant deux heures, le signal R.P.E. du pic fin disparaît figure III,32c. Cette élimination de l'espèce responsable de ce signal est en faveur de la présence d'une substance organique tel le kérogène. En effet plusieurs auteurs signalent que la décomposition de la matière organique débute aux environs de 400°C (AYSCOUGH, 1967; STRICKLAND et al, 1968 ; EHRCHARDT, 1983).

En vue d'identifier cette espèce, nous avons pu montrer que:

- le composé est insensible aux attaques acides (HCl 6N) et basiques (Na OH 4N) pendant une nuit
- le composé n'est pas extrait par les solvants organiques polaires ou non polaires (les solvants utilisés sont les suivants: D.M.S.O, C₂H₅ OH. CHCl₃, CCl₄, T.H.F; et quelques mélange de solvants) au soxhlet pendant 24 heures.

L'ensemble de ces résultats tend à démontrer d'après le protocole d'identification donné par BOLT et al (1987) et résumé dans la figure III,35 que la substance responsable de cette raie supplémentaire fait partie de la classe des "Humines". Cette famille de composés provient de la dégradation de débris organiques, ou de matière colloïdale du sol. Ces humines sont beaucoup plus stables que les acides humiques et fulviques et peuvent former des composés peu labiles avec les argiles (Mc BRIDE, 1978; MORLAND et al 1989). Notons que ce "septième pic" a été observé pour

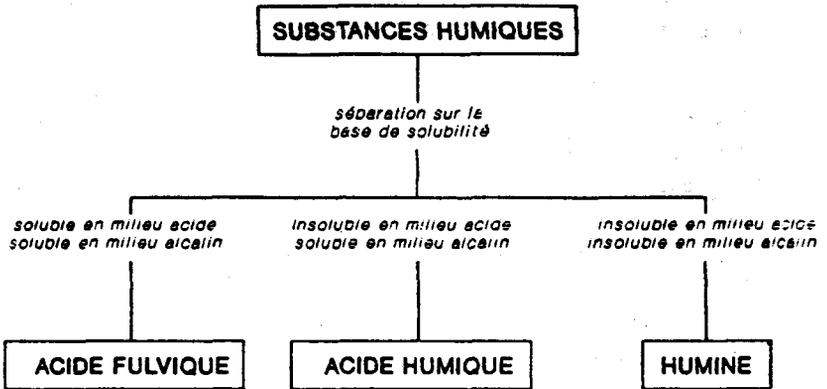


Figure III,35: Protocole de classification des substances humiques dans trois classes d'après BOLT et al (1987)

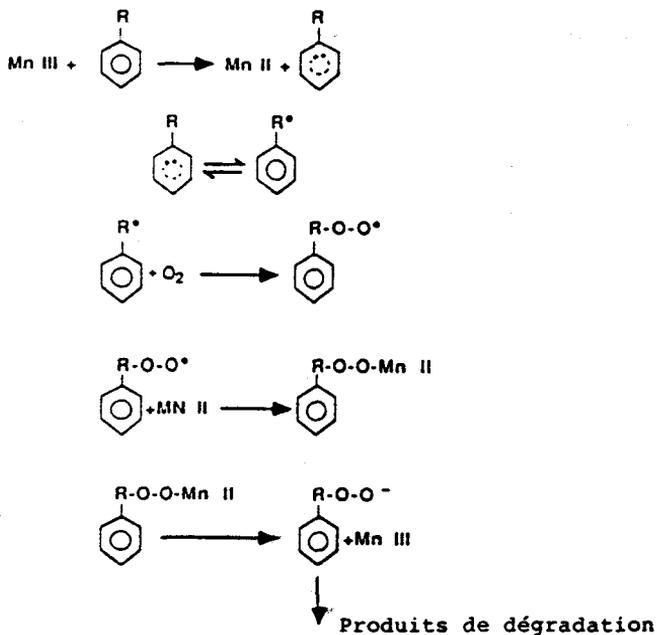
la première fois par REX (1960) lors de l'étude R.P.E. des lignines et des acides humiques. Cet auteur a montré que les radicaux formés sont très stables et peuvent, dans l'air, avoir une durée de vie supérieure à deux ans. D'autres auteurs (STEELINK, 1962, 1966; TOLLIN et al, 1963, 1966; RIFFALDI et al, 1972 a, 1972 b; ISHIWATAR, 1974; SLAWINSKA et al, 1975; HAYES et al, 1975; SENESI et SCHNITZER, 1977) se sont ensuite intéressés à une étude plus détaillée de ce signal dans divers composés naturels, dans les charbons (OGATA et al, 1985), les tourbes (ELORANTA et al, 1980, 1985; WIKANDER et al 1988) et dans les sédiments (ABDU-LHALIM et al, 1981; OGATA et al, 1985). Les valeurs de g et ΔH obtenues dans la majorité des cas varient entre 2,0026 et 2,0040 pour g et 1,8-7 gauss pour ΔH , tableau III,12.

La plupart des auteurs pense que ces radicaux stables proviennent de composés ou dérivés de type semiquinone formés par deshydrogenation ou par oxydation d'aromatiques

ECHANTILLONS	g	ΔH (Gauss)	AUTEURS
AF.rivière Oyster	2,0038	4,00	WILSON et al (1977)
AH.rivière Oyster	2,0038	5,60	"
AF.sol Podzol	2,0037	3,30	"
AH.sol Podzol	2,0038	4,00	"
AF.sol Chernozem	2,0033	7,00	RIFFALDI et al (1972)
AH.sol Chernozem	2,0029	4,75	"
AF.sol Solod	2,0033	7,00	"
AH.sol Solod	2,0029	4,65	"
AF.sol Solonetz	2,0033	7,00	"
AH.sol Solonetz	2,0029	4,65	"
AH.sol New York	2,0030	5,00	McBRIDE (1978)
Tourbes	2,0040	5,00	ABDULHALIM et al (1981)
Tourbes Sphagnum	~ 2	3,40	WIKANDER et al (1988)
Suspension SEINE	2,0030	3,50	Ce travail

Tableau III,12: Comparaison des valeurs de l'élargissement ΔH des spectres correspondant aux substances organiques (AH: Acide Humique, AF: Acide Fulvique)

possédant des groupements - OH, - NH₂ et/ou - SH de la famille des quinones tels que: métol, rodinol, amidol glycine, etc... SCHNITZER (1982) a expliqué la synthèse de tels composés par un processus de transfert d'électrons des phénols et des acides phénoliques en passant par une étape de formation de radicaux semiquinones pouvant être stabilisés dans les solutions alcalines. Récemment Mc BRIDE (1987, 1989 a, 1989 b) et KUNG et Mc BRIDE (1988 a, 1988 b, 1989) ont montré que ce transfert d'électrons existe dans la synthèse des substances humiques (formation de semiquinone) et est facilité par la présence d'oxydes de fer ou de manganèse. VAN BA HUYNH (1986) décrit le rôle catalytique du manganèse (III) dans l'oxydation des composés aromatiques conduisant à des radicaux libres qui se polymérisent selon le mécanisme général suivant:



De plus WOOD (1988) a signalé l'importance catalytique du Mn(III) dans l'augmentation de la vitesse de dégradation des acides humiques dans le milieu estuarien.

Le rôle joué par le Mn(III) dans la formation de ces composés paramagnétiques pourrait expliquer l'absence de ces espèces dans la Manche et dans les fleuves du Nord de la France, le manganèse se trouvant dans ces régions principalement sous forme de carbonate donc sous le degré + 2. Cette hypothèse mériterait d'être vérifiée par l'étude de suspensions de nature géologique différente.

L'étude par spectrométrie de résonance paramagnétique électronique des suspensions de la Seine, a montré l'importance de cette technique dans l'identification des composés de manganèse et la détection d'autres espèces paramagnétiques. Cette technique non destructive, très sensible et rapide d'utilisation semble très prometteuse dans la compréhension de la biogéochimie du manganèse et pourrait être étendue à d'autres espèces paramagnétiques susceptibles d'être présentes dans le milieu marin.

CHAPITRE IV

CONTRIBUTION A L'ETUDES DES INTERACTIONS

EAU - PARTICULES

A. COMPORTEMENT GENERAL DES METAUX EN MILIEU EAU + PARTICULES (milieu naturel)

La prise en compte de la phase particulaire dans l'étude de la répartition des métaux est indispensable à plusieurs titres. En effet, la matière en suspension influence non seulement le transport des métaux, mais agit également sur la biodisponibilité de ces derniers.

1) Résultats

Les résultats présentés dans ce chapitre ne concernent que les métaux lourds: cadmium, plomb, cuivre, zinc et manganèse. Les données analytiques utilisées sont regroupées en annexe expérimentale (Tableaux 1 à 8).

Les spéciations, tenant compte de la présence de particules, sont représentées dans les figures (IV,1) à (IV,5). Les calculs ont été menés à partir des concentrations réelles relevées sur les différents points de prélèvement.

Les répartitions obtenues, comme dans le cas de la spéciation en phase dissoute, font ressortir deux groupes de métaux:

- le cadmium, le plomb et le cuivre
- le zinc et le manganèse

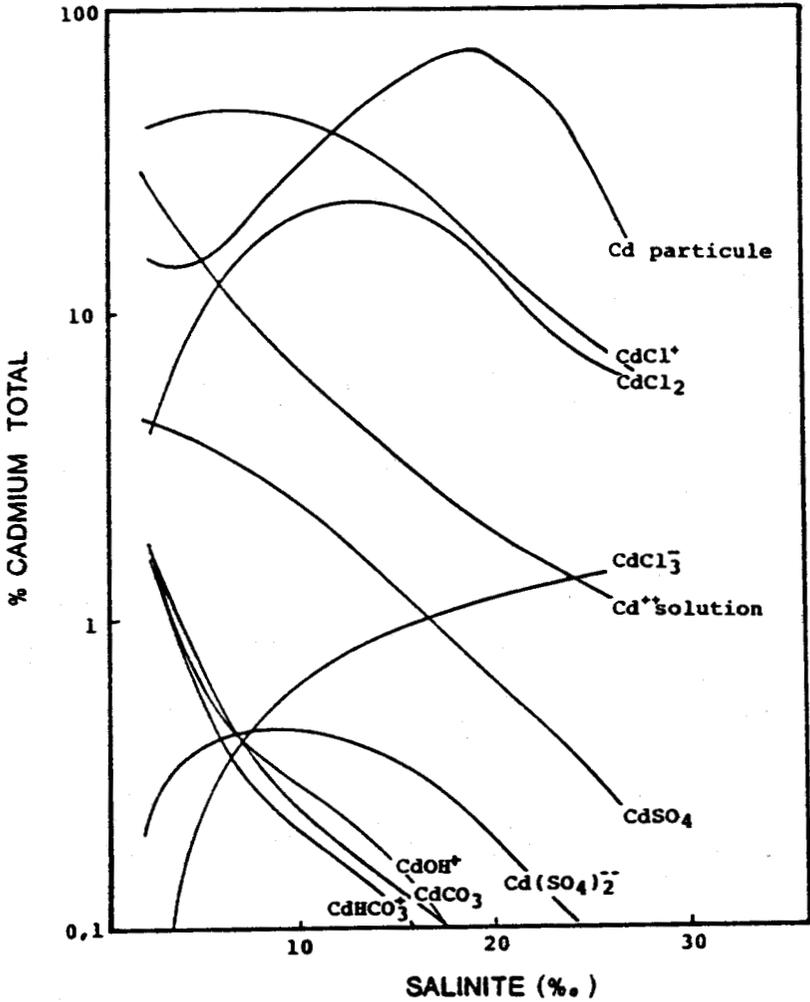


Figure IV, 1: Répartition du cadmium total entre la phase particulaire et ses différentes formes solubles

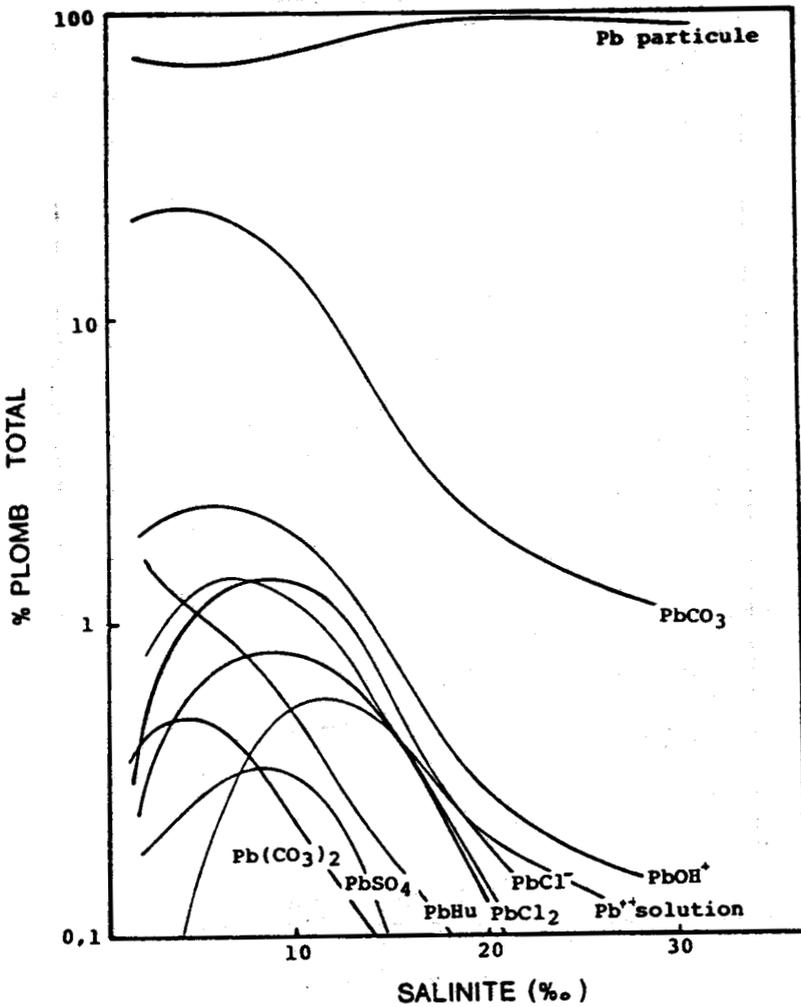


Figure IV,2: Répartition du plomb total entre la phase particulaire et ses différentes formes solubles

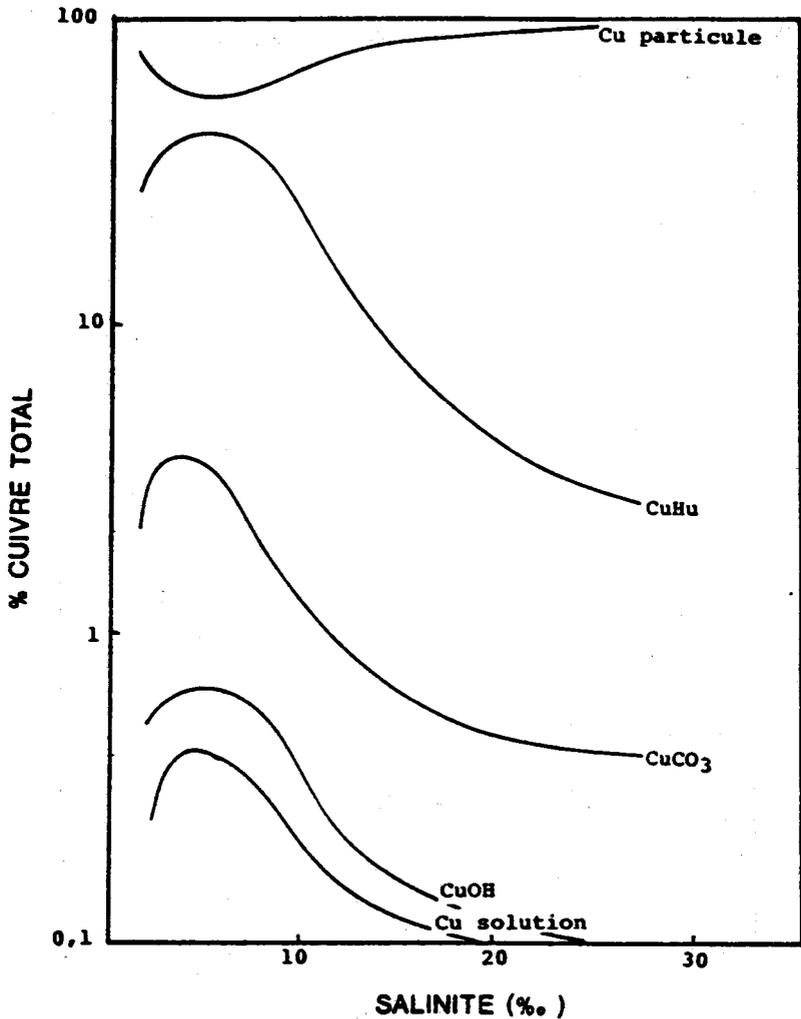


Figure IV, 3: Répartition du cuivre total entre la phase particulaire et ses différentes formes solubles

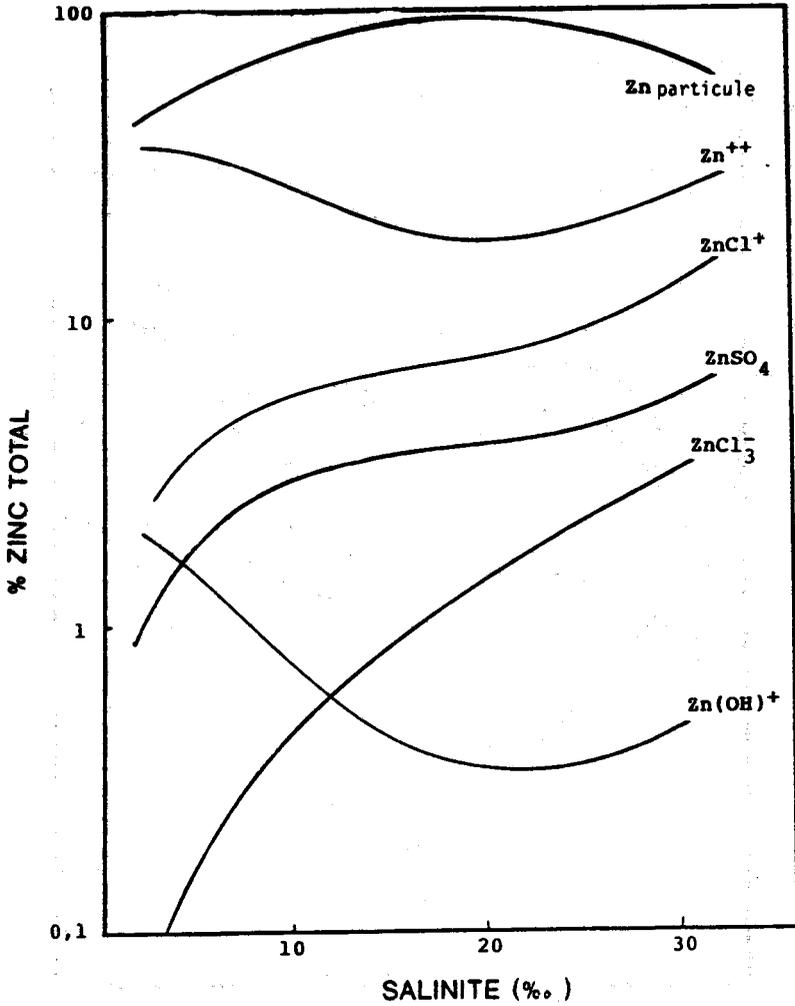


Figure IV,4: Répartition du zinc total entre la phase particulaire et ses différentes formes solubles

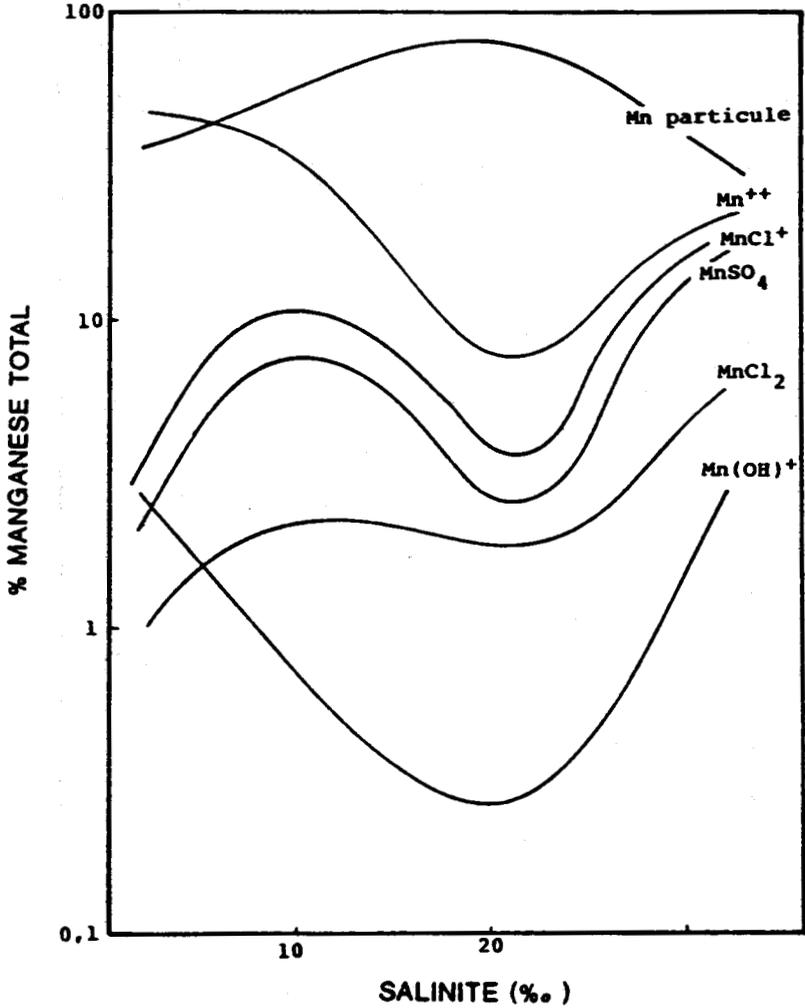


Figure IV, 5: Répartition du manganèse total entre la phase particulaire et ses différentes formes solubles

Le plomb, le cuivre et dans une moindre mesure, le cadmium sont présents très majoritairement dans la phase solide. Les caractéristiques des comportements de ces trois métaux en solution se retrouvent: majorité de forme carbonatée pour le plomb, dominance du complexe organique pour le cuivre et prépondérance des chlorocomplexes pour le cadmium.

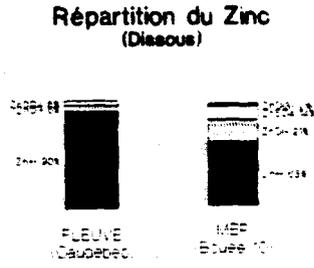
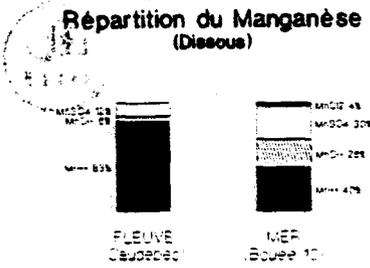
Les répartitions du zinc et du manganèse sont caractérisées par les forts pourcentages des formes adsorbées (ou complexées sur les particules) et des formes libres (ions métalliques hydratés). Les extrêmes sont dus à la présence du bouchon vaseux.

Les proportions élevées de métaux adsorbés et/ou complexés sur les particules donnent de bonnes indications quant aux processus sous lesquels s'effectuent les flux des métaux traces.

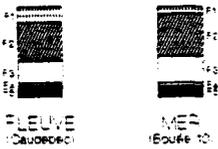
Si l'on admet que les vitesses de réaction de complexation en phase homogène et en phase hétérogène sont rapides vis à vis du déplacement des particules (c'est à dire que l'on a équilibre entre les particules et l'eau qui les entoure), on peut, tout au moins mettre en regard les spéciations obtenues en phase dissoute et en phase particulaire pour les différents métaux. Nous donnons dans la figure (IV,6) un exemple concernant deux sites, l'un à faible salinité (Caudebec) l'autre à forte salinité (Bouée 10).

La répartition du cadmium dans la phase particulaire n'a pas été réalisée en raison d'une teneur et d'une quantité de matériel particulaire prélevée trop faibles.

En général, malgré le mélange des particules fluviales et marines, peu d'évolutions apparaissent dans la répartition des métaux dans la phase particulaire. Par contre la spéciation des métaux dissous est en général nettement influencée par la salinité. Le manganèse et le zinc, plus facilement échangeables, comme le montrent les répartitions dans la phase particulaire, se trouvent, même dans les



Répartition du manganèse (Particule)



Répartition du Zinc (Particule)

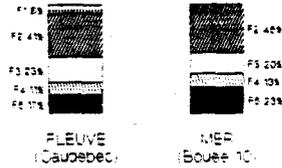


Figure IV,6: Répartition du manganèse et du zinc en phase dissoute et en phase particulaire

eaux marines, sous forme d'ions libres à des teneurs encore importantes.



2) Discussion

L'importance du rôle des particules, dans le transport des métaux lourds, nécessite la prise en compte des phénomènes d'adsorption (ou de complexation) sur le matériel en suspension, dans toute étude visant à quantifier les flux métalliques. Les processus ayant lieu à l'interface eau-particule sont les principaux phénomènes responsables de la régulation des teneurs en métaux traces dissous. L'utilisation des coefficients de distribution et de "modèles mathématiques" peut aider à la discussion

Le coefficient de partition K_D

La grande diversité des formes chimiques métalliques existant tant dans la phase soluble que dans la phase particulaire, rend l'étude des équilibres de répartition entre les deux phases difficile. De plus, dans les milieux naturels, la composition de la matière en suspension n'est pas uniforme. Ceci est très net dans les estuaires où se mélangent des particules d'origines diverses (fluviales ou marines).

DUURSMA et BEWERS (1985) ont proposé, pour étudier l'équilibre de répartition entre les phases dissoute et particulaire, une réaction du type:



avec

X_{sol} : élément en solution

Y_{ads} : élément adsorbé sur les particules

Cet équilibre est caractérisé par la constante K' :

$$K' = \frac{|X_{ads}| |Y_{sol}|}{|X_{sol}| |Y_{ads}|}$$

Le rapport $\frac{|Y_{sol}|}{|Y_{ads}|}$ étant pratiquement constant lors

du processus de sorption de X, on peut définir un coefficient de partition K_D par la relation:

$$K_D = \frac{|X_{ads}|}{|X_{sol}|}$$

$$= \frac{\text{m\u00e9tal particulaire (par unit\u00e9 de masse \u00b5g/Kg)}}{\text{m\u00e9tal dissous (par unit\u00e9 de volume \u00b5g/l)}}$$

Ce coefficient traduit l'affinit\u00e9 relative de l'\u00e9l\u00e9ment X pour les phases concern\u00e9es. C'est une grandeur empirique et conditionnelle (DUURSMA et BOSCH, 1970; LEO et al, 1971; ASTON et DUURSMA, 1973; DUURSMA et EISMA, 1974; O'KEY et al, 1981; ONISHI et al, 1981; OLSEN et al, 1982; LI et al, 1984; VALENTA et al, 1986; DUURSMA et al, 1986).

PROIX (1989) a pu montrer, gr\u00e2ce \u00e0 l'utilisation du coefficient de partition, que dans les eaux marines du port de Boulogne sur Mer, le plomb participe \u00e0 une r\u00e9action d'\u00e9change avec un \u00e9l\u00e9ment majeur pr\u00e9sent dans les particules en suspension. Il observe une bonne constance des valeurs de K_D . VALENTA et al (1986) ont montr\u00e9 que l'\u00e9tude de la relation K_D - salinit\u00e9 permet de discuter de l'existence ou de l'absence de relargage de m\u00e9taux lourds \u00e0 partir des particules. Dans l'Escaut, ces auteurs concluent \u00e0 l'existence de processus r\u00e9versibles d'\u00e9change entre les phases dissoutes et particulaires qui r\u00e9gulent de fa\u00e7on significative, le devenir des m\u00e9taux. Les valeurs des K_D relatives aux cadmium et au plomb sont tr\u00e8s proches des valeurs calcul\u00e9es pour les eaux oc\u00e9aniques ($3,3.10^4$ \u00e0 $7,7.10^4$ pour le cadmium et $2,1.10^6$ \u00e0 $3,3.10^6$ pour le plomb). Pour le cuivre le K_D varie de 4.10^4 \u00e0 $1,4.10^5$. La relative faiblesse de cette valeur, par rapport \u00e0 la valeur moyenne oc\u00e9anique (10^6 \u00e0 4.10^6) est due \u00e0 l'affinit\u00e9 du cuivre pour la mati\u00e8re organique dissoute, cette derni\u00e8re

étant à des concentrations plus élevées dans les estuaires.

Nous avons, dans le cadre de l'estuaire de la Seine, calculé les coefficients de partition du cadmium, du plomb, du cuivre, du zinc et du manganèse lors des différentes campagnes réalisées.

Les valeurs numériques obtenues sont données en annexe expérimentale (Tableaux 12 à 14). Les relations K_D - salinité sont représentées dans les figures (7) à (9). Lors des campagnes du 16 Mai 1986 et des 13 et 14 avril 1987, si l'on fait abstraction des valeurs des K_D dans les très faibles salinités et dans le bouchon vaseux, valeurs élevées dues à une adsorption importante, on observe pour tous les métaux une relative constance des coefficients de partition. Par contre, lors de la campagne des 23 et 24 Mai 1988 une tendance à la décroissance en fonction de la salinité est observée, surtout pour le cuivre, le plomb et le manganèse, peut-être en raison d'une faible teneur en matériel particulaire. Cette décroissance des K_D serait en faveur d'un relargage des métaux à partir des particules en suspension. Nous avons reporté dans le tableau (IV,1) les valeurs moyennes des coefficients de partition ainsi que les gammes couvertes.

Les valeurs des K_D déterminées dans l'estuaire de la Seine sont en général plus faibles que les moyennes mondiales. Cependant les K_D du cuivre sont comparables à ceux déterminés dans l'Escaut (4.10^4 à $1,4.10^5$) par VALENTA et al (1986) et dans la Loire ($1,4.10^4$ à $2,4.10^4$) par EL SAYED (1988). L'affinité du cuivre pour la matière organique dissoute pourrait être responsable des faibles valeurs du coefficient de partition. Les valeurs de K_D relatives au zinc et au manganèse, obtenues dans la Seine, sont du même ordre de grandeur que celles données pour la Loire (Zn) et pour la rade de Brest (Mn) par EL SAYED (1988): $2,3.10^4$ à $3,8.10^4$ pour le zinc et $1,8.10^3$ à $8,4.10^5$ pour le manganèse.

La forte activité anthropique bordant le site d'étude

Figure 14, 7: Evolution du K_p en fonction de la salinité (Mai 1986)

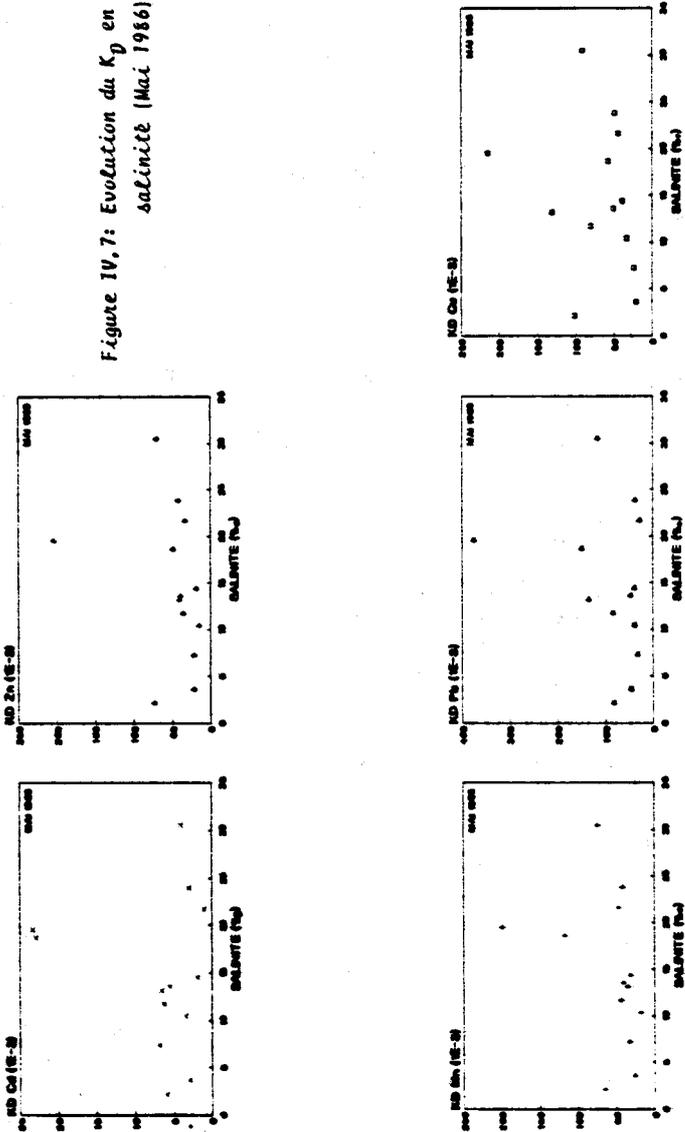


Figure IV, 8: Evolution du K_p en fonction de la salinité (Avril 1987)

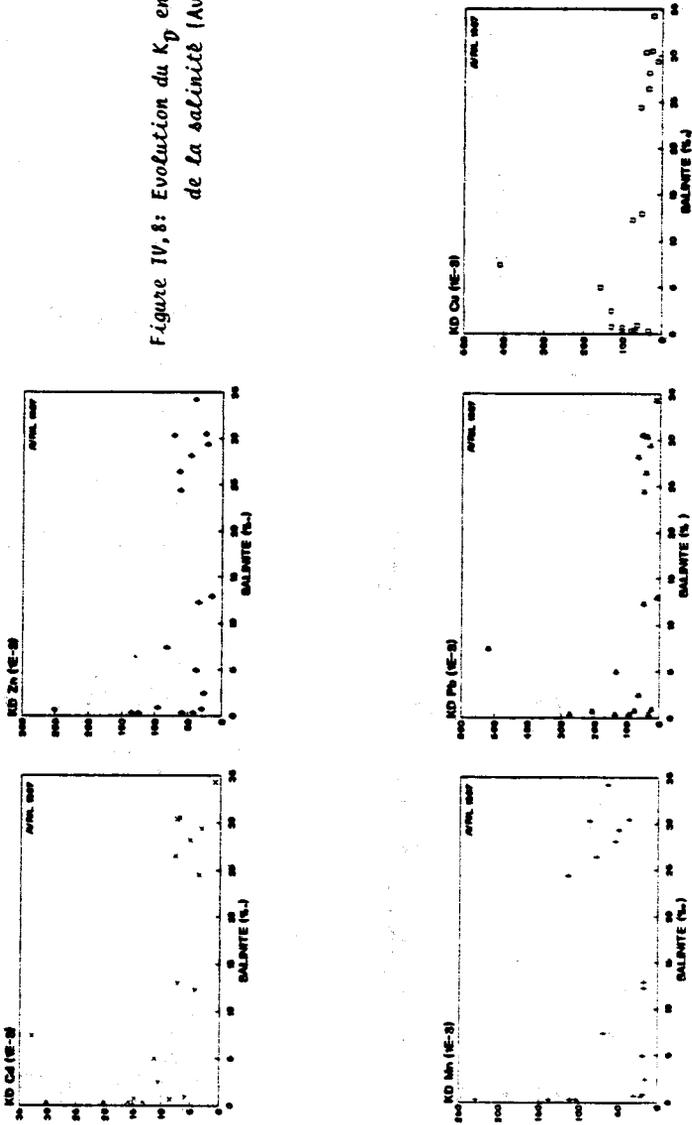
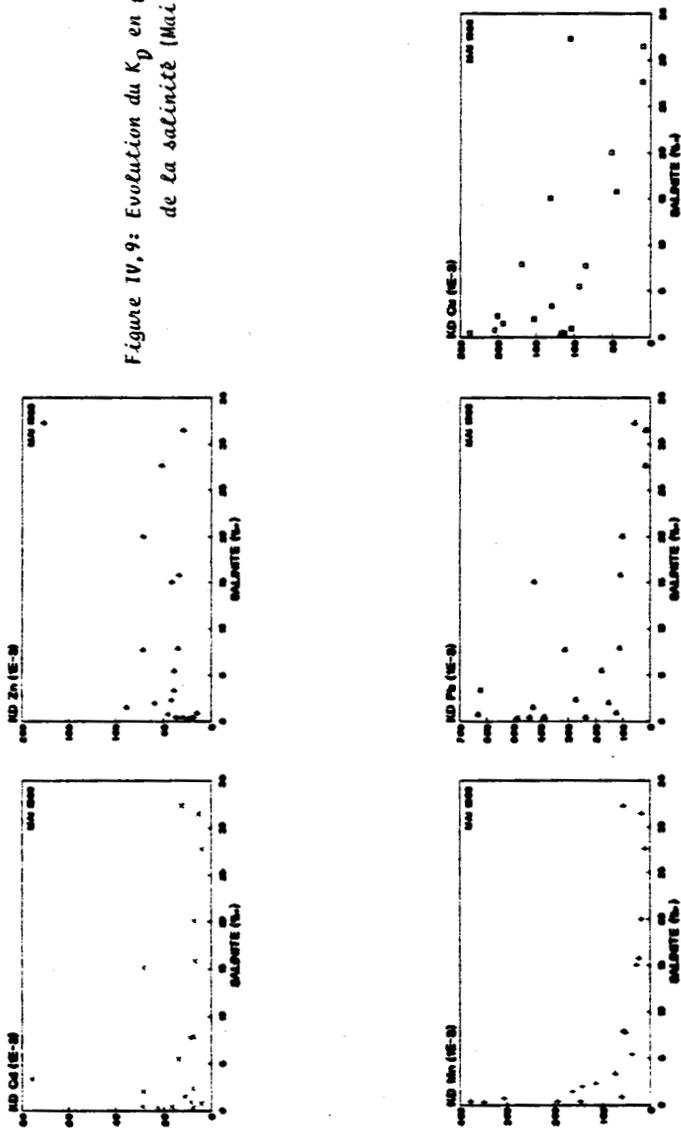


Figure IV,9: Evolution du K_p en fonction de la salinité (Mai 1988)



Campagne	Debit M3/S	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn
Mai 1986	513	7.2E3 (9.5E2-2.3E4)	9.3E4 (2.8E4-3.8E5)	7.2E4 (2.4E4-2E5)	5.1E4 (1.5E4-2.0E5)	5.9E4 (1.8E4-1.2E5)
Avril 1987	586	1.1E4 (9.1E2-3.0E4)	1E5 (1.2E4-6.3E5)	8.4E4 (1.1E4-1.6E5)	6.6E4 (1.5E4-2.5E5)	6.7E4 (1.5E4-2.3E5)
Mai 1988	630	1.6E4 (4.5E3-7.6E4)	2.6E5 (1.2E4-6.3E5)	1.1E5 (9.7E3-2E5)	5.8E4 (1.2E4-2.3E5)	1.1E5 (7.3E3-3.8E5)
Moyenne Océanique	-	(3.3E4-7.7E4) (a)	(2.1E6-3.3E6) (a)	(1E6-4E6) (a)	1.2E5 (b)	3E5 (b)

Tableau IV,1: Valeurs moyennes des coefficients de partition (K_D) dans l'estuaire de la Seine

(a) D'après VALENTA et al, (1986)

(b) Valeurs calculées d'après MARTIN et WHITFIELD (1983)

pourrait expliquer la faiblesse générale des valeurs des coefficients de partition.

Il faut noter (Tableau IV,1) une augmentation des K_D de 1986 à 1988 (Zn excepté). Ceci peut être relié aux débits de la Seine (513 $m^3 s^{-1}$ le 16 mai 1986, 586 $m^3 s^{-1}$ en moyenne les 13 et 14 avril 1987, 630 $m^3 s^{-1}$ en moyenne les 23 et 24 mai 1988), l'augmentation du débit favorisant la dilution.

L'examen des relations K_D - salinité obtenues dans l'estuaire de la Seine permet de mettre en évidence, pour les métaux lourds étudiés, un relargage dans les très faibles salinités et une adsorption au niveau du maximum de

turbidité, ce qui est en faveur de l'existence de processus réversibles entre les phases dissoutes et particulaires.

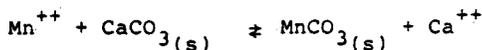
Le coefficient de partition, K_D , n'étant en réalité qu'une pseudo constante, ne permet pas de discerner les différents phénomènes impliqués dans le contrôle des métaux dissous (adsorption, précipitation, redissolution, etc...). Les K_D décrivent uniquement le fractionnement entre les phases dissoutes et particulaires. Par contre, l'étude menée par résonance paramagnétique électronique (chapitre III) a permis, dans le cas du manganèse, de montrer que le comportement de ce dernier en solution devrait être contrôlé, non pas par un phénomène de précipitation, mais par une réaction d'échange du type (solution solide):



Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes donc intéressés au comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine, afin de confirmer que, en solution, le manganèse est essentiellement contrôlé par des phénomènes d'"adsorption" (insertion, complexation... au niveau des particules).

B. ETUDE DES INTERACTIONS EAU - PARTICULES: CAS DU MANGANESE.

L'équilibre:



peut être étudié sous deux aspects différents:

- aspect "solution solide"
- aspect "complexation"

1) Le coefficient de distribution D

Le carbonate de calcium n'existe pas généralement

à l'état pur dans le milieu naturel (particules en suspension). Lors de la précipitation, dans un système complexe, des ions étrangers sont souvent incorporés (Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ...etc) dans le solide CaCO_3 . Certaines propriétés du carbonate de calcium se trouvent alors modifiées (MOREL, 1983). Ainsi, il est connu que l'incorporation de magnésium dans la calcite exalte sa solubilité (STUMM et MORGAN, 1981; MACKENZIE et al, 1983). La concentration de Mg^{2+} augmentant avec la salinité, la calcite sera plus soluble en milieu marin. Cette variation de solubilité agit sur la capacité que possède la calcite de fixer des éléments étrangers.

Les différents modes d'insertion dans les minéraux d'après McINTIRE (1963) et ZEMANN (1969) sont:

- substitution de Ca^{2+} dans le réseau de CaCO_3
- substitution intersticielle entre les plans
- insertion dans des positions restées libres du cristal, en raison de défauts de structure
- adsorption due à la présence de charge partielle

VIEZER (1983) signale que, dans le cas de la calcite, le premier mode d'insertion est prépondérant.

L'incorporation d'éléments déjà présents, tel le magnésium, peut également influencer la capacité d'échange de la calcite.

L'étude de l'équilibre d'échange entre la calcite naturelle et l'eau environnante nécessite la connaissance du produit de solubilité des solides mis en jeu. La détermination du produit de solubilité d'un composé du type $\text{MM}'\text{CO}_3$ est délicate. PLUMMER et MACKENZIE (1974), THORSTENSON et PLUMMER (1977), MUCCI et MORSE (1983a) et WALTER et MORSE (1983b) proposent d'utiliser pour le composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ le produit des activités ioniques:

$$P_S(\text{Mg-calcite}) = a_{\text{Ca}^{2+}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}^x \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

THORSTENSON et PLUMMER (1977) admettent toutefois que le facteur important gouvernant la solubilité de la calcite est le produit ionique classique:

$$P_{S(\text{CaCO}_3)} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Ce produit a été utilisé comme "index de solubilité" par WOLLAST et al (1980) et SCHOOMAKER (1981).

Une troisième expression du produit de solubilité a été proposée par GRESSENS (1981). Les activités des ions qui entrent en compétition sont additionnées et le produit de solubilité devient:

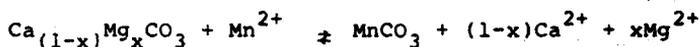
$$P_{S(\text{Mg-calcite})} = (a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{Mg}^{2+}}) a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

MACKENZIE et al (1983), après discussion critique, donnent la préférence au premier mode de calcul du produit de solubilité cité, c'est à dire:

$$P_{S(\text{Mg-calcite})} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}^x \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

C'est cette méthode que nous avons également retenue.

L'équilibre d'échange manganèse en solution - calcite naturelle pourra donc être représenté par:



La constante d'équilibre apparente s'écrit:

$$D = \frac{\{\text{MnCO}_3\} \{\text{Ca}^{2+}\}^{1-x} \{\text{Mg}^{2+}\}^x}{\{\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3\} \{\text{Mn}^{2+}\}}$$

les accolades symbolisant les activités, et en considérant la phase solide comme une solution solide de carbonate de manganèse pur dans la calcite naturelle (Mg-calcite).

Cette constante D est généralement appelée: coefficient de distribution.

Si l'on appelle P_{S1} et P_{S2} les produits de solubilité de la calcite naturelle et du carbonate de manganèse, il vient:

$$D = \frac{P_{S1}}{P_{S2}}$$

Si l'on fait l'hypothèse que la solution solide obtenue est idéale et que les activités des solides sont assimilables aux fractions molaires, on obtient une valeur approchée du coefficient de distribution, en supposant voisins les coefficients d'activité des espèces solubles:

$$D_{\text{obs}} = X_{\text{Mn}} \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} (\text{Mg}^{2+})^x}{(\text{Mn}^{2+})}$$

avec X_{M} : fraction molaire du manganèse dans la calcite. L'activité de la calcite naturelle est supposée égale à 1, sa fraction molaire étant proche de l'unité.

Le rapport D/D_{obs} permet d'atteindre le coefficient d'activité de MnCO_3 dans la calcite.

Nous avons, dans l'estuaire de la Seine (campagne d'avril 1987), déterminé dans un premier temps, la valeur du produit de solubilité de la calcite naturelle selon:

$$P_{S1} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}^x \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

x étant déterminé à partir de teneurs en calcium et magnésium particulières.

Les activités figurant dans cette expression ont été calculées à partir des concentrations des espèces libres (obtenues par calcul: cf chapitre II) et des coefficients d'activité (WHITFIELD et TURNER, 1981). Les résultats, ramenés à force ionique nulle sont donnés dans le tableau (IV,2). Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles que celles données par MACKENZIE et al (1983). L'augmenta-

tion de la solubilité avec le pourcentage molaire de magnésium n'est pas très nette.

La valeur du produit de solubilité du carbonate de manganèse que nous avons retenue, est celle déterminée par SKIKER (1989) dans le milieu naturel:

$$P_{S2} = a_{Mn^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = 5,8 \cdot 10^{-12}$$

Le coefficient de distribution D a été calculé (Tableau IV,2). Il varie peu dans la gamme de salinité étudiée malgré la diversité des particules impliquées. On peut noter que la valeur obtenue dans la Seine est du même ordre de grandeur que celle donnée par KINSMAN et HOLLAND (1969). Ces auteurs donnent une valeur de D égale à 525.

La relative constance du coefficient de distribution dans la Seine est en faveur, comme le laissait présager l'étude en résonance paramagnétique électronique, d'un comportement du manganèse dissous contrôlé par des réactions d'échange avec la calcite naturelle et non par des réactions de précipitation.

La campagne d'avril 1987 a été choisie pour cette étude, car c'est la seule pour laquelle nous avons pu effectuer une répartition des métaux dans les phases particulières et dissoutes. Nous avons pu ainsi calculer un coefficient de distribution expérimental D_{obs} en tenant compte du manganèse adsorbé dans la calcite (déterminé par extraction séquentielle) et des concentrations libres des éléments dissous.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau (IV,2). A l'exception de l'échantillon prélevé à la station 17, les D_{obs} sont inférieurs aux coefficients théoriques.

Le coefficient d'activité de $MnCO_3$ dans la calcite naturelle a pu être estimé. Il varie de 1 à 39 dans l'estuaire pour la campagne effectuée. STUMM et MORGAN (1981)

ont calculé ce coefficient d'activité dans la calcite pure. Ils donnent une valeur égale à 31.

Nous avons calculé le coefficient de distribution expérimental relatif au zinc: $D_{\text{Obs}}^{\text{Zn}}$. Les valeurs sont regroupées, pour la même campagne, dans le tableau (IV,2). L'évolution de $D_{\text{Obs}}^{\text{Zn}}$ en fonction de la salinité est très semblable à celle que l'on observe pour le manganèse (le coefficient de corrélation est égal à 0,94). On retrouve ici aussi une similitude de comportement de ces deux métaux.

L'étude des coefficients de distribution expérimental milite donc en faveur d'un contrôle de la concentration du métal dissous, par des phénomènes d'adsorption (ou de complexation) par les particules en suspension.

2) "Complexation" par les particules en suspension

Le rôle des particules en suspension, dans le devenir des métaux (transport, biodisponibilité... etc) n'est plus à démontrer d'autant plus qu'il n'y a pas de séparation nette entre formes dissoutes ou particulaires. Il existe en réalité un continuum. La frontière fixée à 0,45 μm n'est qu'arbitraire.

Les échanges à l'interface eau - particule peuvent être étudiés, dans un souci de simplification, soit sous l'aspect de phénomènes d'adsorption - désorption, soit dans l'optique d'équilibre de complexation, les formes dissoutes et particulaires n'étant pas considérées indépendamment les unes des autres.

WESTALL (1987) passe en revue les principaux mécanismes d'adsorption responsables du contrôle des métaux en solution. A notre connaissance, le premier travail sur l'aspect quantitatif, concernant l'adsorption des métaux par un sédiment naturel, a été effectué par BOURG (BOURG, 1982; MOUVET et BOURG, 1983; BOURG, 1987, 1988). Ces travaux tendent à modéliser les comportements métalliques dans

SITE	S %	Ps1	D cal.(Mn)	D obs.(Mn)	f MnCO ₃	D obs.(Zn)
Bouée 10	30,35	1,74E-9	300	255	1	237
Bouée 22	12,93	9,34E-10	161	35	5	40
Bouée 28	4,97	1,10E-9	189	7	27	16
Vieux Port	0,31	3,78E-9	652	25	26	14
Caudebec	0,31	3,39E-9	584	42	14	10
Quillebeuf	0,31	3,30E-9	569	54	11	7
Tancarville	0,68	2,50E-9	431	11	39	15
Bouée 12	24,4	3,90E-9	672	244	3	170
Station 17	28,09	8,10E-10	140	417	-	221

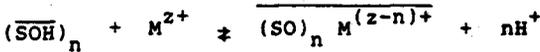
Tableau IV,2: Valeurs des coefficients de distribution (D) du manganèse et du zinc.

γ_{MnCO_3} : coefficient d'activité de MnCO₃

Ps₁ : produit de solubilité de la calcite naturelle

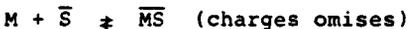
les milieux naturels, en tenant compte des particules. Les modèles traitant de la totalité d'un estuaire sont rares.

En général, ces modèles considèrent l'adsorption comme une complexation de surface et nécessitent la connaissance des charges existant sur les particules. L'adsorption d'un métal peut être interprétée en termes de compétition avec les protons occupant les sites actifs selon, dans le cas des hydroxydes:



n étant égal à 1 ou 2 pour des raisons stériques (MOUVET et BOURG, 1983; JOHNSON, 1986). Ces réactions, dont le siège est la surface des particules, sont assimilables aux réactions de coordination en solution. Les constantes d'équilibre correspondantes font intervenir la variation de charge due à l'adsorption et un potentiel électrique ne pouvant être mesuré directement. La détermination quantitative de ces constantes est délicate (STUMM et MORGAN, 1981).

OAKLEY et al (1981) proposent un modèle beaucoup plus simple rendant compte de la partition des métaux traces entre différentes phases dans l'environnement marin. L'adsorption d'un ion métallique dissous, sur un solide S , peut être schématisé par:



équilibre dont la constante thermodynamique peut s'écrire:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\overline{\text{MS}}|\gamma_{\overline{\text{MS}}})}{(|\text{M}||\overline{\text{S}}|\gamma_{\text{M}}\gamma_{\overline{\text{S}}})}$$

γ_x étant les coefficients d'activité.

L'adsorption est ici considérée comme une simple réaction de complexation.

La détermination des constantes d'équilibre nécessite une parfaite connaissance de la nature de la phase solide et ne peut être réalisée qu'en laboratoire.

C'est cependant ce type d'approche des réactions ions dissous - particules en suspension qui a retenu notre attention.

En effet, nous avons émis l'hypothèse que le relargage des métaux, tels le manganèse ou le zinc, dans l'estuaire de la Seine était en grande partie due à une simple compétition entre les différents ions métalliques et ligands (dissous ou particuliers) en présence dans le milieu naturel. Pour conforter cette hypothèse simple, nous avons réalisé une expérience simulant la variation de salinité d'un estuaire, en maintenant constante la charge particulière. L'échantillon d'eau de Seine a été prélevé à Vieux-Port le 23 mai 1988 (S‰ = 0,31; MES = 11,1 mg.l⁻¹; manganèse particulaire = 1179 ppm). Cet échantillon a été fractionné en 10 parties aliquotes additionnées de quantités croissantes de chlorure de sodium afin de couvrir toute la gamme de salinité. Les différentes filtrations ont été réalisées 24 heures après. L'analyse du manganèse dissous conduit à la courbe représentée sur la figure (IV,10). Le relargage dû essentiellement à l'augmentation de la salinité (chlorures principalement) est net. Ce résultat nous conduit à tenter d'interpréter le comportement de métaux comme le manganèse, en terme de complexation uniquement.

Ainsi, si l'on désigne par MeS le matériel particulaire, on peut écrire un équilibre de complexation du type:



(les charges sont omises pour plus de clarté)

Cet équilibre est caractérisé par la constante apparente:

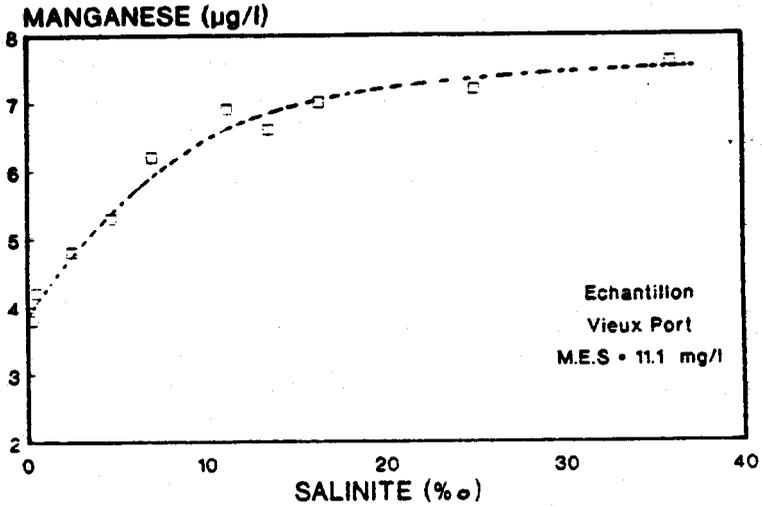


Figure IV,10: Relargage du manganèse par effet de salinité
Echantillon prélevé à Vieux Port le 23 Mai 1988.
(MES = 11,1 mg/l, S‰ = 0,31, Manganèse parti-
laire = 1179 ppm).

$$K = \frac{(MnMeS)}{(Mn)(MeS)}$$

(MnMeS) et (MeS) étant les concentrations hypothétiques "libres" en sites de surface (analogie avec les espèces solubles).

La conservation de la matière entraîne:

$$(MeS)_T = (MeS) + (MnMeS)$$

(MeS)_T étant la concentration totale en sites de surface actifs. La concentration du manganèse étant en général petite devant celle de la matière en suspension, il vient:

$$(MnMeS) \ll (MeS)$$

ce qui entraîne: $(MeS)_T \approx (MeS)$
d'où

$$K \approx \frac{(MnMeS)}{(Mn)(MeS)_T}$$

(Mn) représente la concentration du manganèse libre (ions Mn²⁺ hydratés).

Si l'on pose (Mn)_T = concentration totale en manganèse, on obtient:

$$(Mn)_T = (Mn)_d + (Mn)_p \quad (d = \text{dissous}, \\ p = \text{particulaire})$$

$$(Mn)_p = (MnMeS)$$

$$(Mn)_d = (Mn) + (MnCl) + (MnCO_3) + \dots$$

Le manganèse dissous (Mn)_d et le manganèse particulaire (Mn)_p sont directement accessibles par la méthode d'analyse utilisée (absorption atomique sans flamme avec modificateur de matrice et torche à plasma respectivement).

Si l'on introduit le facteur α (RINGBOM, 1967)

$$\alpha_{Mn} = \frac{(Mn)_d}{(Mn)}$$

la constante apparente devient:

$$K = \frac{(MnMeS)}{(Mn)(MeS)} = \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d} \frac{\alpha_{(Mn)}}{(MeS)_T}$$

$$K(MeS) \neq K(MeS)_T = \alpha_{Mn} \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d}$$

Le produit $K(MeS)$ peut être estimé à partir des données analytiques $(Mn)_p$ et $(Mn)_d$ et de la connaissance du facteur α_{Mn} .

La figure (IV,11) représente les relations - salinité pour les campagnes du 16 mai 1986 et des 13 et 14 avril 1987. L'augmentation du rapport $(Mn)_d/(Mn)$ est dans chacun des cas quasi linéaire.

Nous avons reporté (Figure IV,12) les relations:

$$\alpha_{Mn} \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d} = f |(MeS)_T|$$

en faisant l'hypothèse que le nombre de sites actifs d'adsorption (ou de complexation) est proportionnel à la masse de MeS. Pour la campagne du 16 mai 1986, à l'exception des points correspondants aux très fortes turbidités, on observe une bonne corrélation avec nos hypothèses. La figure relative à la campagne des 13 et 14 avril 1987 fait ressortir deux familles de points: l'estuaire proprement dit (droite de plus faible pente) et les très faibles et très fortes salinités (droite de plus forte pente). Ceci pourrait être caractéristique de différents types de particules ayant un pouvoir de complexation nettement différencié (particules fluviales, marines, estuariennes). Les droites

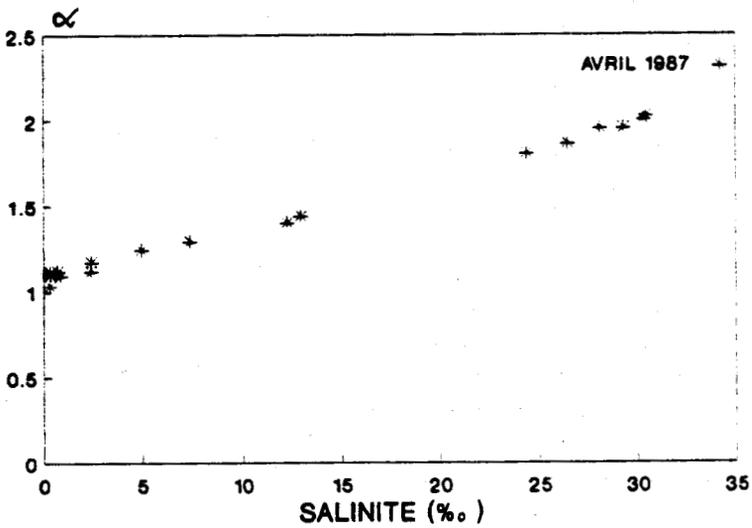
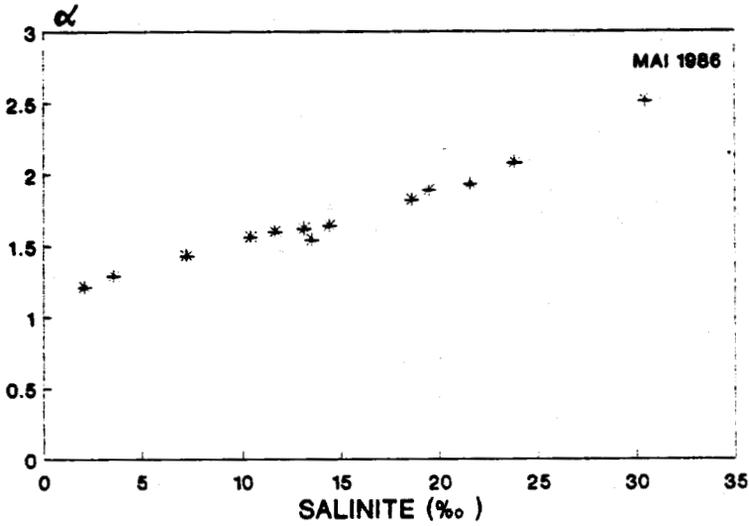


Figure IV, 11: Evolution du facteur α de RINGBON en fonction de la salinité

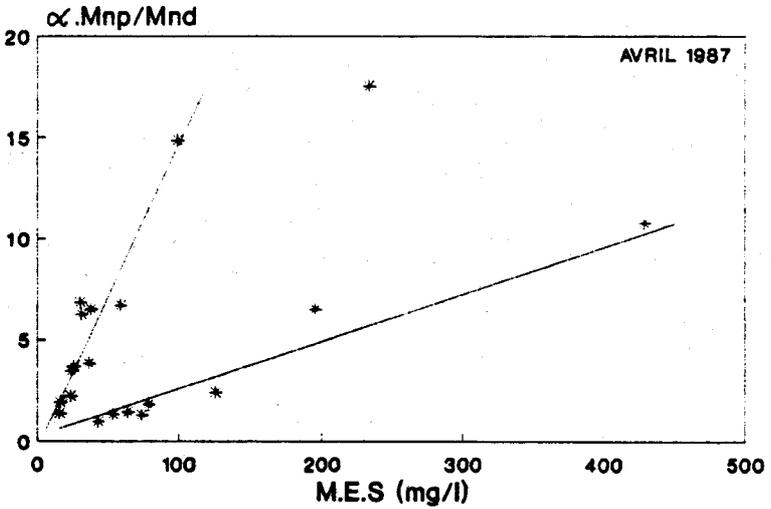
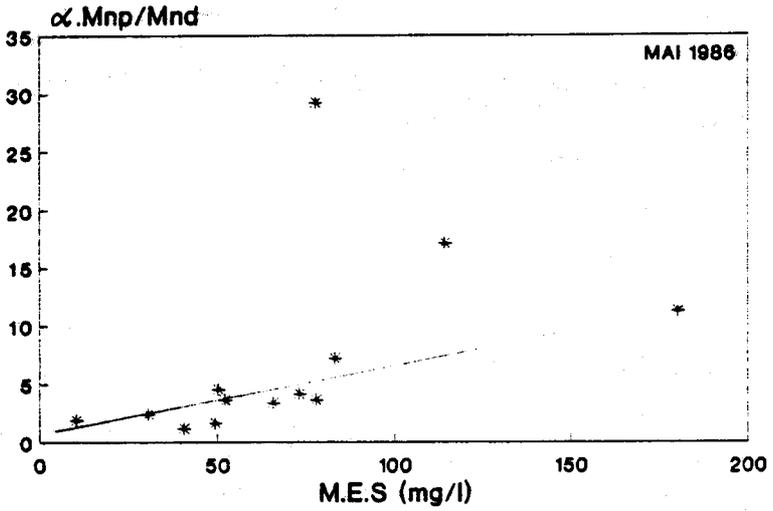


Figure IV,12: Evolution du produit $\alpha_n \cdot \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d}$ en fonction de la matière en suspension (M.E.S)

obtenues sont aussi en accord avec nos hypothèses. Cependant, les natures différentes de complexants mis en évidence, montrent la difficulté d'établir un modèle unique couvrant la totalité d'un estuaire.

Les relations

$$a_{Mn} \cdot \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d} = f((MeS)_T)$$

confortent donc l'existence d'un équilibre simple du type:



Cet équilibre a été introduit dans notre logiciel permettant d'effectuer la répartition d'un métal en ses différentes formes. Le bon déroulement des calculs nécessite la connaissance des concentrations totales des constituants du système ainsi que des constantes de stabilité des différents complexes mis en jeu.

Dans le cas de l'introduction d'un équilibre hétérogène, nous ne connaissons ni la concentration totale en sites actifs, ni la valeur, exprimée dans les bonnes unités, de la constante de stabilité du "complexe" métal - particule. Cependant, comme nous l'avons montré, la valeur du produit: concentration en sites de surface par la constante apparente de stabilité est directement accessible:

$$K(MeS) \neq a_{Mn} \frac{(Mn)_p}{(Mn)_d}$$

C'est cette grandeur qui sera utilisée dans les calculs. Ainsi la conservation de la matière relative au manganèse s'écrira:

$$\begin{aligned} (Mn)_T &= (Mn) + (MnCl) + (MnCO_3) + \dots + (MnMeS) \\ &= (Mn) + \beta_{MnCl} (Mn)(Cl) + \beta_{MnCO_3} (Mn)(CO_3) + \dots + K(Mn)(MeS) \end{aligned}$$

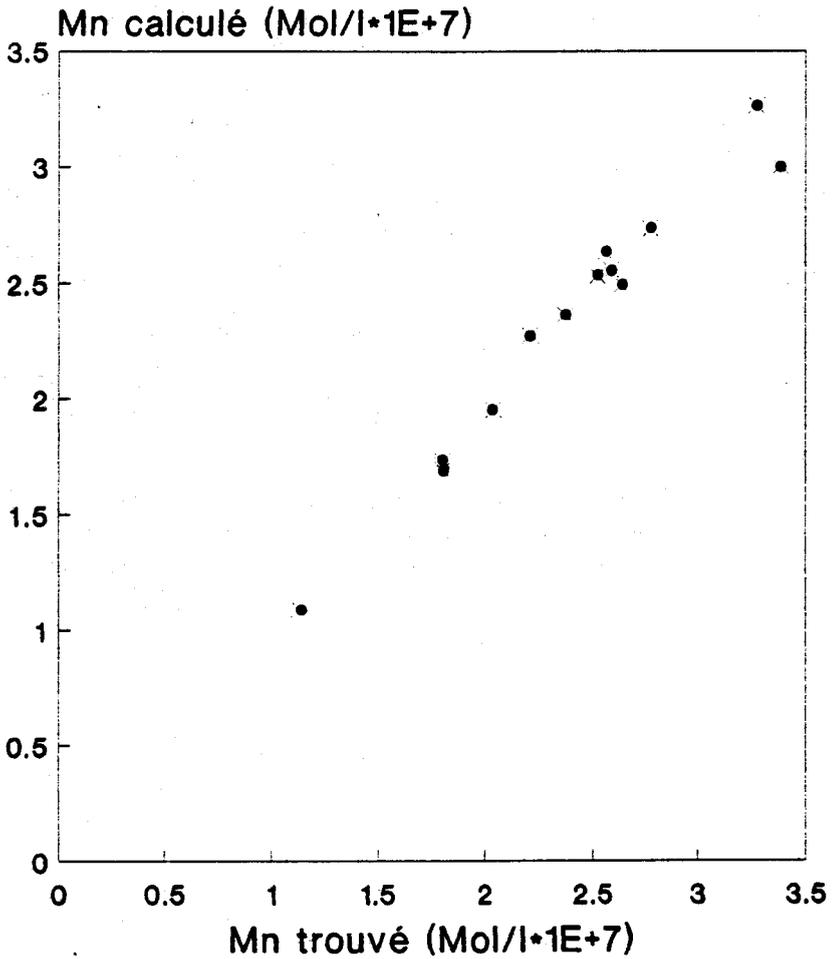


Figure IV, 13: Corrélation entre le manganèse calculé et le manganèse dissous trouvé par analyse pour la campagne du mois de Mai 1986

$$(Mn)_T = (Mn) + \beta_{MnCl} (Mn)(Cl) + \beta_{MnCO_3} (Mn)(CO_3) + \dots + \alpha_{Mn} \frac{(Mn)_P (Mn)}{(Mn)_d}$$

le rapport $(Mn)_P / (Mn)_d$ est directement accessible par l'analyse et α_{Mn} est calculable par affinement.

Nous avons, pour la campagne de mai 1986, effectué une spéciation du manganèse en tenant compte des particules. Nous n'avons tenu compte, pour cette répartition, que des complexes relatifs au manganèse, au calcium et au magnésium (cf Tableau (I,7)), pour la phase dissoute, et du "complexe" MnMeS pour la phase solide. La concordance entre le manganèse dissous, obtenu par analyse, et le manganèse dissous, obtenu par calcul, est remarquable (Figure IV,13).

L'introduction de l'équilibre de complexation donnant lieu à formation du complexe MnMeS est donc tout à fait justifiée.

Ce traitement mathématique de la répartition est en accord avec un comportement du manganèse régulé par des processus d'échange ne mettant en jeu que des phénomènes de "complexation" en phase homogène ou hétérogène.

CONCLUSION

Cette étude s'insère dans un cadre, plus général, traitant de l'origine et du devenir des métaux lourds dans l'environnement marin, thème principal du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine.

L'étude a principalement porté sur le comportement des métaux cadmium, plomb, cuivre, zinc et manganèse dans l'estuaire de la Seine. Les éléments majeurs (métaux, ligands organiques et inorganiques, matériel en suspension... etc) ont également été pris en compte.

L'absorption atomique sans flamme (avec ou sans modificateur de matrice) et l'émission atomique (torche à plasma) sont des techniques qui se sont révélées très bien adaptées aux différents problèmes abordés (analyse des métaux en solution ou contenus dans le matériel particulaire).

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles des données (analyse en composantes principales, analyse factorielle discriminante) ont été d'une aide précieuse dans l'interprétation objective des résultats analytiques.

Pour mener à bien les analyses indispensables, nous avons été conduits à mettre au point une méthode de dosage, du carbone inorganique dissous, originale. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on propose, dans un tel dosage, d'effectuer un traitement mathématique d'une courbe potentiométrique en affinant non seulement les paramètres habituels (potentiel normal apparent, constante

d'acidité de l'acide carbonique, alcalinité...) mais également la pente de réponse de l'électrode indicatrice utilisée.

La répartition des métaux lourds en leurs différentes formes solubles (traitement effectué sur plus de 60 complexes simultanément) fait ressortir les particularités propres à chacun des éléments ayant retenu l'attention. Ainsi, dans l'estuaire de la Seine, le cadmium est gouverné par les chlorures, le plomb est essentiellement sous forme de complexes carbonatés, sa spéciation est donc très sensible aux modifications du pH, le cuivre est majoritairement contrôlé par la matière organique, en solution ou adsorbée sur le matériel particulaire. Les comportements du zinc et du manganèse sont similaires et directement reliés aux variations de salinité et aux échanges existant à l'interface eau - particule.

L'analyse des métaux contenus dans le matériel en suspension a nécessité l'utilisation de méthodes de normalisation. L'utilisation du scandium comme élément de référence n'est pas recommandée dans l'estuaire de la Seine. La quantité importante de rejets industriels dans le site (sulfate ferreux) laisse planer un doute quant à l'utilisation du fer comme élément normalisateur. Par contre l'aluminium, peu influencé par les rejets anthropiques, et majoritairement présent dans la phase résiduelle (90% ou plus) semble être le meilleur métal à utiliser pour effectuer les normalisations.

La répartition des métaux dans les particules en suspension a été conduite par voie chimique en utilisant la méthode des extractions séquentielles. Le cuivre est majoritairement présent dans la fraction organique. Le plomb a une affinité marquée pour les oxydes de fer et de manganèse. Le zinc et le manganèse sont, des métaux étudiés, les plus facilement mobilisables. Ils se trouvent à plus de 50% dans les fractions échangeables et carbonatées.

La confirmation de cette dernière spéciation par mesures directes n'est pas chose aisée. Elle a pu être cependant, dans le cas du manganèse, confirmée. Les propriétés paramagnétiques de ce dernier élément ont pu être exploitées avec profit grâce à la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). On a pu montrer ainsi que le manganèse est majoritairement inséré dans le réseau de la calcite mais aussi en partie présent sous forme d'oxyde $MnOOH$.

L'étude par spectrométrie de résonance paramagnétique électronique des suspensions de la Seine, montre l'importance de cette technique dans l'identification des degrés d'oxydation du manganèse et dans la détection d'autres espèces paramagnétiques (radicaux libres d'origine organique).

De plus, cette technique non destructive, très sensible et rapide de mise en oeuvre, semble très prometteuse dans la compréhension de la biogéochimie du manganèse et pourrait être étendue à d'autres espèces paramagnétiques susceptibles d'être présentes dans le milieu marin.

La prise en compte des particules en suspension dans la répartition des métaux lourds met bien en relief l'importance quantitative des formes métalliques présentes dans la phase particulaire. On obtient ainsi de bonnes indications quant aux processus sous lesquels s'effectuent les flux de métaux traces.

Les interactions eau - particules ont surtout été étudiées dans le cas du manganèse. Les coefficients de partition (K_D) et de distribution (D) sont en accord avec les résultats obtenus en résonance paramagnétique électronique: dans la Seine le manganèse dissous est gouverné par des processus d'adsorption et/ou de complexation sur les particules en suspension et non par des mécanismes de précipitation.

Une méthode de calcul de spéciation simple, incluant les particules en suspension, permet de rendre compte du comportement du manganèse dans l'estuaire de la Seine.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

ABDUL-HALIM A.L., EVANS J.C., ROWLANDS C.C. et THOMAS J.H. 1981
An EPR spectroscopic examination of heavy metals in humic and fulvic acid soil fractions.

Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 481-487

ABRAGAM A. et BLEANY B. 1971

Résonance Paramagnétique Electronique des ions de transitions.
Edition Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et
Presse Universitaire de France. 512 p.

ACKROYD D.R., BALE A.J., HOWLAND R.J.M., KNOX S., MILLWARD G.E.,
MORRIS A.W. 1986

Distribution and behaviour of dissolved Cu, Zn and Mn in the Tamar
estuary.

Est. Coast. Shelf Sci., 23, 621-640.

AGEMIAN H.A. et CHAU A.S.Y. 1976

Evaluation of extraction techniques for the determination of the
metals in aquatic sediments.

Analyst. vol. 101, N° 1207, P. 761-767.

AGEMIAN H.A. et CHAU A.S.Y. 1977

A study of different analytical extraction methods for nondetrital
heavy metals in aquatic sediments.

Arch. Environ. Contam. Toxicol., 6, 69-82.

AHRLAND S. 1975

Metals complexes present in seawater. In: The nature of seawater,
ed GOLDBERG E.D., Dahlem Konferenzen, Berlin, 219-244.

AHLF W. WELLERSHAUS. 1984

Trace metals in the Elbe river estuary. 3rd International Symposium
on: Interaction between sediment and waters, Geneva. ed. by CEP
Consultants LTD. 257-260.

ALLER R.C. 1980

Diagenetic processes near the sediment water interface of long
Island sound II, Fe and Mn.

Adv. Geophys., 22, 351-415.

ALLER R.C. 1982

Carbonate dissolution in nearshore terrigenous muds: the role of
physical and biological reworking.

Journal of Geology, 90, 79-95.

ALMGREN T., DYRSSEN D., STRANDBERG M. 1977

Computerized highprecision titration of some major constituents of
seawater on board the R. V. Dimitry Mendeleev.

Deep-Sea Res., 24, 345-364.

- ALMGREN T., DYRSSEN D., FONSELIUS S.H. 1982
Determination of alkalinity and total carbonate, in *Methods of seawater analysis*, edited by K. Grasshoff, Verlag Chemie, Weinheim-New York.
- AMINOT A., LE GUELLEC A.M. et MAUVAIS 1986
Le fluorure en Baie de Seine. In : *La Baie de Seine, colloque national du C.N.R.S. Caen 1985*. IFREMER éd., Actes de colloque 4, 283-288
- AMINOT A., KEROUEL R., MAUVAIS J.L. 1986
Les éléments nutritifs en Baie de Seine. In : *La Baie de Seine, colloque national du C.N.R.S. Caen 1985*. IFREMER éd., Actes de colloque 4, 289-295.
- ANDERSON D.M., et MOREL F.M.M., 1978
Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*.
Limnol. Oceanogr. 23, 283-295
- ANDERSON L. 1980
Determination of total carbonate and total alkalinity in seawater by means of photometric titration, in *Carbon dioxide effects. Research and assessment program. Workshop on Oceanic CO₂ standardization*, La Jolla, California, Nov.30-Dec. 1, 1979, edited by G. OSTLUND and D. Dyrssen, 37-41.
- ANDERSON L.G., WEDBORG M. 1985
Comparison of potentiometric and photometric titration methods for determination of alkalinity and total carbonate in seawater.
Océan. Acta, 8, 4, 479-483.
- ANGUS J.G., RAYNOR J.B. et ROBSON M. 1979
Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems: evidence for inhomogeneous Distribution of impurity cations.
Chemical Geology 227, 181-205
- ARRHENIUS C.O.S. et KORKISH J. 1959
Int. Océalogr. Gong. Preprint 497, M. SEARS Ed. Am. seas, WASHINGTON.
- ASTON S.R. et DUURSMA E.K. 1973
Concentration effects on ¹³⁷Cs, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co, and ¹⁰⁶Ru sorption by marine sediments, with geochemical implications.
Neth. J. Sea Res. 6, 225-240.
- AUZIN P., ORTON G.W. et WERTZ J.E. 1963
Electron spin resonance studies of impurities in II-VI compounds.
In: *wildman* 1970.
- AVOINE J. 1981
L'Estuaire de la Seine. Sédiments et dynamique sédimentaire.
Thèse Docteur de Spécialité 3ème cycle. Université de Caen.

AVOINE J., ALLEN G.P., NICHOLS M.N., SALOMON J.C. et LARSONNEUR C. 1981.

Suspended sediment transport in the Seine estuary, France: Effects on man modifications on estuary shelf sedimentology.
Mar. Geol. 40, 119-137

AVOINE J. 1986

Evaluation des apports fluviaux dans l'estuaire de la Seine.
In: La baie de Seine ,colloque national du C.R.N.S. Caen 1985.
EFREMER ed. Actes de colloques 4, 117-124



AVOINE J., DUBRULLE L., LARSONNEUR G. 1986

La dynamique des sédiments dans les estuaires de la baie de Seine conséquences sur l'environnement. In: La baie de Seine, Colloque national du C.N.R.S. Caen 1985. IFREMER ed., Actes de colloques 4, 185-192.

AVOINE J., BOUST D., GUILLAUD J.F. 1986

Flux et comportement des contaminants dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine.
Rapp. p-v. Reun. Cons. Int. Explor. Mer., 186, 372-411.

AYSCOUGH P.B. 1967

Electron Spin Resonance in Chemistry. METHUEN&CO LTD London. 451p

BALISTRIERI L.S. et MURRAY J.W. 1982

The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater.
Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1253-1265.

BALLS P.W. 1986

Composition of suspended particulate matter from Scottish coastal water-geochemical implications for the transport of trace metal contaminants.
Science of the Total Environment 57, 171-180.

BARRON J.L., DYRSSEN D., JONE E.P., WEDBORG M. 1983

Acomparision of computer methods for seawater alkalinity titrations, Deep-Sea Res., 301, 4, 441-448.

BATLEY G.E. 1983

Electroanalytical techniques for the determination of heavy metals in seawater.
Mar. Chem. 12, 107-117

BATLEY G.E. et FLORENCE T.M. 1976

Determination of chemical forms of dissolved cadmium, lead, and copper in seawater.
Mar. Chem. 4, 347-363

BEN BRAHIM M. 1988

Le transport et la sédimentation de la matière en suspension dans l'Atlantique Nord-Est et dans l'estuaire de la Seine.
Thèse de doctorat. Université Paris VI

- BENJAMIN M.M. et LECKIE J.O. 1982
Effects of Complexation by Cl_2, SO_4, S_2O_3 on Adsorption. Behavior of Cd on Oxide surfaces.
Environmental Science and Technology 16, 162-170.
- BERNER R.A. 1980
Early diagenesis, a theoretical approach. Princeton series in Geochemistry, Heinrich d. Holland, Editor.
- BERTRAND PH. 1980
Etude expérimentale par fractionnement de la répartition géochimique de quelques métaux (Zn, Cu, Pb, Ni,) dans les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde.
Thèse 3eme cycle. Université de Bordeaux I.
- BERTRAND-LOPEZ V. et CASTRO-TELLO J. 1980
EPR Lineshapes in polycrystalline samples:(6 S 5/2) ions in axial and cubic crystal fields.
J. of Magnetic Resonance. 39,437-460.
- BEWERS J.M. 1971
North Atlantic fluoride profiles.
Deep-Sea Research 18, 237-241.
- BEWERS J.M. et YEATS P.A. 1978
Trace metals in the waters of partially mixed estuary.
Estuar. Coast. Shelf Sci. 7, 147-162
- BILLEN G., JOIRIS C., WIJNANT J. et GILLAIN G. 1980
Concentration and microbiological utilization of small organic molecules in the Scheldt estuary, the belgian coastal zone of the North sea and the english Channel.
Estuar. Coast. Mar. Sci. 11, 279-294
- BLEANEY B. et RUBINS R.S. 1961
Explanation of some forbidden transition in Paramagnetic Resonance
Proc. Phys. Soc (LONDON) 77,103-112 et 78,778
- BOLT G.H. et VANREIMSDIJK 1987
Surface Chemical processes in SOIL. In: Aquatic surfaces chemistry. Edited by WERNER STUMM. WILEY-INTERSCIENCE publication pp 127-164.
- BOURG A.C.M 1982
Un modèle d'adsorption des métaux traces par les matières en suspension et les sédiments des systèmes aquatiques naturels.
C.R. Acad. Sc. Paris t.294, 1091-1094
- BOURG A.C.M. 1983
Role of fresh water/seawater on trace metal adsorption phenomena. in "Trace metals in seawaters". C.S. wong, J.D. Burton E.A. Boyle K.W. Bruland et E.D. Goldberg eds. NATO Series. Plenum Press, New York. 195-208.
- BOURG A.C.J. 1987
Trace metals adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments.
Continental Shelf Research. 7. n°11-12, 1319-1332.

BOURG A.C.J. 1988

Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation and Mobilisation. In: Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings. (eds. W. Salomons and U. Forstner). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.

BOUST D. 1981

Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords.
Thèse 3^{ème} cycle, université de Caen.

BOUST D., JOUANNEAU J.M., LATOUCHE C. 1981

Methodologies d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariers et littoraux.
Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux n°30, pp. 71-86.

BOUST D., SAAS A. 1982

Méthode d'étude par extractions successives de quelques éléments majeurs ou en traces, dans l'estuaire de la Seine.
Mem. Soc. Géol. Fr., N.S., 144, 93-99.

BOYLE E.A. EDMOND J.M. et SHOLKOVITZ E.R. 1977a

The mechanism of iron removal in estuaries.
Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1313-1324

BOYLE E.A. SCLATER F., EDMOND J.M. 1977b

The distribution of dissolved Copper in the Pacific.
Earth Planet. Sci. Lett. 37, 38-54.

BOYLE E.A. HUESTED S.S. GRANT B. 1982

The chemical mass balance of the Amazon Plume. II. Copper, Nickel, and Cadmium.
Deep Sea Res., 29, 1355-1364.

BRADSHAW A.L., BREWER P.G. 1980

The titration of seawater with strong acid : an evaluation of the GEOSECS total carbon dioxide-alkalinity potentiometric titration procedure, in: Carbon dioxide effects. Research and assessment program. Workshop on oceanic CO₂ standardization, La Jolla, California, November 30-December 1, 1979, edited by G. Ostlund and D. Dyrssen, 60-88.

BRADSHAW A.L., BREWER P.G., SHAFER D.K., WILLIAMS R.T. 1981

Measurements of total carbon dioxide and alkalinity, by potentiometric titration in the GEOSECS program.
Earth Planetary Sci. Lett. 55, 99-115.

BRADSHAW A.L. et P.G. BREWER 1988

High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration-1. Presence of unknown protolyte(s)?
Mar. Chem. 23, 69-86

BREWER P.G., SPENCER D.W. et WILKNISS P.E. 1970

Anomalous fluoride concentrations in the North Atlantic.
Deep-Sea Research 17, 1-7.

BRUGMANN L. 1984

Electrochemical speciation of trace metals in sea water.
The Science of The Total Environment 37, 41-60

BRULAND K.W., BERTINE K., KOIDE M., GOLDBERG E.D. 1974

History of metal pollution in Southern California coastal zone
Environ. Sci. Technol., 8, 425.

BUFFLE J., TESSIER A. et HAERDI W. 1984

Interpretation of trace metal complexation by aquatic organic matter. In: Kramer C.J.M. and Duinker J.C. (Eds). Complexation of trace metals in natural waters. Nijhoff/Junk Publ., the Hague p. 301-316.

BURGESS B.A., CHASTEEN N.D. et GAUDETTE H.E. 1975

Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: A suggested Approach to Trace Metal Analysis in Marine Environments.
Environ. Geol. 1, 171-180

BURKE C.M. et ATKINSON M.J. 1988

Measurement of Total Alkalinity in Hypersaline Water: Values of fH.
Mar. Chem., 25: 49-55.

BURTON J.D., LISS P.S. 1976

eds. Academic Press, Londres, 93-130.

BYRNE R.H., VAN DER WEIJDEN C.H., KESTER D.R. et ZUEHLKE R.W. 1983

Evaluation of the $CuCl^+$ stability constant and molar absorptivity in aqueous media. J. Sol. Chem. 12, 581-595

BYRNE R.H., KUMP L.R. ET CANTELL K.J. 1988

The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater.
Mar. Chem. 25, 163-181

CABANISS S. E. et SHUMAN M.S. 1988a

Copper binding by dissolved organic matter. I. Suwanee river fulvic acid equilibria.
Geochim. Cosmochim. Acta 52, 185-193.

CABANISS S.E. et SHUMAN M.S. 1988b

Copper binding by dissolved organic matter. II. Variation in type and source of organic matter.
Geochim. Cosmochim. Acta 52, 195-200.

CABIOCH L. 1983

Etude intégrée de la Baie de Seine.
Courrier du CNRS 52., 40-46.

CABON J.Y., LE BIHAN A. et HARAGUCHI H. 1986

Effets du platine sur les conditions d'atomisation de différents éléments métalliques en spectrophométrie d'absorption atomique sans flamme.
Analytical. Letters 19: 267-291.

- CAILLERE S., HENIN S. et RAUTUREAU 1982
Minéralogie des argiles. T1. structure et propriétés physico-chimiques.
Edition Masson, Paris. 184 pp
- CALVERT S.E., PRICE N.B. 1972
Diffusion and reaction profiles of dissolved manganese in the
pore waters of marine sediments.
Earth and Plan. Sci. Letters. 16, 1753-1764
- CALVERT S., MUKHERJEE S., MORRIS R.J. 1983
Trace metals in fulvic and humic acids from Modern Organic-rich
sediments Oceanol.
Océno. Acta 8, 2, p 167-173.
- CAMPBELL J.A., WHITELAW K., RILLEY J.P., HEAD P.C. et JONES P.D.
1983
Contrasting behaviour of dissolved and particulate nickel and zinc
in a polluted estuary.
The Science of the Total Environment 71, 141-155
- CARRIGTON A. et Mc LACHLAN A.D. 1967
Introduction to magnetic resonance. Eds Harper and Row ,New York. 266p
- CARPENTER J.H. 1965
The accuracy of the WINKLER method for dissolved oxygen analysis.
Limnol Oceanogr. 10, 135-140.
- CARPENTER R. 1983
Quantitative Electron spin Resonance (ESR) determination of trace
total amounts of Mn in aqueous environmental samples.
Geochimi. Cosmochimi. Acta 47, 875-885.
- CAUWET G., ELBAZ F., JEANDEL C., JOUANNEAU J.M. LAPAQUELLERIE
Y., THOMAS A.J. 1980
Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans
l'estuaire de la Gironde en période de crue.
Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine 27, 5-33.
- CHAPPMAN H.D. 1961
Methods of soil analysis, C.A. Black, Editor, American Society
Agronomy Madison, Wis, p. 891-904.
- CHAO T.T. 1972
Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments
with acidified hydroxylamine hydrochloride.
Soil Science, vol. 36, p. 764-768.
- CHEREL L. 1988
La Basse Seine émerge de ses brumes enfumées.
Info. Dechets Env. Tech. 73, 31-42.

CHESTER R. et HUGUES M.J. 1967

A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, *Chemical Geology*, Elsevier Publishing company, Amsterdam 2, p. 249-262.

CHESTER R., THOMAS A., LIN F.J., BASAHAM A.S. et JACINTO G. 1988
The solid state speciation of copper in surface water particulates and oceanic sediments.
Mar. Chem. 24: 261-292.

CHISWELL B. et BIN MOKHTAR B. 1987

Speciation of manganese in fresh water I: use of E.P.S studies.
Talanta 34;3, 307-311

COPIN-MONTEGUT C. 1988

A New Formula for the Effect of Temperature on the Partial Pressure of CO₂ in Seawater.
Mar. Chem. 25: 29-37.

COSSA D. 1987

Le Cadmium et le Mercure en milieu côtier: biogéochimie et utilisation du genre *Mytilus* comme indicateur quantitatif.
Thèse de Doctorat ès Sciences. Université de Paris VI. 373p.

COURTAULT et BRIAND G. 1988

Spectrométrie d'émission plasma et dosage des constituants majeurs SiO₂, Al₂O₃ et CaO, de matériaux naturels et artificiels.
Analisis, 16, 267-273

DANIELSSON L.G., MAGNUSSON M., WESTERLUND S. et ZHANG K. 1983

Trace metals in the Gota River Estuary.
Est. Coastal Mar. Sci., 17: 73-85.

DAVIS J.A. 1984

Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter.
Geochimica. et Cosmochimica Acta, vol. 48. pp. 679-691.

DELFINO J.J. et OTTO R.G. 1986

Trace metal transport in two tributaries of the upper Chesapeake Bay: the Susquehanna and Bush Rivers.
Mar. Chem. 20, 29-44.

DICKSON A.G. 1981

An exact definition of total alkalinity, and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data.
Deep-Sea Res., 28A, 6, 609-623.

DORTEN W. 1986

Ermittlung der aktuellen Schwermetallbelastungen in den Mittelmeeres-estuarien von Rhone, Ebro, PO und Arno.
These de Doctorat. Université de Bonn-RFA

DOUGLAS G.S., MILLS G.L. et QUINN J.G. 1986
Organic copper and chromium complexes in the interstitial waters
of Narragansett Bay sediments. *Mar. Chem.*, 19: 161-174.

DUCE R.A. et al. 1976
Trace metals in the marine atmosphere: sources and fluids. In:
H.L. Windon and R.A. Duce (Editors), *Marine Pollutant Transfer*.
Lexington books, Lexington, Mass., pp. 77-119.

DUCE R.A., ARIMOTO R., BAY B.J., UNNI C.K., HARDER P.J. 1983
Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. 1 Concentrations,
Sources and temporal variability.
J. Geophys. Res. 88, 5321-5342.

DUCHART P., CALVERT S.E. et PRICE N.B. 1973
Distribution of trace metals in pore waters of shallow water
marine sediments.
Limnol. Oceanogr. 18, 605-610

DUCHAUFOUR PH. 1977
Pédologie, 477p. Masson ed. Paris.

DUINKER J.C., VAN ECK G.T.M. et NOTLING R.F. 1974
On the behaviour of copper, zinc, iron and manganese and evidence
for mobilisation processes in the dutch WADDEN SEA.
Neth. J. Sea. Res., 8, 214-239.

DUINKER J.C. et NOLTING R.F. 1976
Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estu-
ary, Southern bight and dutch Wadden sea.
Neth. J. Sea. Res., 10, 71-102.

DUINKER J.C. et NOLTING R.F. 1977
Dissolved and particulate trace metals in the Rhine estuary and
the Southern bight.
Mar. Poll. Bull., 8, 65-71.

DUINKER J.C. et NOLTING R.F. 1978
Mixing, removal and mobilisation of trace metals in the Rhine
Estuary.
Neth. J. Sea. Res. 12, 205-223.

DUINKER J.C., WOLLAST R. et BILLEN G. 1979
Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries II Geo-
chemical cycling.
Estuar. Coast. Mar. Sci. 9, 727-738.

DUINKER J.C. 1980
Suspended matter in estuaries adsorption and desorption processes
dans "Chemistry and biochemistry of estuaries".
OLAUSSEN E. et CATO I. ed.
John Wiley, New-York, 452 pages.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F., WELLERSHAUS S. et KINGO JACOBSEN N. 1980

The river Vardea: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing.

Neth. J. Ses. Res., 14, 237-267.

DUINKER J.C. 1981

Participation of Fe, Mn, Al, K, Mg, Cu and between particulates organic matter and minerals and its dependence on total concentrations of suspended matter.

Int. Ass. Sediment, Spec. Publ., 5, 451-459.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. et WELLERSHAUS S. 1982

The river Wesser: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing.

Neth. J. Sea. Res., 15, 170-195.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. et WELLERHAUS S. 1982

The river Elbe: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during mixing.

Neth. J. Sea. Res., 15, 141-169.

DUINKER J.C. 1983

Effects of particles size and density on the transport of metals to the ocean. In: Trace metals in sea water.

ed. Plenum Press, New-York, 920 pages.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. et WELLERSHAUS S. 1985

The river Ems: processus affecting the behaviour of metals and organochlorines during esturine mixing.

Neth. J. Sea. Res. 19, 19-29.

DUURSMA E.K. et BOSCH C.J. 1970

Theoretical,experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended solid particles of the sea. Part II. method and experiments.

Neth. J. Sea Res. 4, 395-469

DUURSMA E.K. et EISMA D. 1973

Theoretical,experimental and field studies conserning reactions of radioisotopes with sediments and suspended particles of the sea, part C: application to field studies.

Neth. J. Sea Res. 6, 265-324

DUURSMA E.K. et EISMA D. 1974

Theoretical, experimental and field studies concerning reactions of radioisotopes with sediments and suspended particles of the sea, part C: application to field studies.

Neth. J. Sea Res. 6, 265-324

DUURSMA E.K. et BEWERS J.M. 1985

Application of kds in marine geochemistry and environmental assesment. Preprint of: scientific seminar on the application of distribution coefficients to radiological assesment models.

October,7th-11th 1985. LOUVAIN BEGIUM

DUURSMA E.K., NIEUWENHUIZE J., LIERE JM VAN, HILLEBRAND M.T.J 1986.
Partitioning of organochlorines between water, particulate matter and
some organisms in estuarine and marine systems of the Netherlands.
Neth. J. Sea Res. 20, 239-251

DYRSSEN D., WEDBORG M. 1975
Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawater.
In: The Sea, Goldberg E.D. ed., Wiley Interscience, New-York,
5, 181-195.

DYRSSEN D., WEDBORG M. 1980
Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters.
In: "Chemistry and biogeochemistry of estuaries". Olausson e. et
Cato I. ed. John Wiley and Sons, New-York, 71-119.

EATON A. 1979
Removal of "soluble" iron in the Potomac River Estuary.
Est. Coastal Mar. Sci. 9, 41-49.

EDMOND J.M., SPIVAK A., GRANT B.C., HU M.H. et CHEN Z.X. 1984
Chemical dynamics of the estuary of the Chiangjiang river. In:
Sedimentation on the Continental Shelf with Special Reference to
the East China Sea. China Ocean Press. Beijing, pp. 251-262.

EDMOND J.M., SPIVACK A., GRANT B.C., MH HU, ZX CHEN, CHEN S., ZONG
XS 1985
Chemical Dynamics Shelf Research. Sediment dynamics of the Changjiang
estuary and the adjacent East China Sea, 4, N°1/2, 17-36.

EHRHARDT M. 1983
Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In:
Methods of Seawater Analysis. (eds. K. Grasshoff, M. EHRHARDT
and K. KREMLING). Verlag CHEMIE. pp. 269-276.

ELBAZ-POULICHET F., HUANG W.W. MARTIN J.M. et ZHU J.X. 1987
Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estua-
ries. Consequences on Cd supply to the ocean.
Mar. Chem. 22: 125-136.

ELBAZ-POULICHET F. 1988
Apports fluviaux et estuariens de plomb, cadmium et cuivre aux
océans, comparaison avec l'apport atmosphérique.
Thèse d'état Université Pierre et Marie Curie.

ELDERFIELD H., HEPWORTH A. 1975
Diagenesis, Metals and pollution in estuaries.
Mar. Poll. Bull., 6, 6, 85-87.

ELDERFIELD 1976
Manganese fluxes to the ocean.
Mar. Chem. 4, 103-132

ELORANTA J.R., KOSKINEN et POHJOLA P. 1980
EPR study on paramagnetic species appearing in peat samples
from bogs in central Finland.
Finn. Chem. Lett. 161-163.

ELORANTA J. et HANNONEN K. 1985
EPR parameters as a measure of the high spin Fe III complex of peat
Finn. Chem. Lett. 143-145.

EL SAYED M. 1988

Contribution à l'étude du comportement géochimique de quelques métaux traces (cuivre, fer, manganèse et zinc) et la matière organique dans le milieu estuarien. Cas de l'estuaire de la Loire et la Rade de Brest. Thèse de doctorat d'état université de Bretagne Occidentale

ENGLER R.M. BRANNON J.M., ROSE J., et BIGHAM. G. 1977

A Practical Selective Extraction Procedure for Sediment Characterization,"in Chemistry of Marine Sediments, T.F. Yen, ED. (Ann Arbor: Ann Arbor Science Publisher Inc., 1977, p. 163.

ETCHEBER H. et JOUANNEAU J.M. 1980

Comparison of different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: deposition, filtration and centrifugation: consequences for the determination of some heavy metals.
Est. Coastal Mar. Sci. 11, 701-707

EVANS D.W., CUTSHALL N.H., CROSS F.A. et WOLFE D.A. 1977

Manganese cycling in the Newport river estuary, North Caroline.
Est. Coastal Mar. Sci. 5, 71-80.

FEITKNECHT W., BRUNNER P. et OSWALD H.R. 1962

Über den einfluss der feuchtigkeit auf die oxydation von manganhydroxid durch molekularen sauerstoff.
Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 154-160

FIGARA P. et DUFFIE 1980

Trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and chelex column and bath methods.
Anal. Chem 52, 1422-1439

FISCHER J.C., NGANOU R., WARTEL M. 1984

Etude de la capacité complexante des eaux de l' Estuaire de la Baie de Seine.
Talanta, 31, N° 12, 1057-1061.

FLAMENT P. 1985

Les Métaux-Traces Associés aux Aréosols Atmosphériques: Apports au Milieu marin Du Littoral Nord-Pas de Calais.
Thèse Doctorat 3ème cycle Université de Lille I

FLETCHER W.K., HOLMES G.S. et LEWIS A.G. 1983

Geochemistry and biological availability of iron and trace elements in the upper Frazer estuary.
Mar. Chem. 12. 195-217

FLORENCE T.M. et BATLEY G.E. 1976

Trace metal species in seawater. Part I: removal of trace metals from seawater by a chelating resin.
Talanta 23, 179-186.

FORSTNER U. 1982

Accumulative phases for heavy Metals in Limnic Sediments.
Hydrobiologia 91: 269-284 1982

FORSTNER U. 1977

Metal concentrations in recent lacustrine sediments.
Arch Hydrobiol 80: 172-191

FORSTNER U. et WITTMANN G. 1981

Metal pollution in the aquatic environment, es. by Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

FRANCKLIN M.L. et MORSE J.W. 1982

The interaction of copper with the surface of calcite.
Ocean Sci. Engrn. 7, 147-174.

FRANCKLIN M.L. et MORSE J.W. 1983

The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater.
Mar. Chem. 12, 241-254

FREZEL G. 1980

The manganese ore minerals. In: Geology and Geochemistry of manganese. Edited by J.M. VARENTSON and GY. GRASSELLY. Vol 1, pp 25-157. E. Schweizerbart sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

GALET P. 1986

Mise en évidence des profils d'évolution pluri-annuelle associés aux séries de mesures de paramètres hydrobiologiques effectuées dans l'estuaire de la Seine dans le cadre du Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin. In: La baie de Seine. ed IFREMER. Actes de colloques 4, 297-302

GEORGE G.S., HOLMGREN 1967

Arapid citrate-dithionite extractable iron procedure.
Soil Sci. Amer. Proc., vol. 31, p. 210-212.

GIBBS R.J. 1973

Mechanisms of trace metal transport in river.
Sci., 180: 71-73.

GIBBS R.J. 1977

Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers.
Geol. Society Amer. Bull. 88, 829-843.

GIBBS R.J. 1986

Segregation of metals by coagulation in estuaries.
Mar. Chem. 18, 149-159

GMELINS L. 1973

GMELINS HANDBUCH der anorganischen chemie n°56: Magna. Verlag chemie- GMBH-WEINHEIM/BERGSTRASSE. p 387.

GRASSHOFF K. 1983

Filtration and storage. In: Methods of Seawater Analysis (eds. K. GRASSHOFF, M. EHRHARDT K. KREMLING) Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, Nurnberg (FRG), 21-59.

GOLDBERG E.D., ARRHENIUS G.O.S. 1958

Chemistry of pacific pelagic sediments.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 13, 153-212.

- GOLDSCHMIDT V.M. 1954
Geochemistry, 730 pp. Clarendon Press, Oxford.
- GRESENS R.L. 1981
The aqueous solubility product of solid solutions. I. Stoichiometric saturation; partial and total solubility product. Chem. Geol. 32, 59-72.
- GUEGUENIAT P. 1986
Comportement Chimique et Géochimique des éléments à l'état de traces dans l'estuaire de la Seine: Une Synthèse des Résultats. La Baie de Seine, colloque national du C.N.R.S., Caen 1985. IFREMER ed., Actes de colloques 4, 247-272
- GUEGUENIAT P., BOUST D., CANDON R., HEMON G., PHILIPOT J.C., SANCHEZ J.P., MARIN P., PIERI J. 1986
Etude du comportement géochimique du fer dans l'estuaire de la Seine La Baie de Seine, colloque national du C.N.R.S., Caen 1985. IFREMER ed., Actes de colloques 4, 337-346.
- GUEGUENIAT P., BOUST D., HEMON G., PHILIPOT J.C., LAGARDE G. et HEITZ C. 1986
Distribution de 40 éléments à l'état de traces dans les suspensions de la Seine. Utilisation du lanthane pour étudier les processus sédimentaire dans l'estuaire et dans la baie. In: La Baie de Seine. IFREMER ed., Actes de colloques 4, 303-314
- GU TA S.K., CHEN K.Y. 1975
Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environmental Letters, 10, 129-158.
- GUY R.D., CHAKRABART C.L. McBAIN D.C. 1978
An evaluation of extraction techniques for the fractionation of copper and lead in model sediment system. Water Research 12, 21-24
- HANSON A.K; et QUINN J.G. 1983
The distribution of dissolved and organically complexed copper and nickel in the Middle Atlantic Bight. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40, 151-161
- HANSON A.K. SAKAMOTO-ARNOLD C.M. HUIZENGA D.L. et KESTER D.R. 1988
Copper complexation in Sargasso Sea and Gulf Stream warm-core ring waters Mar. Chem., 23: 181-203.
- HAYES M.H.B., SWIFT R.s., WARDEL R.E. et BROWN J.K. 1975
Humic materials from an organic soil: a comparison of extratants and of properties of extracts. Geoderma 13, 231-245.
- HOENIG M., DUPIRE S. 1980
Influence des matrices complexes sur la détermination des éléments en trace par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. Analisis 8 (1): 16-22.

HOENIG M., WOLLAST R. 1982

Les possibilités et limitation de l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique lors de l'analyse directe des métaux lourds dans l'eau de mer.
Spectrochim. Acta 37 B : 399-415.

HOENIG M., MEEUS-VERDINE K. et SCOKART P.O. 1984

L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique: développements récents, performances et limitation.
Analisis 12: 279-284

HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. et DE KERSABIEK A.M. 1988

Plateformes et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique: dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser l'analyse des éléments traces dans des matrices complexes?
Analisis 16: 18-26.

HOENIG M., et KERSABIEK A.M. 1990

Atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique.
eds: Masson Paris.

HOFFMAN J.S. et FLETCHER W.K.

"Selective Sequential Extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and Mo from Soil and Sediments," in Geochemical Exploration 1978, J.R. WATTERSON and P.K. THEOBALD, EDS. (Rexdale, Ont: Assoc. Explor. Geochem)

HOLLIDAY L.M et LISS P.S. 1976

The behaviour of dissolved iron, manganese and zinc in the Beau-lieu Estuary, S. England.
Est. Coastal Mar. Sci. 4, 349-353

HOSOKAWA J., OSHIMA F. et KONDO N. 1970

On the concentration of the dissolved chemical elements in the estuary water of the Chikugogawa river.
Journal of the Oceanographical Society of Japan 26, 1-5.

HUND F.K., SACHS M. et HERHBERGER W.D. 1954

Paramagnetic Resonance adsorption of Mn²⁺ in single coystals of CaCo₃.
Phys. Res. 93: 373-380.

INGRI N., KAKLOWICZ W., SILLEN L.G. WARNQVIST B. 1968

High speed computers as a supplement to graphical methods, V HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures.
Talanta, 12, 1261-1286

ISHIWATARI R. 1974

Electron spin resonance of sedimentary humic acids in relation to their aromatic character.
Geochem. J. 8, 97-102.

JANZEN E.B. 1972

Electron Spin Resonance
Anal. Chem. 44, 113R-121R

JENNE E.A. 1968

Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In Trace Waschington, D.C., pp. 337-386.

JOHANSON O., WEDBORG M. 1982

On the evaluation of potentiometric titrations of seawater with hydrochloric acid.
Oceanol. Acta, 5, 2, 209-218.

JOHNSON K.S. 1982

Solubility of rhodochrosite (MnCo₃) in water and seawater.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1805-1809.

JOHNSON C.A. 1986

The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption.
Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2433-2438.

JONES G.B., THOMAS F.K. et BURDON-JONES C. 1986

Influence of Trichodesmium blooms on cadmium and iron speciation in Great Barrier Reef lagoon waters.
Estuarine, Coastal and Shelf Science 23, 378-401.

JOUANNEAU J.M., LATOUCHE C., PAUTRIZEL F. 1983

Analyse critique des extractions séquentielles à travers l'étude de quelques constituants des résidus d'attaque.
Environmental Technology Letters, 4, 509-514.

KEENEY-KENNICUT W.L. et PRESLEY B.J. 1986

The geochemistry of trace metals in the Brazo estuary. Estuarine, Est. Coastal and Shelf Science 22, 459-477.

KESTER D.R. 1975

Chemical speciation in seawater. In: The Nature of seawater Goldberg ed. Dahlem Conf., Berlin p. 17-41.

KERSTEN M., FORSTNER U. 1985

Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments.
INWPRC/NERC Conf. Est. Coast. Poll., Plymouth GB.

KERSTEN M. et FORSTNER U. 1987

Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals-implications for the study of early diagenetic processes.
Mar. Chem. 22, 299-312

KINSMAN et HOLLAND 1969

Cité dans STUMM et MORGAN 1981.

KLINKHAMER G.P. 1977

The distribution and partitioning of some trace metals in the Hudson river estuary.
Mts. Thesis, university of Rhode Island.

- KLINKHAMMER G.P. et BENDER M.L. 1981
Trace metals distribution in hudson river estuary.
Estuar. Coast. Shelf. Sci. 12, 629-643
- KNOX S., TURNER D.R. DICKSON A.G. LIDDICOAT M.I. WHITFIELD M. et BUTLER E.I. 1981
Statistical analysis of estuarine profiles: Application to manganese and ammonia in the Tamar Estuary.
Estuar. Coastal and Shelf Science 13, 357-371
- KRAMER C.J.M. et DIUNKER J.C 1984a
Complexation capacity and conditional stability constants for copper of sea-and estuarine waters, sediment extracts and colloids. In: Kramer, C.J.M. and Duinker J.C. (Eds), Complexation of trace metals in natural waters. Nijhoff/junk Publ. the Hague, p. 217-228.
- KRAMER C.J.M. et DUINKER J.C. 1984b
Complexation of trace metals in natural waters. Proceedings of the symposium, Texel, May 2-6, 1983. Nijhoff/junk Publ. The Hague, PP. 488
- KRAMER C.J.M. 1985
On the copper complexing capacity in the marine environment. Thèse de Doctorat, Université de Gröningue, Pays Bas.
- KRAUSKOPF K.B. 1965
Introduction to geochemistry. Mc. Graw Hill, New-york: 1-721.
- KRISHNAMURTI G.S.R. et HUANG P.m; 1989
Influence of Mn²⁺ and pH on the Formation of Iron Oxides from Ferrous Chloride and Ferrous Sulfate Solutions
Clays and clay Minerals 37, 451-458.
- KUBALA S. W., DAVID C.TILOTTA, MARIANNA A. BUSCH et KENNETH W. BUSCH 1989
Determination of Total Inorganic Carbon in Aqueous Samples with a Flame Infrared Emission Detector.
Anal. Chem. 61, 1841-1846
- KUNG K.H. et McBRIDE M.B. 1988a
Electron transfert processes between hydroquinone and hausmannite .
Clays and clay mineral 36, 297-302.
- KUNG K.H. et McBRIDE M.b. 1988b
Electron transfert processes between hydroquinone and iron oxides.
Clays and clay mineral 36, 303-309.
- KUNG K.K. et McBRIDE M.B. 1989
Coordination Complexes of p-Hydroxybenzoate on Fe Oxides.
Clays and Clay Minerals, vol. 37, N°4, 333-340.
- KUWABARA J.S., CHANG C.C.Y., CLOERN J.E., FRIES T.L. DAVIS J.A. et LUOMA S.N. 1989
Trace Metal Associations in the Water Column of South San Francisco Bay, California.
Estuarine Coastal and Shelf Science, 28, 307-325

- LAFITE R., DUPONT J.P. 1987
Rapport technique de la campagne hydrosédimentaire N/O Cote de Normandie. Microgranulométries. Seine-13 et 14 Avril 87. Université de Rouen. Travail non publié.
- LAANE R.W.P.M. 1980
Conservative behaviour of dissolved organic carbon in the Ems-Dollard estuary and the western Wadden sea.
Neth. J. Sea. Res., 14, 192-199.
- LAXEN D.P.H. 1985
Trace metal adsorption coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions. The role of humic substances.
Water Resources 19, 1229-1236.
- LEE G.F. 1975
Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. In "Heavy metals in the aquatic Environment". P.A. KRENKEL ed., Pergamon Press.
- LEE G.F. et WAKEHAM 1989
Organic Matter in Sea-water: Biogeochemical Processes. In: Chemical Oceanography. ed: J.P. RILEY. vol, 9. ACADEMIC PRESS.
- LEO A., HANSCH C. et ELKINS D. 1971
Partition coefficients and their uses.
Chem. Reviews, 71, 525-616.
- LI Y.H. 1981
Ultimate removal mechanisms of elements from the ocean.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, 2671-2675.
- LI Y.H., BURKHARDT L., BUCHHOLTZ M., O'HARA P. et PETER H. SANTSCHI 1984
Partition of radiotracers between suspended particles and seawater.
Geochimica et Cosmochimica Acta vol. 48, 2011-2019.
- LICHTE F.E., TOUGGART J.E., RIDDLE G.O. 1983
I.C.P. informat. Newsl. 9, 1, 48.
- LION L.W., ALTMANN R.S., LECKIE J.O. 1982
Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxides and organic surface coatings.
Environ. Sci. Technol., 16, n°10, 660-666.
- LISS P.S. 1976
Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In: Estuarine Chemistry. BURTON J.D., LISS P.S., eds. Academic Press, Londres, 93-130.
- LORBER A., ALON HAREL., et ZVI GOLDBART 1987
Curve Resolution and figures of Merit Estimation for Determination of trace Elements in Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
Anal. Chem. 59, 1260-1266

- LORING D.H. et RANTALA R.T. 1977
Geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter .
Fish Mar. Serv. Tech. Rept. 700, 58p
- LOW W. et OFFENBACHER E.L. 1965
Electron spin resonance of magnetic ions in complex oxides Solides
State Phys. 17, 135-216.
- LUCKHURTS G.R. et PEDULLI G.F. 1971
Electron spin relaxation in solutions of manganese (II) ions.
Mol. Phys. 22, 931.
- MACKENZIE F.T., WILLIAM D. BISCHOFF, FINLEY C. BISHOP, LOIJENS M., SCHOONMAKER J. et WOLLAST R. 1983
Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. In Carbonates: mineralogy and chemistry. Reviews in Mineralogy. vol. 11. Series Editor: P.H. RIBBE
- MALO B.A. 1977
Partial extraction of metals from aquatic sediments.
Environ. Sci. Technol. 11,277-282
- MANGIN S. 1978
Le phosphogypse en France. Bulletin de Liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII. 144 p
- MANTOURA R.F.C., DICKSON A., RILEY J.P. 1978
The complexation of metals with humic materials in natural waters.
Est. Coast. Mar. Sci. 6, 387-408.
- MANTOURA R.F. et WOODWARD E.M. 1983
Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: Chemical and geochemical implications.
Geochim. Cosmochim Acta. 47, 1293-1309.
- MARIN P. 1988
Le fer et le manganese dans le système estuaire de la Seine-Baie de Seine.
Thèse de Doctorat de l'Université de Caen.
- MART L. 1982
Minimization of accuracy risks in voltammetric ultratrace determination of heavy metals in natural waters.
Talanta 29, 1035-1040.
- MART L., NURNBERG H.W., DYRSSEN D. 1983
Low level determination of trace metals in Arctic sea water and snow by differential pulse anodic stripping voltammetry
In: trace metals in sea water: NATO Conference series .
WONG G.S., BOYLE E., BRULAND K.W., BURTON J.D., GOLDBERG E.D. Eds., Plenum, New York, 143-154.

Eds., Plenum, New York, 143-154.

MART L., NURNBERG H.W. 1986
Cd, Pb, Cu, Ni and Co distribution in the German Bight.
Mar. Chem. 18, 197-213.

MARTIN J.M. et SALVADORI F. 1983
Fluoride Pollution in French Rivers and Estuaries.
Estuarine, Coastal and Shelf Science. 17, 231-242.

MARTIN J.M., MEYBECK M., SALVADORI F., THOMAS A. 1976
Pollution chimique des estuaires: Etat actuel des connaissances
(juin 1974). Rapp. Scient. Techn. CNEXO N°22, 284p.

MARTIN J.M., MEYBECK M. 1979
Elemental mass balance of mineral carried by major world rivers,
Marine Chemistry, vol. 7, p 173-206.

MARTIN J.M., WHITFIELD M. 1983
The significance of the river input of chemical elements to the
ocean. Trace Metals in Sea Water, Wong, Boyle, Bruland, Burton and
Goldberg Eds., Plenum publishing Corporation, 265-296.

MARTIN J.M., NIREL P. et THOMAS A.J. 1987
Sequential extraction techniques: promises and problems.
Mar. Chem. 22, 313-341.

MATISSOF G., FISHER J.B. et McCALL P.L. 1981
Kinetics of nutrient and metal release from decomposing lake sediments
Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 2333-2347.

MAYER L.M. 1982a
Retention of iron in estuaries.
Geochim. Cosmochim. Acta. 46, 1003-1009.

MAYER L.M. 1982b
Aggregation of colloidal iron during estuarine mixing: Kinetics,
mechanism and seasonality.
Geochim. Cosmochim. Acta. 46, 2527-2535.

MAYER L.M., SCHICK L.L et CHANG C.A. 1984
Incorporation of trivalent cadmium into riverine and estuarine
colloidal material. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 1717-1722.

MEYBECK M. 1979
Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports
en solution aux océans. Revue de Géologie Dynamique et de Géographie
Physique 21, 215-246.

McBRIDE M.B., PINNAVAIA T.J. et MORTLAND M.M. 1975a
Electron spin Relaxation and the mobility of manganese (II) Exchange
ions in smectites.
American Mineralogists 60, 66-72.

McBRIDE M.B., PINNAVAIA Y.J. et MORTLAND M.M. 1975b
Perturbation of structural Fe³⁺ in smectites by exchange ions
Clays and Clay minerals. 23, 103-107.



McBRIDE M.B., MORTLAND M.M. et PINNAVAIA T.J. 1975c
Exchange ions positions in smectite: effet on electron spin resonance of structural iron
Clays and clay minerals 23, 162-164.

McBRIDE M.B. 1978
Transition metal bonding in humic acid: an ESR study.
Soil Science 126, 200-209.

McBRIDE M.B. 1979
Chimisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces.
Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 693-698.

McBRIDE M.B. 1987
Adsorption and oxydation of phenolic compounds by Fe and Mn oxides.
Soil Sci. Soc. Amer. J. 51, 1466-1472.

McBRIDE M.B. 1989a
Oxidation of Dihydroxybenzenes in Aerated Aqueous Suspensions of Birnbsite.
Clays and Clay Minerals, vol. 37, N°5 479-486.

McBRIDE M.B. 1989b
Oxidation of 1,2 -and 1,4- Dihydroxybenzene by Bimessite in Acidic Aqueous Suspension.
Clays and Clay Minerals, vol. 37, N°5, 479-486.

McINTIRE W.L. 1963
Trace element partition coefficients- a review of theory and application to geology.
Geochim. Cosmochim. Acta 27, 1209-1264

McKNIGHT D.M.FEDER G.L. THURMAN E.M. WERSHAW R.L. et WESTALL J.C. 1983
Complexation of copper by aquatic humic substances from different environments.
Science of the Total Environment 28, 65-76.

MEGUELLATI N. 1982
Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constructives des sédiments.
Thèse 3eme cycle Université de Pau et Pays de l'Adour.

MIDDELBURG J.J., DELANGE J.D. et VANDERWEIJDEN C.H. 1987
Manganese solubility control in marine pore waters.
Geochim cosmochim. Acta 51, 759-763.

MILLER G.R. et KESTER D.R. 1976
Sodium fluoride ion-pairs in seawater.
Marine Chemistry 4, 67-72.

MILLERO F.J. 1981
Chemical speciation of ionic constituents in estuaries. In: *Rivers Inputs to Ocean System. Proceedings of a SCOR/UNESCO Review and Workshop held at FAO headquarters, Rome Italy 26-30 mars 1979*, Martin J.M., Burton J.D., Eisma D. eds, 116-131



- MILLS G.L. HANSON A.K., Jr. et QUINN J.G. 1982
Chemical studies of copper-organic complexes isolated from estuarine waters using C18 reverse-phase liquide chromatography.
Mar. Chem. 11, 355-377.
- MILLS G.L. et QUINN J.G. 1984
Dissolved copper and copper-organic complexes in Narragansett bay estuary.
Mar. Chem 15, 151-172
- MILLS G.L. McFALDEN E. et QUINN J.G. 1987
Chromatographic studies of dissolved organic matter and copper-organic complexes isolated from estuarine waters.
Mar. Chem. 20: 313-325.
- MILLS G.L., DOUGLAS G.S et QUINN J.G. 1989
Dissolved copper isolated by C18 reverse-phase extraction in an anoxic basin located in the Pettaquamscutt River estuary.
Mar. Chem. 26, 277-288.
- MILLWARD G.E. et MOORE R.M. 1982
"The Adsorption of Cu, Mn and Zn by Iron Oxyhydroxide in Model Estuarine Solutions.
Water Res. 16: 981-985.
- MOORE R.M., BURTON J.D. WILLIAMS P.J. le B. et YOUNG M.L. 1979
The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing.
Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 919-926.
- MOREL F. 1983
Principles of Aquatic Chemistry.
Eds. Wiley -Interscience Publication New York.
- MORLAND M.M et BOYD S.A. 1989
Polymerization and dechlorination of chloroethemes on Cu II-smectite via radical-cation intermediates.
Environ. Sci. Technol. 23, 223-227
- MORRIS A.W., MANTOURA R.F.C., BALE A.J., HOWLAND R.J.M. 1978
Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions.
Nature, 274, 678-679.
- MORRIS A.W. et BALE A.J. 1979
Effect of rapide precipitation of dissolved Mn in river water on estuarine Mn distributions.
Nature 279, 218-319.
- MORRIS A.W., A.J. BALE et R.J. HOWLAND 1981
Nutrients distributions in estuary: evidence of chemical precipitation of dissolved silicate and phosphate.
Estuarine, Coastal and Shelf Science 12, 205-216

MORRIS A.W., BALE A.J. 1982a

The dynamics of estuarine manganese distributions.
Nature, 274, 318-319.

MORRIS A.W., BALE A.J. et HOWLAND R.J.M. 1982b

Chemical variability in the Tamar Estuary, southwest England. Coast. Shelf Sci. 14: 649-661.

MORSE J.W. 1986

The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural water: an overview
Mar. Chem. 20, 91-112.

MOUVET C. et BOURG A.C. 1983

Speciation (including adsorbed species) of copper, lead nickel and zinc in the Meuse River. Observed results compared to values calculated with a chemical equilibrium computer program.
Water Research, 17, 641-649.

MUCCI A. et MORSE J.W. 1983

The incorporation of Mg⁺⁺ and Sr⁺⁺ into calcite overgrowths: influences of growth rate solution composition.
Geochim. Cosmochim. Acta 47, 217-233

MUSANI L.J., VALENTA P., NURNBERG H.W., KONRAD Z., BRANICA M. 1980
On the chelation of toxic trace metals by humic acids of marine origin
Est. Coast. Mar. Sci., 11, 639-649.

NGANOU-KOUTOUZI R. 1987

Comportement du Cadmium du Plomb et du Cuivre dans l'estuaire de la Seine.
Thèse de Doctorat de l'Université de Lille.

NIREL P., THOMAS A.J. et MARTIN J.M. 1985

A Critical Evaluation of Sequential Extraction Techniques. In: Proc. Seminar Speciation Fission Activation Products Environment.

NIREL P. 1987

Evolution de la distribution particulière des éléments chimiques en milieu estuarien.
Thèse de Doctorat de l' Université de Paris VII. 187p.

NISSEMBAUM A. 1972

Distribution of several metals in chemical fractions of sediment core from the sea of Okhotsk.
Israel Journal of Earth-Sciences, 21, 143-154.

NOWOGROCKI G., CANONNE J., WOZNIAK M. 1976

Exploitation générale des neutralisations de mélanges de protolytes.
Bulletin de la Société Chimique de France, 1-2, 5, 1976.

NURNBERG 1978

Potentialities and applications of advanced polarographic and voltammetric methods in aquatic and marine trace metals chemistry.
Acta Univ. Upsaliensis Annum Quingentesium Celebrantis 12, 270-287

NURNBERG H.W. 1983

Voltammetric studies on trace metal speciation in natural waters. Part II. Application and conclusions for chemical oceanography and chemical limnology. In: G.G. Leppard (Eds.), Trace element speciation in surface waters. Plenum, N.Y. p. 211-230.

NURNBERG H.W. 1984

Potentialities of voltammetry in the study of physicochemical aspects of heavy metal complexation in natural waters. In Kramer, C.J.M. and Duinker, J.C. (Eds.), Complexation of trace metals in natural waters. Nijhoff/Junk Publ., the Hague p. 95-115.

NURNBERG H.W. et MART L. 1986

Distribution and fate of heavy metals with ecotoxic significance in the sea, tropics in current chemistry. Springer-Verlag edition.

OAKLEY S.M., NELSON P.O. et WILLIAMSON K.J. 1981

Model of trace-metal partitioning on marine sediment. Environmental Science and Technology, 15, 474-480.

OGATA T., MIZICU K., SAITO T., SHIDA J. et KAMADA J. 1985

An approach to classification of coal with electron spin resonance parameters.

Bunseki Kagaku 34,248-252

OLIVEIRA L., ANTIA N.J. et BISALPUTRA T. 1978

Culture studies on the effects from fluoride pollution on the growth of marine phytoplankters.

Journal of the Fisheries Research Board of Canada 35, 1500-1504

OLSEN C.R., CUTSHALL N.H. et LARSEN J.L. 1982

Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. Marine Chemistry, 11, 501-533.

ONISHI Y., SERNE J., ARNOLD E.M., COWAN E.E. et THOMPSON F.L. 1981

Critical review: radionuclide transport, sediment transport and water quality mathematical modeling; and radionuclide adsorption/desorption mechanisms. NUREG/CR-1322, PNL-2901 RE, Nat.Res. Council USA No. B2271, 413pp.

OTTMANN F. 1965

Introduction à la géologie marine et littorale. Masson ed.

OSTERROHT C., WENCK A., KREMLING K. et GOKE K. 1985

Concentration of dissolved organic copper in relation to other chemical and biological parameters in coastal Baltic waters.

Mar. Ecol. Prog. Sci., 22, 273-279.

PAKE G.E. 1962

Paramagnetic Resonance: Benjamin, New-York 205p.

PASCAL P. 1960

Nouveau Traité de Chimie Minérale. Manganese Tome XVI. Edition Masson (Paris), 693-1080.

PEREZ F.F. et FRAGA F. 1987

Apprecise and rapid analytical procedure for alkalinity determination. Mar. Chem. 21: 169-182.

PICKERING 1981

Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. CRC Critical Rev Anal Chem Nov, 233-266

PINGITORE N.E. 1978

The behaviour of Zn^{++} and during carbolate diagenesis: theory and application. J. Sediment. Petrol. 48, 799-814.

PINGITORE Jr.N.E., EASTMAN M.P., SANDIDGEM., ODEN K. et FREIHA B. 1988

The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study
Marine Chemistry 20, 91-112.

PLUMMER L.N. et MACKENZIE F.T. 1974

Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites.
Am. J. Sci. 274, 61-83.

PRESLEY B.J. et KAPLAN I.R. 1968

Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of nearshore sediments.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 32, 1030-1048

PRESLEY B.J., TREFY J.H. 1980

Sediment water interactions and geochemistry of interstitial waters. In: Geochemistry and biochemistry of estuaries, ed. by E. Olausson and I. Cato, 187-232.

PRICE et CALVERT 1973

A study of the geochemistry of suspended particulate matter in coastal waters.
Mar. Chem. 1, 169-189

PROIX N. 1989

Les Métaux lourds dans le Site Portuaire de Boulogne-sur-Mer. Thèse Doctorat en Chimie Université de Lille.

PLASVIC M., KRZNNARIC D., BRANICA M. 1982

Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry.
Marine chemistry vol. 11, 17-31.

POSSELT H.S., ANDERSON F.J., WEBER W.J., 1968

Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. Sc. Technol. vol. 2, N 12, Dec. 1968. pp. 1087-1093.

- RAPIN F., NEMBRINI G.P., FORSTNER U., GARCIA J.I. 1983
Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. Environ. Technol. Letters. Vol. 4, pp. 387-396.
- RAPIN F., TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., CARTIGNAN R. 1986
Potential artefacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. Envi. Sci. Technol. vol. 20, N°8, pp. 836-840.
- RASPOR B., NURNBERG H.W., VALENTA P., BRANICA M. 1984
Significance of dissolved humic substances for heavy metal speciation in natural waters.
in "Complexation of trace metals in natural waters" C.J.M. Kramer et J.C. Duinker eds, Martinus Nijhoff, Dr. W. Junk Publishers, 317-327.
- RIFFALDI R. et SCHNITZER 1972a
Electron spin resonance of humic substances.
Soil Sci. Am. Proc. 36, 301-305
- RIFFALDI R. et SCHNITZER M. 1972b
Effets of diverse experimental Condition on ESR spectra of humic substances. Geoderma 8, 1-10.
- RENDELL P.S., BATLEY G.E., CAMERON A.J., 1980
Adsorption as a control of metal concentration in sediment extracts.
Environmental Science and Technology. Vol. 14, 314-318
- REX R.W. 1960
Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in Lignins and humic acids.
Nature 188, 1185-1186.
- RIGAUX V., PELE M. et PYSER S. 1989
Application de la spectrometrie d'émission avec source à plasma à l'analyse des alliages cuivreux.
Analisis. V 17, N°6, 297-307.
- RINGBOM A. 1967
Les complexes en chimie analytique. Ed. DUNOD, Paris
- RIX C.J., A.M. BOND et J.D. SMITH 1976
Direct determination of fluoride in seawater with a fluoride selective ion electrode by a method of standard additions.
Anal. Chem. 48 , 1235-1239
- ROBBE D. 1984
Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments. Rapport des laboratoires des P. et Ch. N°EG1. Ministère de l'urbanisme et du logement. Ministère des Transports. 149p.
- ROBINSON G.D. 1982
Trace metal adsorption potential of phases comprising black coatings on stream pebbles. J. Geoch. Expl., 17, 205-219.

- ROSE A.W. et SUHR N.H.
 "Major Element Constant as a Means of Allowing for Background
 Variation in Stream-Sediment Geochemical, Exploration," in *Geochemical
 Explostration*, Can. Inst. Min. Metall., Special vol. 11, R.W.
 BOYLE, Ed. 1971, p. 587.
- RUBINSTEIN M. BARAM A. et LUZ Z. 1971
 Electronic and Nuclear Relaxation in solutions of transition metal
 ions with $S=5/2$.
Mol. Phys. 20, 67.
- SALOMONS W et MOOK W.G. 1977
 Trace metal concentration in estuarine sediments: mobilisation,
 mixing or precipitation.
Neth. J. Sea Res. 11, 119-129
- SALOMONS W. 1980
 Adsorption process & hydrodynamic conditions in estuaries.
Environmental Technology 1, 356-365.
- SALOMONS W., FORSTNER U. 1984
 Metals in the hydrocycle.
 Springer-verlag Berlin Heidelberg, New-york, Tokyo, 349p.
- SALOMONS W. et KERDIJK H.N. 1986
 Cadmium in fresh and estuarine waters.
 In "Cadmium in the Environment, Mislin h., Ravera G. eds, Birkhauser
 Verlag, Stuttgart, 24-28.
- SALOMONS et FORSTNER 1988
 Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine
 Tailings. Springer-Verlag edition.
- SALVADORI F. 1976
 Etude de quelques paramètres de la qualité des eaux dans l'estuaire
 de la Charente. Thèse 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie,
 Paris.
- SAYLES F.L. et MANGELSDORF P.C., Jr. 1977
 The equilibrium of clay minerals with seawater: exchange reactions.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 41, 951-960.
- SAYLES F.L. et MANGELSDORF P.C., Jr. 1979
 Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment
 and its reaction with seawater.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 767-779
- SCHINDLER P. et GHOSE S. 1969
 Electron paramagnetic Resonance of Mn^{2+} in Dolomite, $Ca Mg (CO_3)_2$,
 and magnesite $MgCO_3$, and the Mn^{2+} distribution in dolomite.
Trans. Am. Geophys. Union 50. 357.
- SCHNITZER M. 1982
 Quo Vadis soil organic matter research: whither soil Research,
 Panel Disc. Paper 5, 12th Int. Cong. Soil. Sci. New Delhi, India
 1982. 67-78.

SCHOONMAKER J.E. 1981

Magnesian Calcite - Seawater Reactions: Solubility and Recrystallization Behavior. Ph. D. thesis, Northwestern Univ. Evanston, Illinois.

SENESE N. et SCHNITEER 1977

Effects of PH, reaction time Chemical reduction and irradiation on ESR Spectra of Fulvic Acid.

Soil Sci. 123,4, 224-234

SEN GUPTA R., NAIK S. et SINGBAL S.Y.S. 1978

A study of fluoride, calcium and magnesium in the Northern Indian Ocean.

Marine Chemistry 6, 125-141.

SHOLKOVITZ E.R 1976

Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river and sea water.

Geoch. Cosmoch. Acta, 40, 831-840

SHOLKOVITZ E.R. 1978

The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing.

Earth and Planetary Science Letters, 41, 77-86.

SHOLKOVITZ E.R., BOYLE E.A. et PRICE N.B. 1978

The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing.

Earth Planet. Sci. Lett. 40, 130-136.

SHOLKOVITZ E.R. 1979

Chemical and Physical processes controlling the chemical composition of suspended material in the river Tay estuary.

Estuar. Coast. Mar. Sci. 8, 523-545

SHOLKOVITZ E.R. et PRICE N.B. 1980

The major-element chemistry of suspended matter in the Amazon Estuary.

Geochim. Cosmochim. Acta 44, 163-171

SHOLKOVITZ E.R. COPLAND D. 1981

The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. Geochimica et

Geochim. Cosmochim. Acta 45, 181-189.

SIBLEY T.H. et MORGAN J.J. 1975

Equilibrium speciation of trace metals in freshwater-seawater mixtures. In: T.Hutchinson (Ed.), Proc. Int. Conf. Heavy metals in the environment. Univ. of Toronto Ontario p. 319

SIGG L., STUMM W. et ZINDER B. 1984

Chemical processes at the particle-water interface; implications concernig the form of occurrence of solute and adsorbed species. In: Kramer, C.J.M. and DUINKER J.C. (eds), Complexation of trace metals in natural waters. Nijhoff/junk Publ., the Hague p. 251-266.

SKIKER M., PUSKARIC E., HOENIG M. et WATEL M. 1988

Le manganèse dans l'eau de mer: dosage et étude de sa dispersion dans le détroit du Pas-de-Calais. Oceanis 14 (4): 453-460.

SKIKER M. 1989

Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais.

Thèse de Doctorat Université de Lille.

SLAWINSKA D., SLAWINSKI J. et SARNA T. 1975

The effet of light on the ESR apectra of humic acids. J. Soil. Sci. 26, 93-99.

SPENCER D.W. et SACHS P.L.1970

Some aspects of the distribution, chemistry and mineralogy of suspended matter in the gulf of Marine. Mar. Geol. 9, 117-136.

SPAN 1984

Etude par fractionnement chimique de la distribution des métaux traces dans les sédiments marins récents, le delta du Rhone, les golfes de St Raphael et de Cannes-la Napoule. Thèse de 3ième cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

STEELINK C. 1962

Stable free radicals in soil humic acid. Biochim. Biophys. Acta 59, 25-34

STEELINK C. 1966

Electron Paramagnetic resonance studies of humic acid and related model compounds. In Coal geochemistry. Advances in Chemistry series N°55, American Chemical Society. PP. 80-90.

STOVER 1976

Cité dans TESSIER et al (1979)

STRICKLAND J.D.H. et PARSON T.r. 1968

Pratical handbook of seawater analysi. Bull. Fish. Res. Bd. an. 167-311p.

STUMM W. et GIOVANOLI R. 1976

On the nature of particulate Manganese in sinulated lake waters. Chimica 30. 423-425.

STUMM W. et MORGAN J.J. 1981

Aquatic Chemistry . J. WILEY edition ,New York.

SUNDA W.G. et HANSON P.J. 1979

Chemical speciation of copper in river water, effect of total copper Ph, carbonate and dissolved organic matter. In : Chemical Modeling In Aqueous Systems, American Chemical Society, washing-ton, D.C. PP 147-180.

- SUNDBY B., SILVERBERG N., CHESSELET R. 1981
Pathways of manganese in an open estuarine system.
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 293-307.
- SWALLOW K.C., HUME D.N., MOREL F.M.M. 1980
Adsorption of copper and lead by hydrous Ferric oxide.
Environmental Science and Technology, 14, 1326-1331.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. et BISSON 1979
Sequential extraction procedure for the the speciation of particulate trace metals.
Analytical Chemistry 51, 844-851
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1980a
Trace metals in the Yamaska and St François rivers (Quebec).
Canadian Journal of Earth Sciences, 17, N°1, 90-95.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1980b
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.
J. Can. Sci. Terre 17, 90-105.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., 1982
Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain-size: Implications for geochemical exploration.
Journal of Geochemical Exploration, vol. 16, pp. 17-104.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. 1988
Partitioning of trace metals in sediments. In: *Metal speciation. Theory, Analysis and Application*. J.R. KRAMER and H.E. ALLEN, Editors, Lewis Publishers, Chelsea, U.S.A.: 9, 183-199.
- THOMAS A.J., MARTIN J.M. 1982
Chemical composition of river suspended sediment: Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana and French rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhone).
Mitt. Geol. Palaont. Inst. SCOPE/UNEP Sonderband Hefts, 2, 555-564.
- THOMPSON M.E. 1982
Exchange of marine sodium for calcium during chemical weathering in the Isle aux Morts River basin, Newfoundland.
Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 361-365.
- THORSTENSON D.C. et PLUMMER L.N. 1977
Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase--example: the magnesian calcites.
Am. J. Sci. 277, 1203-1223.
- TIPPING E., HETHERINGTON N.B., HILTON J., THOMPSON D.W., BOWLES E., HAMILTON-TAYLOR J. 1985
Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distribution of metals between oxides of manganese and iron.
Analytical Chemistry, 57, 1944-1946.

TOLLIN G.T.R. et STEELINK C. 1963

Structure of humic acid. VI Electron-paramagnetic-resonance studies.
Biochim. Biophys. Acta 66, 44-447.

TOMINAGA M., BANSHO K. et UMEZAKI Y. 1985

The electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, manganese, vanadium and molybdenum in seawater with ascorbic acid to reduce matrix effects.

Anal. Chim. Acta 169: 171-177.

TREFREY J.H. et PRESLEY B.J. 1976

Heavy metal transport from the Mississippi river to the Gulf of Mexico. In Marine Pollutants Transfer (H.L. Windon & R.A. Duce, eds). Lexington Books, Lexington, MA, pp 39-76.

TREFRY J.H., NELSON T.A., TROANE R.P., METZ S., VETTER T. 1986

Trace metal fluxes through the Mississippi river delta system, In Contaminants through the coastal zone, Kullenberg ed, Rapp. P.V. Reun. Cons. Int. Explor. Mer. 186, 277-288.

TUREKIAN K.K. et SCOTT M.R. 1967

Concentration of Cr, Ag, Mo, Ni, Co and Mn in suspended material in streams.

Environmental Science and Technology, 1, 940-942.

TURNER D.R., WHITFIELD M. et DICKSON A.G. 1981

The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25° C and 1 atm pressure.

Geochem. Cosmochem. Acta, 45, 855-881.

UNESCO 1981

Background papers and supporting data on the practical salinity scale 1978. Unesco technical papers in marine science N° 37.

UNESCO 1987

Land/Sea Boundary Flux of Contaminants: Contributions from Rivers. Rep. Stud. GESAMP, (32)

VALENTA P., SIMOES GONCALVES M.L.S; et SUGAWARA M. 1984

Voltametric studies on the speciation of Cd et Zn by aminoacids in seawater. In: complexation of trace metals in natural waters.

Kramer, C.J.M. and Duinker. J.C. (Eds). Nijhoff/junk. the Hague p. 357-366.

VALENTA P., DUURSMA E.K., MERKS A.G.A., RUTZEL H. et NURNBERG H.W. 1986

Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary.

Sci. Total Environ., 53, 41-76.

VALENTA P., BREDER R., MART L. et RUTZEL H. 1987

Distribution of Cd and Pb between Dissolved and Particulate Phases in Estuaries.

Toxicological and Environmental Chemistry. Vol. 14, pp. 129-141.

VAN BA HUYNH 1986

Biomimetic Oxidation of lignin Model Compounds by Simple Inorganic Complexes.

Biochim. Biophys. Res. Commun. 139, 1140-1110.

VAN BENNEKOM A., SALOMONS W. 1981

Pathways of organic nutrients and organic matter from land to ocean through rivers. In: River Input to the Ocean System, J.D. BURTON, D. EISMA et J.M. MARTIN, Editors. UNESCO-UNEP, SCOR Workshop, Rome 1979, pp. 33-51.

VAN DEN BERG C.M.G. 1983

Correction to "determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 . Theory." Mar. Chem. 13:83-85.

VAN DEN BERG C.M.G. BUCLEY P.J.M. HUANG Z.Q. et NIMMO M. 1986

An electrochemical study of the speciation of copper, zinc and iron in two estuaries in England.

Estuarine, Coastal and Shelf Science 22, 479-486.

VAN DEN BERG C.M.G. , MERKS A.G.A. et DUURSMA E.K. 1987a

Organic complexation and its control of dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary.

Estuarine, Coastal and Shelf Science 24, 785-797.

VAN DEN BERG C.M.G. et ROGERS H. 1987b

Determination of alkalinities of estuarine waters by a two-point potentiometric titration.

Mar. Chem. 20, 219-226

VAN DEN BERG C.M.G. 1989

Electroanalytical Chemistry of Sea-water. In: Chemical Oceanography Ed: J.P. RILEY. vol 9, Academic Press.

VEIZER J. 1983

Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of trace element technique. Ch. 3 in Arthur, M.A. et al. eds. Stable Isotopes in Sedimentary Geology, SEPM Short Course Notes 10.

VIGARIE A. 1964

Etude critique de la documentation sur l'évolution morphologique de l'estuaire de la Seine. Thèse compl., Paris, 239p., 34 pl.

VOINOVITCH I.A. 1989

Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. Application à l'analyse des silicates.

Analisis, vol. n°1-2, p. 1-8.

WAHBY S.D. et BISHARA N.F. 1981

The effect of the river Nile on Mediterranean water, before and after the construction of the high dam at Aswan. In: River Input to Ocean Systems, J.D. BURTON EISMA D. et MARTIN J.M., Editors, UNESCO, Paris, pp. 311-318.

WALTER L.M. et MORSE J.w. 1983
Cité dans MACKENZIE et al. (1983)

WANGERSKY P.J. 1986
Biological control of trace metals residence time & speciation ,
a review & synthesis.
Mar. Chem. 18, 269-297

WARNER T.B. 1971a
Electrode determination of fluoride in ill-characterized natural waters.
Water Research 5, 459-465.

WARNER T.B. 1971b
Normal fluoride content of seawater. Deep-Sea Research 18, 1255-
1263.

WARNER T.B., JONES M.M., MILLER G.R. et KESTER D.R. 1975
Fluoride in sea water: Intercalibration study based on electrometric
and spectrophotometric methods.
Anal. Chim. Acta, 77,p. 223-228.

WARTEL M., SKIKER M., BOUGHRIET A., AUGER Y. et PUSKARIC E. 1990
Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater: assessment
of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn distribution coefficient
between the liquid phase and $CaCO_3$ particules.
Mar. Chem. (en impression)

WEDBORG M. 1988
Alkalinity in seawater and estuarine water- some limitations in
the twopoint method.
Mar. Chem., 24: 337-343.

WESTALL J.C., ZACHARY J.L. MOREL F.M.M. MINEQL. 1976
A computer program for the calculation of chemical equilibrium compo-
sition of aqueous systems.
Technical Note N°18, EPA Grant N°. R-803738, CAMBRIDGE 1976.

WESTALL J.C. 1987
Adsorption Mechanisms in Aquatic Surface Chemistry.
in: Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-
Water Interface. Ed STUMM, Wiley Interscience.

WHITE L.K., SZABO, CARKNER P. et CHASFEEN N.D. 1977
An Electron Paramagnetic Resonance study of manganese (II) in the
aragonite Lattice of Clam Shell, *Mya arenaria*.
J. Phys. Chem. 81, (14), 1420-1424.

WHITFIELD M., TURNER D.R. 1979
Chemical speciation of lead in seawater in "Lead in the marine environ-
ment". Proceeding of the international experts discussion mead,
Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment. Rovinj,
Yougoslavie, 18-22 octobre 1977, M. Branica et Z. Konrad eds
Pergamon Press, New-York, 109-148.

WHITFIELD M. et TURNER D.R. 1981
Sea Water as an Electrochemical Medium. In: Marine Electrochemistry
A Practical Introduction . Ads J. WILEY et Sons.

- WIKANDER G. et NORDEN B. 1988
Investigations of paramagnetic species in peat.
Soil Science 145(4), 289-297.
- WILDMAN T.R. 1970
The distribution of Mn²⁺ in some carbonates by Electron Paramagnet Resonance.
Chem. Geol. 5, 67-177.
- WILSON S.A. et WEBER J.H. 1977
Electron spin resonance of semiquinone free radicals of aquatic an soil flavic and humic acids.
Analy. Lett. 10, (1), 75-84.
- WINDOM H.L. 1971
Fluoride concentration in coastal and estuarine waters of Georgia.
Limnology and Oceanography 16, 806-810.
- WINDOM H.L., WALLACE G., SMITH R., DUDEK N., MAEDA M. DULMAGE R. et STORTI F. 1983
Behavior of copper in southeastern United States estuaries.
Mar. Chem. 12, 183-193.
- WINDOM H.L., SILPIPAT S., CHANPONGSANG A., SMITH R.G. et HUNGSPREUGS M. 1984
Trace metal composition of and accumulation rates of sediments in the Upper Gulf of Thailand.
Estuar. Coast. Shelf Sci. 19, 199-142
- WINDOM H.L. et SMITH R.G. 1985a
Factors influencing the concentration and distribution of trace metals in the South Atlantic Bight. In: L.P. Atkinson, D.W. Menzel and K.A. Bush (Editors), Oceanography of the Southeastern U.S. Continental shelf. AGU, Washington, DC, PP. 141-152.
- WINDOM H.L., SMITH R.J., MAEDA M. 1985b
The geochemistry of lead in rivers, estuaries and continental shelf of the Southeastern United States.
Mar. Chem., 17; 43-56.
- WINDOM H.L. SMITH R.J. et RAWLINSON C. 1988
Trace metal transport in a tropical estuary
Marine Chemistry 24 (3-4),293-305
- WOLLAST et al 1973
Origine et mécanismes de l'envasement de l'estuaire de l'Escaut.
Rapport de synthèse, Ministère des travaux Publics, Bruxelles, Déc. 1973.
- WOLLAST R. 1974
The silica problem. In: The Sea, E.D. Goldberg, Editor, Vol. 5, WILEY, N.Y., pp. 359-392.

- WOLLAST R., BILLEN G. et DUINKER J.C. 1979
Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt Estuaries. I. Physico-Chemical behaviour.
Estuarine and Coastal Marine Science 9, 161-169.
- WOLLAST R., GARRELS R.M; et MACKENZIE E.T. 1980
Calcite-seawater reactions in ocean waters.
Am. J. Sci. 280, 831-848
- WOLTER K. 1982
Bacterial incorporation of organic substances released by natural phytoplankton populations.
Mar. Ecol. Progr. Ser., 7, 287-295.
- WOOD J.M. 1988
Transport bioaccumulation, and toxicity of metals and metalloids in microorganism under Environmental stress. In Metal Speciation: Theory, Analysis and Application. Edited by KRAMER J.R. et A.E. ALLEN. IEWIS Publishers, Inc, Chelsea, (U.S.A.).
- YEATS P.A., SUNDBY B., BEWERS J.M. 1979
Manganese recycling in coastal waters.
Mar. Chem., 8, 43-55.
- YEATS P.A. et BEWERS 1982
Discharge of metals from the St Lawrence River.
Can. J. Earth Sci 19, 982-992
- YVON B. 1982
Etude des métaux (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, et ZN) dans les eaux et matières en suspension de la Basse-Loire.
Thèse 3e cycle Université de Nantes.
- ZEMANN J. 1969
Crystal chemistry. In Wedepohl, K.H., ed., Handbook of Geochemistry, vol. 1. Springer: Berlin, p. 12-36.
- ZIRINO A., YAMAMOTO S. 1972
A pH dependant model for the chemical speciation of Cu, Zn, Cd and Pb in seawater.
Limnol. Oceanogr. 17, 661-671.
- ZUEHLKE R.W. et KESTER D.R. 1983
Copper speciation in marine waters . In: C.S. Wong, E. BOYLE K.W. BRULAND J.D. BURTON and E.D. Goldberg (Eds.), Trace metals in seawater. Plenum New York p. 773-788.

ANNEXE

I - REDUCTION DES CONTAMINATIONS

On peut classer les sources de contamination en quatre catégories:

- les réactifs
- le matériel
- l'atmosphère ambiante
- les opérateurs

1) Les Réactifs

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire (analyses, dilution, etc.), de l'eau Milli-Q (MILLIPORE, Continental Water Systems) dont la résistivité est d'environ 15 M Ω cm.

Parmi les autres réactifs utilisés, on distingue:

* Les produits de qualité SUPRAPUR (Merck) ou ULTRAPUR NORMATOM (Prolabo) utilisés dans le lavage des filtres et des résines échangeuses d'ions (HNO_3 et HCl) et pour la préparation des échantillons analysés par absorption atomique (HNO_3).

* Les acides de qualité "RP NORMAPUR pour analyses de traces" (Prolabo) utilisés pour la minéralisation de la phase particulaire.

* Les acides de qualité standard "RP NORMAPUR" (Prolabo) utilisés dans les bains de lavage du matériel (HCl et HNO_3).

2) Le Matériel

* Les filtres (Whatman 41 et SARTORIUS) sont plongés durant 48 heures dans une solution 1M d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique puis rincés deux fois à l'eau Milli-Q. Ils sont ensuite séchés sous hotte à flux laminaire et conservés à l'abri de la chaleur et de l'humidité dans des boîtes de Pétri rendues étanches par un film de paraffine.

* Les minéralisations sont réalisées dans des béciers en polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) munis de couvercle également en P.T.F.E.. Les béciers sont lavés entre chaque opérations à l'acide nitrique vers 100°C.

Le gros matériel (bouteille Go-Flo, pompe, tuyaux) est lavé soigneusement entre chaque campagne avec un mélange acide (HNO_3 + HCl) puis rincé abondamment avec de l'eau MILLI-Q et emballé dans des sachets plastiques.

Les flacons servant à la récupération des eaux de mer sont remplis d'un mélange acide pendant une dizaine de jours puis abondamment rincés à l'eau MILLI-Q avant leur utilisation.

Le petit matériel (bêchers, fioles jaugées, erlen-meyers, éprouvettes...) est en polyéthylène haute densité. Il est stocké dans des bains acides (HNO_3 + HCl = 1M) et rincé abondamment avant utilisation. Il en est de même pour les appareils à filtrer en polycarbonate.

Le matériel à usage unique (gants, embouts amovibles des micropipettes, godets du passeur automatique d'échantillons) est également en polyéthylène et lavé avant utilisation.

3) L'Atmosphère ambiante

Les manipulations sont réalisées sous hotte à flux laminaire (Norme Federal Standard N° 209 a, classe 100).

4) Les Opérateurs

Toutes les opérations sont effectuées à l'aide de gants en polyéthylène non talqués. Les filtres sont uniquement manipulés à l'aide de pinces brucelles en plastique lavées et rincées.

II - TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS

Les prélèvements des échantillons d'eau ont été réalisés à partir du N/O "Côte de Normandie" du CNRS.

Les prélèvements ont été effectués soit à l'aide de la bouteille Go-Flo, soit à l'aide d'une pompe aspirante, dont la partie interne est entièrement téflonnée.

Les eaux prélevées sont filtrées directement sur filtre SARTORIUS de porosité $0,45 \mu\text{m}$ et de diamètre 142 mm. Un compteur à impul-

sions, relié à la pompe, donne exactement le volume d'eau filtré, volume variant de 20 à 30 l selon les prélèvements.

Les filtrats sont récupérés dans des flacons en polyéthylène, et séparés en deux fractions: l'une est acidifiée, l'autre congelée à -20°C .

Les filtres, rincés à l'eau MILLI-Q et conservés dans des boîtes de Pétri étanches, sont maintenus au froid jusqu'à leur traitement.

Dans tous les cas, une fraction des eaux avant filtration est soutirée et stockée dans des flacons en verre capsulés en vue de la détermination de l'alcalinité, du pH et de la salinité, dans le laboratoire.

III - PROTOCOLE DE MINERALISATION DES PARTICULES

Le dosage des métaux contenus dans les particules en suspension, par spectrométrie d'émission ou d'absorption, nécessite une solubilisation parfaite des filtres. Les solutions obtenues doivent posséder des propriétés physico-chimiques identiques (viscosité, pH...) afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

La minéralisation s'effectue sur la moitié des filtres (l'autre moitié est conservée pour d'éventuelles vérifications). Tous les réactifs utilisés sont de qualité "SUPRAPUR" et toutes les manipulations sont effectuées sous hotte à flux laminaire.

L'échantillon, placé dans un bœcher en téflon de 100 cm^3 est minéralisé par digestion acide à chaud (150°C) durant 2 heures environ. Un mélange des trois acides HNO_3 , HF et HClO_4 dans les proportions respectives: 10:3:1, est utilisé.

Après évaporation totale des acides, le résidu est repris par quelques cm^3 d'eau MILLI-Q vers $100-110^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure. La solution obtenue est, après refroidissement, ajustée à 50 cm^3 dans une fiole jaugée en polyéthylène et additionnée de $100\text{ }\mu\text{l}$ d'acide nitrique afin de disposer d'un échantillon à 0,2% en HNO_3 . L'analyse peut alors être effectuée en spectrométrie

IV - LA REDISSOLUTION ANODIQUE

Cette technique a été utilisée pour déterminer les concentrations en métaux lourds (Cu, Pb, Cd et Zn) dans les eaux filtrées.

1) Appareillage

Nous disposons au laboratoire d'un ensemble polarographique Taccusel comportant:

- unité polarographique implusionnelle UAP4
- potentiostat PRT 20, 2X
- pilote Polaromax 78
- enregistreur potentiométrique EPL 2

La cellule de mesure est en quartz et comporte 5 ouvertures (2 pour le gaz, 3 pour les électrodes).

Les électrodes utilisées sont les suivantes:

- Electrode de référence au calomel isolée de la cellule par un pont muni d'un verre fritté
- Electrode tournante EDI CVJ à disque de carbone vitreux associée à un amplificateur d'asservissement de vitesse type CONTROVIT
- Electrode à goutte pendante de mercure Taccusel

Nous disposons aussi d'un ensemble polarographique EG & G instruments comportant:

- un polarographe PAR 384 (Princeton Applied Research)
- Electrode à goutte de mercure model 303
- Système Rotel-2 (EG & G instruments) qui, outre deux électrodes de carbone vitreux, comporte une cellule de dégazage.

Les cellules de mesure, entièrement téflonnée, permettent de diminuer sensiblement la contamination. Cet ensemble permet un gain de temps important lors de l'analyse.

2) Conditions opératoires

a) Avec l'ensemble Taccusel

Le cuivre, le plomb et le cadmium présents dans les solutions à pH = 7 sont dosés à l'aide de l'électrode tournante. Le

film de mercure est formé "in situ" par addition de nitrate mercurique (10^{-5} mole l^{-1}) préparé par attaque de mercure métallique ou par pesée de $Hg(NO_3)_2$, H_2O . Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau (A,1). De plus, après divers tests, nous avons retenu les paramètres suivant:

- période d'impulsion: 0,5 s
- impulsion: 20 ms
- amplitude des impulsions: 20 mV
- durée d'échantillonnage du courant: 4 ms
- vitesse de rotation de l'électrode indicatrice: 3000 t. mn^{-1}

Etapes	Temps (s)	Potentiel (mV)
- Dégazage initial	300	
- Conditionnement de l'électrode à films de Hg	60	-150
- Dégazage	300	
* Phase de dépôt	300	-1200 pour Cd et Pb - 800 pour Cu
* Repos	60	
* Redissolution:	180	- 950 à -50 pour Cd et Pb
- Vitesse de balayage de potentiel: 5 mV:S	120	- 650 à -50 pour Cu

TABLEAU A,1: Paramètres utilisés lors du dosage des métaux Cu, Cd, et Pb par redissolution anodique.

Le dosage du zinc est effectué à l'aide de l'électrode à goutte de mercure. Le pH est tamponné à 3,7. Le potentiel de dépôt est de -1300 mV et le balayage est effectué de -1200 à -900 mV. Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour le dosage du Pb, du Cu et du Cd.

Dans chacun des cas, les teneurs métalliques sont déterminées par la méthode des ajouts dosés (2 à 3 ajouts).

b) Avec l'ensemble EG & G instruments

Cet ensemble a été utilisé pour l'analyse des métaux Cd, Pb, Cu et Zn dans les campagnes des 13-14 Avril 1987 et des 23-24 Mai 1988.

Les solutions filtrées et acidifiées à pH = 2 ont été dosées après irradiation au U.V pendant 12 h avec ajout de H_2O_2 (50 l/100ml) pour accélérer la dégradation de la matière organique

a) Préparation de l'électrode de travail

Les électrodes de carbone vitreux du système Rotel-2 sont préparées par polissage avec de l'alumine (0,3 μm) déposée sur un papier filtre humide. L'électrode en rotation (1000 tr. mn^{-1}) est mise en contact très délicatement avec le papier filtre. Elle est ensuite rincée à l'eau MILLI-Q acidifié (HCl (pH = 1) puis abondamment rincée à l'eau MILLI-Q.

B) Les paramètres de mesure pour Cd, Pb et Cu

Environ 50 ml d'échantillons acidifiés à pH 2 (HCl Acide Merck Suprapur) sont placés dans la cellule polarographique additionnés d'une solution de $HgNO_3$ ($= 10^{-5}$ mole l^{-1}). L'échantillon est ensuite dégazé à l'azote pendant 10 mn.

1) La prèlectrolyse

Le potentiel est fixé à -1V (référence: Ag/Ag Cl). La durée de ce palier dépend de la concentration en métaux de l'échantillon. Une prèlectrolyse de 5 ou 10 mn est toujours effectuée au premier passage.

La vitesse de rotation de l'électrode est fixée à 2000tr. mn^{-1} et l'azote barbote dans la solution.

A la fin de la prèlectrolyse le moteur et le barbotage d'azote sont arrêtés. Le courant d'azote passe alors au dessus de la solution qui est laissée au repos pendant 30s.

2) La redissolution

Le potentiel initial est fixé à $-0,8V$. La gamme de potentiel à explorer est comprise entre $-0,8V$ et $0V$

- l'amplitude des impulsions est 50 mV .
- période d'impulsion de $0,3\text{ s}$
- la vitesse du balayage: 3mV. s^{-1}

3) Le nettoyage du film de mercure

A la fin de la période de redissolution, le potentiel est maintenu pendant 2 mn à $0V$, durée pendant laquelle sont effectués les ajouts dosés. Ces ajouts sont effectués avec des solutions étalons de Pb, Cd et Cu relativement concentrées (de l'ordre de 100 à $200\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ préparées à partir d'étalons Merk Titrisol. Les concentrations des solutions étalons sont élevées pour que les volumes ajoutés soient négligeables par rapport au volume de l'échantillon.

Avant chaque échantillon, le cycle précédent est effectué sur de l'eau "MILLI Q" distillée qui est remplacée par l'échantillon lorsque l'enregistrement ne montre plus de trace de contamination.

V - METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

1) Spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre utilisé est un modèle 2380 de Perkin Elmer muni:

- d'un four graphite HGA 500
- d'un passeur automatique d'échantillons AS 40
- d'une imprimante PRS 10

En général, le Pb et le Cd, particuliers ont été analysés par cette technique.

Le correcteur d'adsorption non spécifique (ou correcteur de bruit de fond) est constitué d'un arc au deutérium.

La programmation thermique du four comporte une étape de deshydratation, une étape de décomposition et une étape d'atomisation. Une 4^{ème} étape de post atomisation est destinée à s'affranchir de tout résidu éventuel dans la cellule. Le four est alors porté à 2700°C durant 3s. Il s'est d'autre part avéré judicieux, pour certains éléments, en particulier le plomb, d'interrompre le débit d'argon (mode "stop flow") au moment de l'atomisation afin de provoquer une exaltation du signal entraînant un gain de sensibilité. De même, le four est programmé pour atteindre le plus rapidement possible la température d'atomisation (mode "Max Power"). En limitant ainsi la durée d'atomisation et en maintenant un palier court (5s) à la température choisie, on accroît la sensibilité du dosage.

Cette technique a été utilisée pour la détermination du manganèse dissous directement dans l'échantillon après l'addition d'un modificateur de matrice (un sel de platine). Le programme électrothermique mis au point est résumé dans le tableau (A,2).

Etapes	Température (°C)	Temps de montée (s)	Durée du Palier (s)	Argon (mL/mn)
Séchage	120	2	10	300
Calcination	600	15	5	"
Pyrolyse	1500	20	10	"
"	1500	0	5	"
Atomisation	2600	0	5	0
Nettoyage	2700	1	5	300

TABLEAU A,2: Paramètres du programme thermique mise au point pour le dosage du manganèse dissous.

2) Spectrométrie d'émission par plasma

Le spectromètre utilisé est le modèle 3510 d'ARL. Le dosage des éléments majeurs et des métaux traces dans les particules a été effectué à l'aide de cette technique, lorsque la sensibilité le permettait. Les concentrations des éléments majeurs dissous (Ca, Mg, K, Sr, B, Si) et des sulfates ont également pu être déterminées par cette technique présentant l'avantage de ne pas nécessiter de dilution des échantillons.

VI - PRECISION DES DOSAGES DES METAUX TRACES

Les causes d'erreur de dosage peuvent être classées en trois catégories:

- instrumentales (sensibilité, limite de détection, interférences...)
- par défaut (non quantitativité des minéralisations, pertes par adsorption, volatilisation,...)
- par excès (contamination de toute nature)

Nous n'avons retenu, en raison de son importance, que cette dernière catégorie d'erreurs. Les analyses des éléments traces, pour un même échantillon, ont été effectuées plusieurs fois. Nous avons considéré arbitrairement, qu'une précision relative voisine de 10% est acceptable.

VII - AUTRES PARAMETRES

1) Dosages des fluorures

Les fluorures ont été dosés à l'aide d'une électrode spécifique à membrane (TACCUSSEL) constituée d'un monocristal de La F_3 . La technique des ajouts dosés a été appliquée dans les conditions opératoires suivantes (WARNER T.B., 1971 et RIX et coll., 1976).

- solution tamponnée: 57 ml d'acide acétique, 58 g de chlorure de sodium et 0,3 g de citrate trisodique dans environ 500 ml d'eau ultrapure. Le pH est ajusté entre 5 et 5,5 à l'aide d'une solution de soude 5 M. et le volume est ajusté à un litre

- utilisation: 5 ml de tampon pour 25 ml d'eau de mer

2) Matières en suspension

Ce paramètre a été déterminé suivant les directives préconisées par le CNEXO dans le "Manuel des analyses chimiques en milieu marin" (1983).

3) Mesure de la salinité

L'étalon absolu de conductivité recommandé par l'UNESCO est une solution de KCl à 32,4256 g. Kg⁻¹. Cette solution commercialisée, correspond à une eau de mer de salinité 35‰. La mesure de la conductance de la solution étalon et de la conductance de l'échantillon est un moyen de détermination conductimétrique de la salinité.

En pratique, la mesure de la conductance de la solution de référence doit s'effectuer à 15°C. Les corrections de température et de pression sont effectuées grâce à la relation liant la salinité pratique et le rapport de conductivité R_t (échantillon / référence). Cette relation, donnée en écriture simplifiée est la suivante:

$$S\text{‰} = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S$$

R_t dépend de la température et de la pression

$$\Delta S = \frac{(t - 15)}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

avec:

$a_0 = 0,0080$	$b_0 = 0,0005$	
$a_1 = -0,1692$	$b_1 = -0,0056$	$a_i = 35,0000$
$a_2 = 25,3854$	$b_2 = -0,0066$	
$a_3 = 14,0941$	$b_3 = -0,0375$	$b_i = 0,0000$
$a_4 = -7,0261$	$b_4 = 0,0636$	
$a_5 = 2,7081$	$b_5 = -0,0144$	$k = 0,0162$

ces calculs ont été effectués par ordinateur.

	Cd*	Hg ⁰ *	Fe ²⁰³ *	Al ²⁰³ *	Mn	Zn	Ti ⁰² *	Sr	Cr	Cu	Ni	V	Co	Pb	Cd
MESS 1	0,644	1,28	4,44	10,22	441	170	0,75	80	46	46	27	65	10,12	39	0,72
	0,674±0,06	1,44±0,09	4,36±0,25	11,03±0,38	513±25	191±17	0,905±0,028	-	71±11	25±3,6	29,5±2,7	72,4±5,3	10,8±1,9	34±3	0,59±0,1
PACS-1	2,82	2,21	7,33	11,33	409	617	0,70	222	91	441	41	111	16,86	340	2,70
	2,92±0,13	2,41±0,09	6,96±0,12	12,23±0,22	470±12	824±22	0,703±0,01	277±11	113±8	452±16	44±2	122±5	17,5±1,1	404±20	2,38±0,2
BCSS-1	0,71	2,08	4,94	10,65	196	110	0,64	89,9	81	31	58	79	11,7	24,1	0,23
	0,76±0,074	2,44±0,23	4,70±0,14	11,83±0,41	229±15	119±12	0,734±0,020	-	123±14	18,5±2,7	53,3±3	83,4±4	11,4±2,1	22,7±3	0,25±0,04

Résultats d'intercalibration avec des standards de références (en ppm)
du CNRC du Canada (Programme de standards de chimie analytique marine)
* Résultats exprimés en %

CAMPAGNE DU 15 MAI 1986 .POINT FIXE BOUEE 28

Heure de Prélèvement	mg/l				ug/l				MeS		
	Ca	Na	K	Mg	B	Si	Cu	Pb		Cd	Sx.
12H45 F	79,00	2,26	4,06	66,00	0,34	2,97	1,42	0,83	0,05	0,31	17,40
12H45 S	79,00	189,00	4,23	61,00	0,34	2,93	1,33	0,83	0,05	0,31	61,65
11H30 S	76,00	180,00	3,99	58,00	0,35	2,95	6,17	1,97	0,91	0,31	12,35
12H15 F	59,00	199,00	4,09	62,00	0,35	2,87	2,68	0,69	0,20	0,31	30,50
11H30 F	39,00	135,00	3,76	58,00	0,35	2,89	5,60	1,38	0,35	0,31	33,80
12H15 S	74,00	155,00	3,93	47,00	0,34	2,92	3,85	0,74	0,43	0,31	53,85
14H30 S	87,00	170,00	9,20	29,90	0,44	2,90	0,84	0,54	0,09	1,12	40,65
15H00 S	91,00	354,00	13,20	53,40	0,53	2,94	1,09	0,35	0,12	1,87	36,45
15H30 S	112,00	678,00	34,10	94,40	0,67	2,80	2,10	0,64	0,15	2,87	30,20
16H00 S	145,00	1421,00	64,50	130,00	0,93	2,78	1,14	0,48	1,29	4,92	24,00
15H30 F	136,00	1517,00	73,50	128,00	1,08	2,71	2,50	0,45	0,44	6,04	46,40
15H00 F	148,00	1675,00	58,90	130,00	1,14	2,67	0,95	0,70	0,77	6,58	81,05
16H00 F	147,00	1770,00	91,50	190,00	1,17	2,60	2,38	0,59	0,70	6,79	43,40

TABLEAU : Métaux dissous (MeS en mg/l)

CAMPAGNE DU 15 MAI 1986 .POINT FIXE BOUEE 28

Heure de Prélèvement	mg/l				ug/l									Sx.
	Ca	Mg	Fe	Al	Mn	Zn	Ti	Sr	Cr	Cu	Cd	Pb		
11h30 S	1,44	0,10	0,42	0,62	14,05	25,20	36,54	3,81	4,71	2,95	0,19	3,63	0,31	
11h30 F	2,86	0,18	0,82	1,21	24,04	51,80	65,13	7,31	6,72	4,03	0,19	4,76	0,31	
12h15 S	5,26	0,32	1,28	1,84	33,04	19,35	117,39	14,56	4,78	3,59	0,21	6,41	0,31	
12h15 F	2,95	0,20	0,88	1,26	23,87	19,84	72,75	8,07	5,94	3,49	0,16	4,00	0,31	
12h45 S	1,03	0,09	0,32	0,44	12,81	10,62	36,26	3,23	1,38	3,08	0,08	2,62	0,31	
12h45 F	6,30	0,39	1,53	2,21	38,11	20,80	140,67	17,93	7,89	4,34	0,19	3,38	0,31	
14h00 S	6,27	0,49	1,90	2,51	45,95	34,63	193,39	19,49	8,73	5,99	0,93	4,46	0,31	
14h30 S	4,53	0,36	1,46	1,83	33,40	16,59	141,75	14,35	10,81	3,26	0,17	2,48	1,12	
15h00 S	4,67	0,37	1,44	1,86	43,12	17,79	131,98	14,74	8,19	2,64	0,14	2,73	1,87	
15h00 F	9,26	0,89	2,96	3,86	61,77	29,00	260,77	31,44	14,33	4,99	0,24	3,01	6,58	
15h30 S	5,69	0,50	1,71	2,11	36,96	18,54	171,50	18,14	8,73	3,62	0,14	3,22	2,87	
15h30 F	5,58	0,56	1,72	2,21	38,75	21,39	161,86	19,56	9,78	2,76	0,21	3,05	6,04	
16h00 S	4,68	0,46	1,43	1,81	32,04	15,85	126,16	15,63	7,33	2,48	0,14	2,66	4,92	
16h00 F	5,65	0,57	1,77	2,33	38,58	18,07	169,84	19,06	8,77	3,03	0,11	3,11	6,79	

TABLEAU : Métaux dans les particules en suspension

CAMPAGNE DU 16 MAI 1986 .POINT FIXE BOUEE 22

Heure de Prélèvement	mg/l							ug/l					S%. .
	Mg	Sr	Ca	K	Na	B	Si	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	
10h55	129,19	1,04	120,07	37,31	943,01	0,81	2,84	8,57	0,28	0,34	2,66	13,84	3,56
11h07	270,58	1,76	147,91	70,16	2010,11	1,27	2,51	15,21	0,47	0,61	3,33	17,95	7,23
13h15	75,50	0,76	110,73	23,85	535,00	0,59	3,01	6,75	0,44	0,52	1,05	12,11	2,07
14h18	485,66	2,93	196,47	127,89	37,31	1,95	2,21	6,19	0,34	0,34	1,23	14,08	13,52
14h28	687,96	4,11	242,95	180,51	6121,00	2,83	1,71	4,68	0,37	0,14	1,02	9,91	19,47
14h30	661,95	3,98	243,96	172,71	5015,00	2,88	1,84	9,55	0,21	0,19	1,84	11,19	18,59
14h56	472,19	2,89	190,84	120,05	3761,00	2,05	2,16	8,71	0,33	0,23	0,65	18,55	13,12
15h08	372,86	2,33	171,49	95,74	3271,00	1,67	2,46	10,88	0,36	0,38	0,97	15,28	10,39
15h16	411,97	2,65	179,27	118,05	4025,00	1,85	2,34	8,63	0,37	0,31	0,89	14,25	11,65
15h25	504,86	3,09	207,57	137,21	4016,00	2,22	2,11	7,91	0,41	0,28	1,11	13,04	14,41
15h50	815,97	4,94	271,56	216,83	9856,00	3,32	1,92	6,91	0,72	0,67	1,44	14,51	23,84
16h23	750,68	4,49	256,16	192,86	6721,00	3,08	1,56	4,42	0,63	0,22	0,92	9,87	21,61
17h23	1008,88	6,21	317,42	274,49	6921,00	4,21	0,71	3,13	0,25	0,18	0,88	6,24	30,46

TABLEAU : Métaux en solution

CAMPAGNE DU 16 MAI 1986 . POINT FIXE BOUEE 22

HEURE DE PRELEVEMENT	ug/l										mg/l						Sx.
	B	Sc	V	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Cr	Sr	Fe	Tl	Mg	Al	Ca		
10h55	1,02	0,31	2,71	0,04	0,78	2,68	17,71	9,21	4,51	9,55	1,01	0,08	0,31	1,48	3,81	3,56	
11h07	0,19	0,79	7,24	0,25	1,53	6,01	45,81	25,92	10,74	23,98	2,44	0,21	0,78	3,85	8,41	7,23	
13h15	0,42	0,33	3,69	0,08	1,32	3,27	24,21	15,18	6,06	12,48	1,21	0,11	0,33	1,64	4,16	2,07	
14h18	45,78	1,31	15,36	0,34	2,88	11,25	103,17	43,69	20,58	50,23	4,81	0,39	1,41	6,82	14,26	13,52	
14h28	7,65	0,88	22,69	0,67	4,08	16,96	153,31	74,11	32,41	71,22	7,07	0,53	1,86	5,01	16,76	19,47	
14h30	34,71	1,21	15,91	0,55	3,25	11,98	150,51	52,74	23,94	52,33	4,75	0,34	1,74	6,44	14,34	18,59	
14h56	10,06	0,71	8,53	0,16	2,27	6,21	47,93	25,41	11,73	25,86	2,48	0,22	0,94	3,39	7,92	13,12	
15h08	6,54	0,21	1,86	0,05	0,59	1,29	11,25	6,63	2,88	5,97	0,56	0,06	0,22	0,89	1,79	10,39	
15h16	8,56	0,55	5,22	0,12	1,36	3,71	32,28	16,27	7,51	17,85	1,77	0,15	0,68	2,69	5,77	11,65	
15h25	4,48	0,51	4,29	0,05	0,72	2,81	27,01	9,52	5,53	14,56	1,53	0,13	0,55	2,34	4,91	14,41	
15h50	33,00	0,67	7,57	0,18	2,06	5,79	50,46	24,18	11,32	27,72	2,41	0,22	1,14	3,21	7,99	23,84	
16h23	17,31	0,36	3,71	0,03	0,31	2,05	23,38	7,39	5,49	12,58	1,18	0,11	0,58	1,71	3,83	21,61	
17h23	0,82	0,13	0,62	0,01	0,21	0,80	4,67	2,20	1,05	5,07	0,19	0,02	0,23	0,24	1,35	30,46	

TABLEAU 5: Métaux dans les particules en suspension

SITE	Mg	Sr	Ca	Si	B	K	Zn	Cd	Cu	Pb	Mn	Sx.	MeS
B10	993,73	6,18	315,41	0,74	3,76	299,42	4,17	0,16	0,95	0,24	5,81	30,45	233,60
B22	421,62	2,79	181,90	2,54	1,83	137,07	9,25	0,08	0,60	1,73	16,17	12,93	428,56
B28	147,38	1,14	111,22	3,48	0,85	58,08	9,50	0,19	0,49	0,42	34,28	4,97	78,85
B32	72,30	0,73	95,01	3,76	0,55	38,93	11,45	0,18	0,50	0,77	33,12	2,40	73,75
B34S	16,31	0,42	86,37	3,93	0,33	21,82	1,40	0,22	0,75	0,45	26,88	0,59	42,40
B34F	24,77	0,47	88,19	3,76	0,36	24,92	3,35	0,30	1,25	1,99	31,48	0,86	125,42
VIEUX PORT	6,07	0,36	87,39	3,72	0,29	19,09	4,08	0,20	1,50	0,45	7,04	0,32	15,80
CAUDEBEC 1	5,67	0,37	90,74	3,71	0,28	18,48	5,04	0,16	1,30	0,83	4,05	0,31	29,00
CAUDEBEC 2	5,64	0,38	89,13	3,74	0,28	18,64	4,55	0,17	1,70	1,80	3,96	0,31	58,00
QUILLEBEUF	5,82	0,38	89,43	3,80	0,29	18,78	8,33	0,10	1,00	0,55	4,00	0,31	99,20
TONCARVILLE	15,39	0,33	98,28	3,94	0,38	20,35	7,90	0,09	0,40	0,50	13,76	0,68	195,20
B30	231,53	1,53	140,05	3,18	1,16	82,55	10,44	0,08	0,45	0,40	33,80	7,36	15,25
B28	392,11	2,48	178,20	2,55	1,72	135,34	6,81	0,18	0,70	0,80	32,76	12,24	53,20
B12	803,91	4,97	279,90	0,78	3,15	260,64	3,75	0,27	0,82	0,68	6,95	24,40	30,40
B10F	971,88	5,62	321,18	0,60	3,80	284,48	3,20	0,11	1,27	0,60	8,15	30,32	37,20
B10M	892,84	5,26	297,64	0,58	3,39	281,06	2,90	0,15	0,85	0,50	7,27	26,44	25,20
STATION15	1050,64	6,42	325,78	0,44	3,91	319,80	2,54	0,38	0,89	0,67	6,60	34,22	23,20
STATION16	1007,29	6,09	318,76	0,48	3,72	303,93	4,90	0,11	1,70	0,42	6,81	29,31	23,00
STATION17	957,86	5,87	314,69	0,89	3,57	299,97	3,52	0,15	1,05	0,41	8,70	28,09	36,00

TABLEAU : Métaux en solution (MeS en mg/l)

CAMPAGNE DU 13 ET 14 AVRIL 1987

SITE	mg/l				ug/l														SX.
	Ca	Mg	Fe	Al	Mn	Zn	Ti	Sr	Cr	Cu	III	Co	B	Sc	V	Zr	Cd	Pb	
B10 9H30	9,33	1,41	2,86	4,68	50,50	24,16	283,50	31,50	13,18	5,60	2,16	0,65	38,60	0,83	9,16	9,16	0,26	2,92	30,45
B22 10M27	19,41	2,03	7,73	12,06	121,40	58,38	705,80	65,80	30,76	12,76	8,68	2,00	155,20	1,74	20,80	19,28	0,25	6,95	12,93
B28 10M57	11,03	0,93	3,28	5,10	50,80	28,20	320,00	35,00	15,16	6,06	2,78	1,24	7,80	0,96	10,08	11,36	0,17	4,40	4,97
B32 11M26	8,19	0,63	2,58	3,95	37,81	21,56	263,60	25,45	11,90	4,78	2,36	0,58	46,36	0,74	8,11	8,76	0,14	3,59	2,40
B34S12H06	4,96	0,32	1,53	2,18	23,58	14,85	147,60	14,73	7,90	3,20	1,31	0,60	1,58	0,45	4,30	6,18	0,08	3,97	0,59
B34F12H55	13,35	1,00	5,01	8,19	69,81	39,80	442,14	38,85	19,28	9,68	3,51	1,93	172,85	1,23	12,42	13,60	0,22	6,00	0,86
VIEUX PORT	2,48	0,13	0,63	0,95	12,41	8,71	61,55	6,38	3,08	1,83	0,34	0,30	4,38	0,18	2,07	3,81	0,05	1,95	0,32
CAUDEBEC 1	4,70	0,23	1,11	1,88	26,93	18,05	110,26	10,93	5,28	3,82	2,09	0,31	3,94	0,29	2,65	5,77	0,14	3,29	0,31
CAUDEBEC 2	4,10	0,21	1,02	1,66	23,90	15,40	96,67	9,90	4,91	3,26	1,38	-	0,60	0,26	2,48	5,80	0,13	3,38	0,31
QUILLEBEUF	9,40	0,48	2,39	4,37	54,48	34,28	218,78	22,52	9,98	6,70	3,84	1,16	57,10	0,61	5,58	10,50	0,20	4,95	0,31
TANCARVILLE	14,78	1,02	5,07	8,34	79,84	45,14	483,80	43,26	20,24	10,10	4,56	2,00	100,68	1,32	13,18	15,64	0,26	7,29	0,68
B30 12H50	5,90	0,62	1,80	2,71	35,93	12,91	408,57	19,42	8,28	2,80	2,23	1,23	2,61	0,54	6,25	6,06	0,04	3,16	7,36
B28 13H10	5,23	0,59	1,87	2,97	31,12	12,36	315,71	17,71	7,07	2,72	1,49	0,87	1,70	0,50	5,88	4,67	0,04	2,05	12,24
B12 14H30	2,28	0,76	0,66	0,91	24,18	7,06	279,42	10,92	3,88	1,30	0,31	1,20	1,17	0,21	2,36	4,01	0,03	1,00	24,40
B10F14H40	3,08	0,63	1,22	1,81	26,51	8,51	256,53	13,10	5,25	1,87	0,91	0,82	77,30	0,34	4,28	4,70	0,03	0,86	30,32
B10M15H00	1,29	0,35	0,39	0,55	14,50	4,61	161,54	5,77	2,82	0,71	0,33	0,56	20,78	0,12	1,41	2,83	0,03	0,54	26,44
STATION15	0,93	0,35	0,24	0,35	9,84	2,30	101,75	4,55	1,28	0,45	-	-	3,95	0,07	0,78	1,60	0,01	0,19	34,22
STATION16	0,84	0,22	0,26	0,39	7,80	2,44	75,64	3,72	1,42	0,42	0,25	0,23	1,99	0,08	0,92	1,17	0,01	0,29	29,31
STATION17	2,26	0,37	0,75	1,10	17,18	5,69	172,95	8,80	3,72	1,20	0,76	0,65	77,60	0,21	2,57	3,10	0,03	0,98	28,09

TABLEAU : Métaux dans les particules en suspension

CAMPAGNE DU 23-24 MAI 1988

SITES	mg/l						ug/l					S%.	MeS
	Mg	Sr	Ca	Si	B	K	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn		
Pt1 8H10	1050,20	6,45	398,77	0,42	4,72	458,13	3,11	0,35	0,38	1,02	16,53	32,29	3,65
B12 10H40	184,93	1,36	140,85	3,41	0,87	57,04	10,15	0,25	0,47	1,25	14,36	5,45	10,00
B24 11H30	33,61	0,51	114,55	3,50	0,24	13,29	13,40	0,17	0,38	0,70	7,76	0,87	16,47
B24 12H20	6,42	0,36	101,09	3,55	0,15	3,99	19,95	0,10	0,25	0,45	6,18	0,40	10,40
B24 2H45	61,37	0,68	114,18	3,41	0,35	19,47	9,17	0,18	0,70	0,98	9,18	1,95	6,63
B24 15H25	118,46	1,03	127,02	3,30	0,59	36,84	12,00	0,05	0,17	0,89	12,16	3,28	8,19
B24 16H05	438,90	2,87	212,54	2,55	1,93	145,53	9,22	0,09	0,18	0,77	21,01	15,04	7,83
B22 16H40	598,74	3,84	263,79	2,04	2,69	220,79	3,90	0,19	0,45	1,02	23,45	20,00	7,16
B24 17H10	291,20	2,02	191,13	2,88	1,33	99,81	7,46	0,25	0,33	1,25	17,41	7,66	6,91
B32 18H00	43,78	0,56	115,22	3,36	0,30	15,53	5,80	0,18	0,25	0,54	7,61	1,42	5,42
R1 18H40	7,21	0,38	102,12	3,57	0,15	4,45	13,03	0,13	0,17	0,83	4,69	0,37	15,73
VIEUXPORT	5,18	0,38	104,03	3,48	0,13	3,85	12,61	0,08	0,22	0,81	3,38	0,30	11,10
R1 7H30	5,63	0,36	102,89	3,43	0,13	3,94	11,23	0,15	0,47	0,70	3,33	0,34	6,11
B32 8H20	17,59	0,43	107,65	3,43	0,18	7,94	11,47	0,23	0,20	0,55	4,83	0,68	5,82
B24 9H15	76,60	0,77	129,22	3,44	0,41	25,54	11,24	0,25	0,40	0,60	9,46	2,27	8,15
B18 10H30	251,30	1,79	170,45	2,93	1,09	78,31	10,63	0,38	0,55	0,49	12,64	7,84	9,43
B14 13H55	505,15	3,23	239,42	2,39	2,24	181,88	6,80	0,29	0,33	1,20	19,08	15,79	12,28
Pt19	891,47	5,43	356,67	1,01	3,90	340,52	3,22	0,42	0,45	2,16	21,20	27,67	6,95
Pt20 15H00	1022,71	5,97	401,70	0,46	4,48	414,06	4,99	0,39	0,25	1,45	8,21	31,47	7,10

TABLEAU : Métaux dissous (MES mg/l)

CAMPAGNE DU 23-24 MAI 1988

	Ca	Mg	Fe	Al	Mn	Zn	Ti	Sr	Cr	Cu	Ni	Sc	V	Zr	Cd	Pb	Sb.	MeS
Pt 1	115,00	71,00	38,24	52,54	3,40	2,00	2,42	0,38	0,79	0,39	0,10	0,01	0,14	1,47	0,02	0,08	32,29	3,65
812 10H40	86,12	94,50	359,48	510,07	5,46	3,94	27,67	0,20	1,87	1,16	0,41	0,09	0,97	2,09	0,04	0,84	5,45	10,00
824 11H30	93,61	70,05	364,66	539,05	7,61	3,32	26,63	0,30	1,68	1,19	0,56	0,10	0,88	1,69	0,03	0,78	0,87	16,47
824 12H20	816,31	42,81	194,08	278,37	9,42	3,93	11,73	1,57	0,99	1,11	0,31	0,05	0,46	0,96	0,03	1,01	0,40	10,40
824 14H45	896,97	76,74	227,30	351,97	8,72	3,59	15,93	2,10	1,21	0,99	0,17	0,06	0,60	1,37	0,03	0,72	1,95	6,63
824 15H25	904,70	82,76	247,40	330,24	7,36	3,84	19,29	2,01	1,22	0,94	0,21	0,07	0,69	1,17	0,03	0,87	3,28	8,19
824 16H05	365,90	81,84	289,60	335,77	4,78	3,01	10,95	0,97	1,37	0,79	0,20	0,08	1,21	1,24	0,02	0,60	15,04	7,83
822 16H40	446,80	113,03	163,35	158,88	3,13	1,98	11,39	1,43	0,95	0,37	0,11	0,05	0,80	1,02	0,01	0,33	14,93	7,16
824 17H10	839,80	113,40	255,64	324,00	6,20	3,67	19,56	2,18	1,41	0,73	0,31	0,08	0,85	1,28	0,02	0,71	7,66	6,91
832 18H00	580,90	50,02	154,19	203,20	6,75	2,76	9,08	0,98	0,87	0,57	0,18	0,04	0,42	0,98	0,01	0,58	1,42	5,42
R1 10H40	1420,00	72,46	348,60	594,24	14,24	6,10	25,01	2,91	1,66	1,52	0,48	0,09	0,83	1,54	0,03	1,18	0,37	15,73
VIEUXPORT	1133,88	52,79	233,24	322,04	13,09	31,59	14,91	1,88	1,33	1,05	0,38	0,06	0,55	1,29	0,02	1,19	0,31	11,10
R1 7H30	470,39	23,98	106,77	148,12	7,68	2,54	7,27	0,71	0,65	0,48	0,19	0,03	0,28	0,68	0,01	0,68	0,34	6,11
832 8H20	823,00	39,98	153,84	205,22	8,62	3,01	8,97	0,99	0,88	0,66	0,23	0,04	0,40	0,92	0,01	0,74	0,68	5,82
824 9H15	875,00	74,17	257,25	332,45	8,89	3,83	16,96	2,04	1,26	0,98	0,46	0,06	0,67	1,14	0,02	0,89	2,27	8,15
818 10H30	805,00	125,38	228,69	279,94	6,68	3,50	13,97	2,02	1,11	0,78	0,24	0,06	0,68	1,03	0,03	0,58	7,84	9,43
814 13H55	691,00	205,10	190,40	229,62	5,37	2,85	13,51	2,23	1,10	0,66	0,28	0,05	0,67	1,08	0,03	0,45	15,79	12,28
Pt19 14H25	197,80	159,30	81,76	58,89	1,61	1,16	4,89	1,35	0,44	0,15	-	-	0,50	0,43	0,01	0,05	27,67	6,95
Pt20 15H00	144,09	182,15	31,88	34,93	2,89	1,04	2,35	2,03	0,24	0,10	-	-	0,15	0,40	0,02	0,03	31,47	7,10

TABLEAU : Métaux dans les particules en suspension (MeS en µg/l)

Campagne du 16 mai 1986

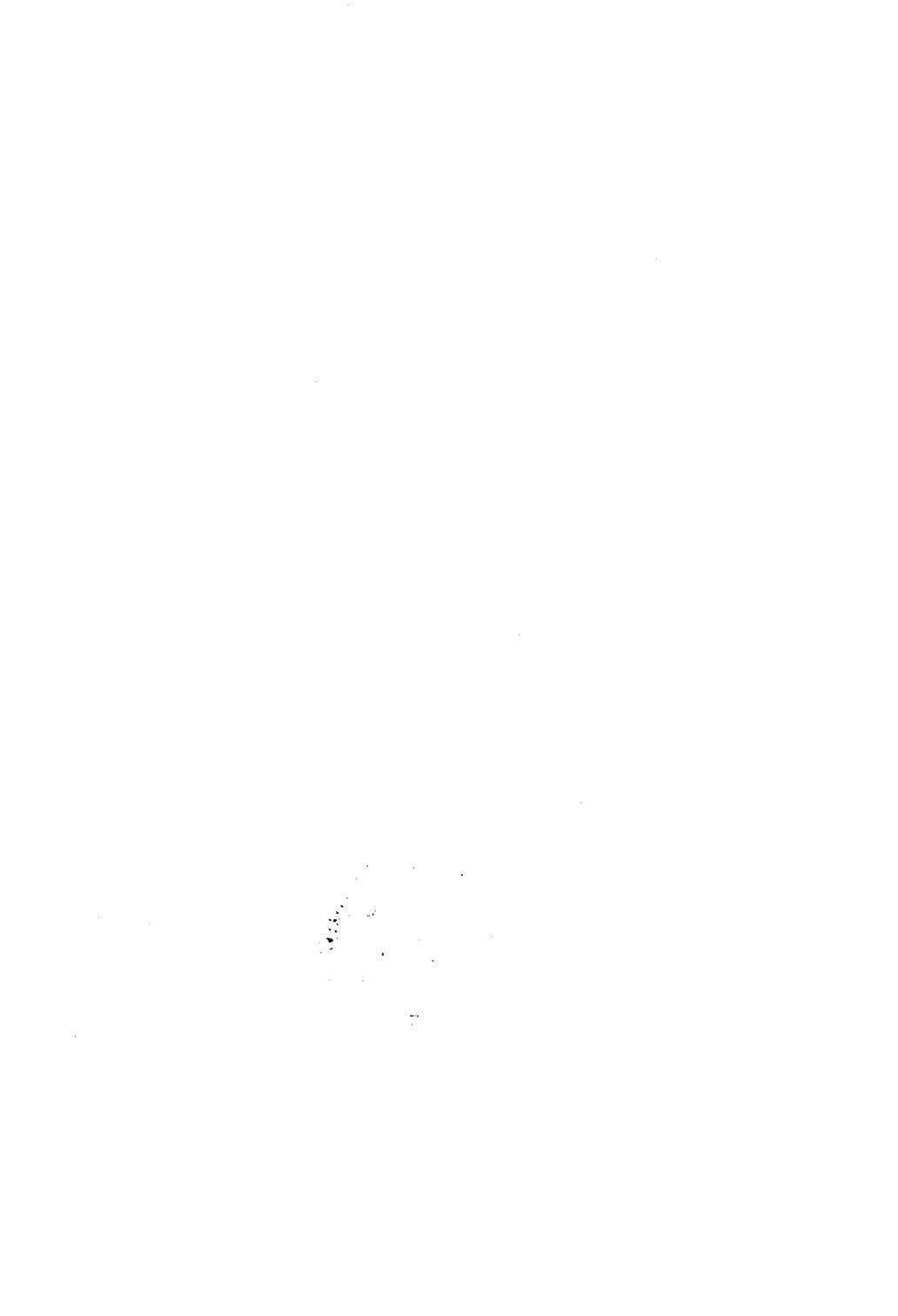
HEURE DE PRELEVEMENT	Mn	Pb	Cu	Cd	Zn
10h55	2,59E+04	4,64E+04	2,04E+04	2,89E+03	2,17E+04
11h07	3,28E+04	3,23E+04	2,32E+04	6,84E+03	2,19E+04
13h15	6,52E+04	8,28E+04	1,02E+05	5,93E+03	7,33E+04
14h18	4,06E+04	4,70E+04	5,07E+04	5,55E+03	3,91E+04
14h28	1,99E+05	3,76E+05	2,14E+05	2,33E+04	2,04E+05
14h30	1,18E+05	1,50E+05	5,70E+04	2,29E+04	4,83E+04
14h56	3,54E+04	1,35E+05	1,31E+05	6,65E+03	4,00E+04
15h08	1,81E+04	3,81E+04	3,26E+04	3,41E+03	1,49E+04
15h16	4,34E+04	8,41E+04	7,99E+04	6,22E+03	3,62E+04
15h25	3,15E+04	3,92E+04	3,85E+04	1,86E+03	1,83E+04
15h50	4,19E+04	3,70E+04	4,84E+04	3,01E+03	4,22E+04
16h23	4,71E+04	2,80E+04	4,43E+04	9,47E+02	3,32E+04
17h23	7,48E+04	1,17E+05	9,09E+04	4,00E+03	7,03E+04

TABLEAU : Valeurs des coefficients de partition (Mai 1986)

Campagne des 13 et 14 Avril 1987

SITE	Mn	Pb	Cu	Cd	Zn	mn/al
B10 9H30	3,72E+04	5,21E+04	2,52E+04	6,96E+03	2,48E+04	10790,60
B22 10H27	1,75E+04	9,37E+03	4,96E+04	7,29E+03	1,47E+04	10066,33
B28 10H57	1,88E+04	1,33E+05	1,57E+05	1,13E+04	3,76E+04	9960,78
B32 11H26	1,55E+04	6,32E+04	1,30E+05	1,05E+04	2,55E+04	9572,15
B34S12H06	2,07E+04	2,08E+05	1,01E+05	8,58E+03	2,50E+05	10816,51
B34F12H55	1,77E+04	2,40E+04	6,17E+04	5,85E+03	9,47E+04	8523,81
VIEUX PORT	1,12E+05	2,74E+05	7,72E+04	1,58E+04	1,35E+05	13063,16
CAUDEBEC 1	2,29E+05	1,37E+05	1,01E+05	3,02E+04	1,23E+05	14324,47
CAUDEBEC 2	1,04E+05	3,24E+04	3,31E+04	1,32E+04	5,84E+04	14397,59
QUILLEBEUF	1,37E+05	9,07E+04	6,75E+04	2,02E+04	4,15E+04	12466,82
TANCARVILLE	2,97E+04	7,47E+04	1,29E+05	1,48E+04	2,93E+04	9573,14
B30 12H50	6,97E+04	5,18E+05	4,08E+05	3,28E+04	8,11E+04	13258,30
B28 13H10	1,79E+04	4,82E+04	7,30E+04	4,18E+03	3,41E+04	10478,11
B12 14H30	1,14E+05	4,84E+04	5,22E+04	3,65E+03	6,19E+04	26571,43
B10F14H40	8,74E+04	3,85E+04	3,96E+04	7,33E+03	7,15E+04	14646,41
B10M15H00	7,91E+04	4,29E+04	3,31E+04	7,67E+03	6,31E+04	26363,64
STATION15	6,43E+04	1,22E+04	2,18E+04	9,07E+02	3,90E+04	28114,29
STATION16	4,98E+04	3,00E+04	1,07E+04	3,16E+03	2,17E+04	20000,00
STATION17	5,49E+04	6,64E+04	3,17E+04	5,19E+03	4,65E+04	15627,27

TABLEAU : Valeurs des coefficients de partition (Avril 1987)



Campagne des 23-24 Mai 1988

SITE	Mn	Pb	Cu	Cd	Zn
Pt1 8H10	5,64E+04	5,77E+04	1,05E+05	1,25E+04	1,77E+05
B10 10H40	3,80E+04	1,79E+05	9,28E+04	1,40E+04	3,88E+04
B24 11H30	5,95E+04	1,25E+05	1,03E+05	8,93E+03	1,50E+04
B24 12H20	1,47E+05	3,87E+05	2,37E+05	2,88E+04	1,89E+04
B24 2H45	1,43E+05	1,54E+05	1,52E+05	2,85E+04	5,90E+04
B24 15H25	7,39E+04	6,24E+05	1,29E+05	7,57E+04	3,91E+04
B24 16H05	2,91E+04	4,25E+05	1,31E+05	2,84E+04	4,17E+04
B22 16H40	1,86E+04	1,03E+05	5,09E+04	7,35E+03	7,09E+04
B24 17H10	5,15E+04	3,12E+05	8,45E+04	8,68E+03	7,12E+04
B32 18H00	1,64E+05	4,28E+05	1,93E+05	1,13E+04	8,78E+04
R1 18H40	1,93E+05	4,41E+05	1,16E+05	1,66E+04	2,98E+04
VIEUXPORT	3,49E+05	4,86E+05	1,17E+05	2,25E+04	2,26E+04
R1 7H30	3,77E+05	2,37E+05	1,12E+05	7,64E+03	3,70E+04
B32 8H20	3,06E+05	6,34E+05	2,05E+05	4,48E+03	4,50E+04
B24 9H15	1,15E+05	2,72E+05	2,00E+05	7,85E+03	4,17E+04
B18 10H30	5,60E+04	1,12E+05	1,68E+05	7,53E+03	3,48E+04
B14 13H55	2,29E+04	1,10E+05	4,48E+04	7,02E+03	3,41E+04
Pt19	1,09E+04	1,66E+04	9,99E+03	4,11E+03	5,18E+04
Pt20 15H00	1,77E+04	1,75E+04	9,71E+03	5,42E+03	2,92E+04

TABLEAU : Valeurs des coefficients de partition (Mai 1988)



