

Spéciation des métaux lourds en Seine

Alexandre Gélabert*, Alexis Groleau, Radia Ihaddadene, Delphine Jouvin, Monique Pepe, Amaury Gaillard, Laure Cordier, Marc F. Benedetti

Laboratoire de Géochimie des Eaux , Université Paris Diderot – IPGP, 75205 Paris Cedex 13

[*gelabert@ipgp.fr](mailto:gelabert@ipgp.fr)

1 Introduction

Bien que la majorité des flux d'exportation de la rivière soit sous forme particulaire, il existe pour certains éléments comme le zinc, le cuivre et le cadmium une fraction non négligeable qui peut transiter dans la fraction dite dissoute. La connaissance du devenir de ces éléments qui sont pour la majorité potentiellement toxiques est donc déterminante pour une bonne gestion et la préservation de l'écosystème Seine, en particulier en ce qui concerne la fraction biodisponible, partie intégrante de la fraction dissoute. Par ailleurs les processus qui contrôlent la concentration des éléments traces et leur variabilité, sont encore généralement mal connus. Trois facteurs font l'objet d'un consensus dans la littérature à ce jour (Elbaz-Poulichet et al, 2006) : une modification du chemin de l'eau (facteur hydrologique), des échanges entre fraction dissoute et particulaire voire sédiment de fond ou de berge (facteur chimique) et apports dus aux activités humaines sur le bassin versant des hydrosystèmes considérés (facteur source). Pour les facteurs chimiques, la fréquence de l'observation et de l'échantillonnage est déterminante pour bien évaluer leur impact sur les flux d'éléments et leur spéciation qui est aussi importante pour leur biodisponibilité (Slaveykova et al., 2005). Notre contribution cette année vise à poursuivre l'étude de l'observation de la variabilité temporelle et spatiale du pH et de la concentration des métaux de la Seine selon une échelle de temps cohérente avec les processus physico-chimiques qui gouvernent cette variabilité, et de mettre au point les systèmes de mesures par DMT (Donnan Membrane Technique) dans l'eau de Seine pour mesurer les concentrations de métaux « libres » réelles. Enfin, la mesure des concentrations libres pourra être comparée aux données des modèles thermodynamiques afin de valider ceux-ci ou au contraire de déterminer quels sont les points qui doivent être améliorés pour la modélisation de l'eau de Seine.

Cette action s'inscrit ainsi dans le thème « métaux » du programme Piren Seine, car elle permet en particulier de valider les modèles de spéciation basés sur une approche thermodynamique et par conséquent de comprendre le partitionnement des métaux entre partie particulaire/dissoute/libre et d'approcher au mieux les conditions de biodisponibilités des métaux dans les environnements naturels.

2 Variations temporelles des concentrations en métaux et paramètres physico-chimiques généraux.

2.1 Méthodologie

La majeure partie des prélèvements et mesures ont été réalisés dans Paris au niveau du pont de Tolbiac, selon le même protocole expérimental que celui décrit dans le rapport 2008 (Groleau et al, 2008). La série de données discutée s'étend du 12 Mars 2009 au 26 juin 2009. Les prélèvements et mesures ont été faits en moyenne deux fois par semaine. Cette résolution temporelle a été choisie afin de pouvoir observer des variations saisonnières des processus étudiés mais aussi en fonction des disponibilités des membres de l'équipe du LGE ainsi que des capacités d'analyse du laboratoire.

2.2 Résultats des chroniques temporelles de mesures

D'un point de vue général, la masse d'eau observée durant la durée des prélèvements n'a pas vu de crue importante (débit autour de 200 m³/s).

Pour le pH on distingue deux périodes principales:

- 1) Une légère augmentation du pH entre le 13 mars et le 01 avril avec des valeurs comprises entre 8,0 et 8,1;
- 2) Une baisse du pH à partir du 7 avril jusqu'à atteindre une valeur de 7,8 le 11 mai. Ces valeurs vont augmenter pendant une semaine jusqu'à atteindre une valeur de 8,1. Le mois de juin est caractérisé par une tendance à la baisse pour atteindre un pH de 7,8 le 8 juin et 7,82 le 9 juin.

Au cours de cette période le pH varie entre 7,8 et 8,2 (figure 1).

La première phase de l'analyse des résultats obtenus à la station quai de Tolbiac à Paris du mois de mars au mois de février 2009 permet de mettre en évidence une continuité entre nos données et les travaux de Pepe et al., 2008, prélevés l'année précédente au niveau du quai St Bernard (Jussieu).

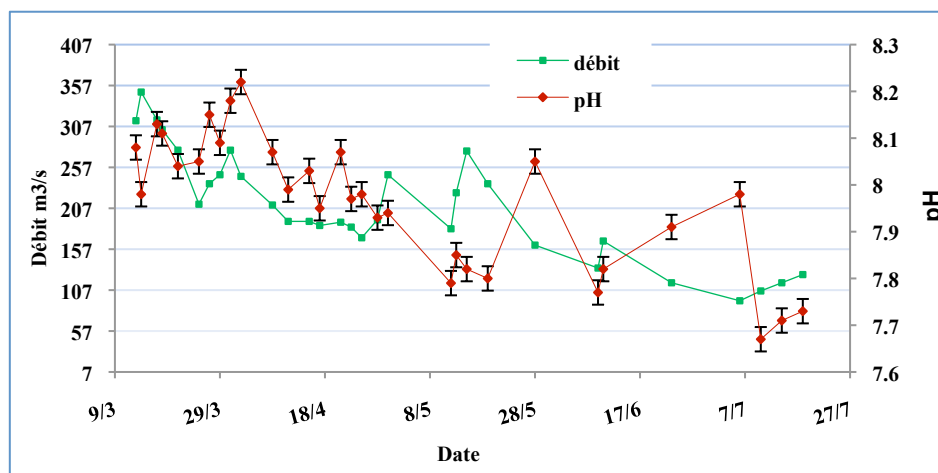


Figure 1 : Variation du pH et du débit sur la période d'échantillonnage

Deux périodes principales peuvent être distinguées pour l'évolution du COD. Les concentrations sont en moyenne inférieures à 3 mg/l entre le 12 mars et le 22 avril. A partir du 22 avril, les valeurs en COD augmentent de 3 mg/l jusqu'à atteindre une valeur de 12,89 mg/l le 7 juillet.

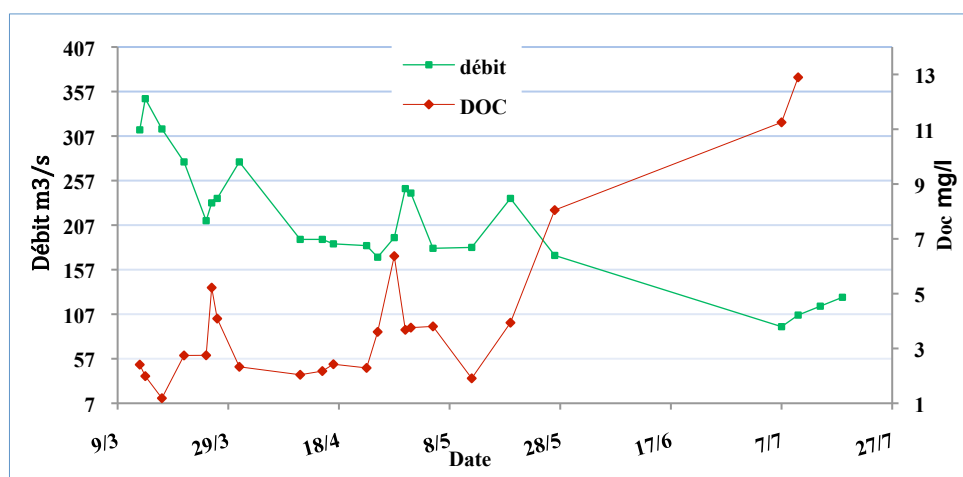


Figure 2 : Evolution des concentrations en carbone organique dissous en fonction du débit

2.3 Variation des concentrations en métaux

Les évolutions des concentrations dans la Seine sont reportées pour le zinc, le cuivre, le cadmium et le plomb dans les figures 3 et 4 respectivement.

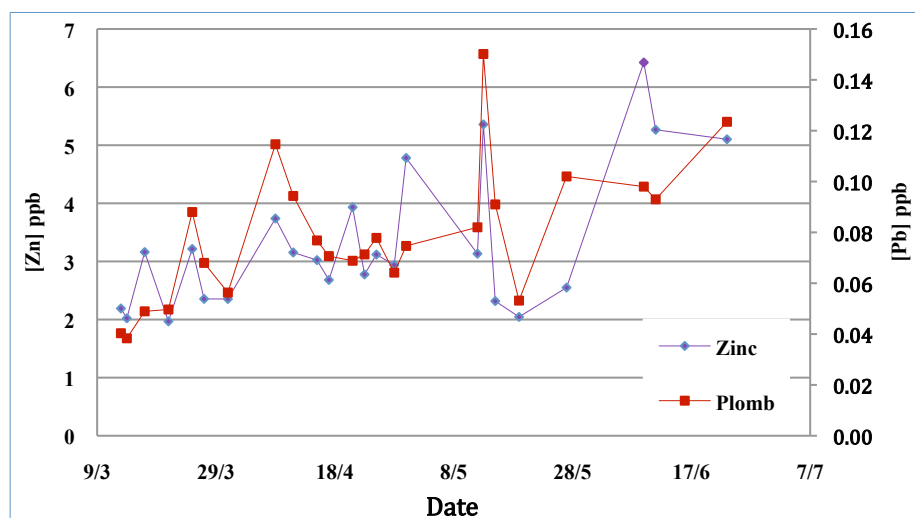


Figure 3: Evolution des concentrations en Zn et Pb en fonction du temps lors de la chronique de prélèvement.

Il est à noter que les résultats des analyses des métaux dissous (figure 3 et 4) obtenus sont fiables dans la mesure où la concentration des blancs reste largement inférieure à 1 ppb. Pendant la période d'étude on observe une forte fluctuation des métaux dissous. Les concentrations en zinc présentent en moyenne des valeurs plus élevées que les autres éléments atteignant une concentration maximum de 6,4 ppb le 8 juin 2009 (figure 3).

La figure 3 présente également quelques pics de zinc superposables aux pics du plomb (24 mars, 7 avril et le 12 mai). Cette évolution pourrait être due à des origines communes du zinc et du plomb (mobilisation des mêmes sources).

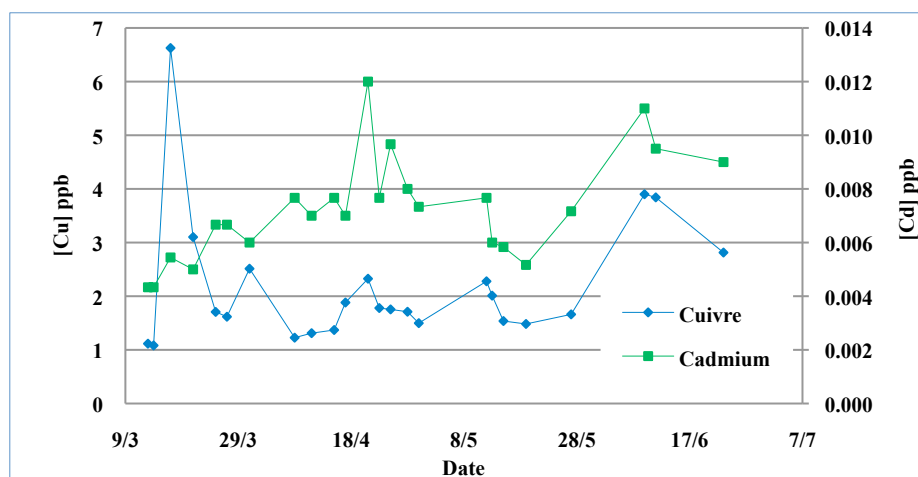


Figure 4: Evolution des concentrations en Cu et Cd en fonction du temps lors de la chronique de prélèvement

Globalement, Les deux figures 3 et 4 présentent des concentrations en Zn, Cu, Pb et Cd qui augmentent du mois de mars au mois de juillet, probablement en raison de la diminution du débit (tendance principale) qui entraîne un effet de concentration. Cependant des épisodes plus ponctuels sans corrélation apparente au débit sont observés, certains étant communs aux quatre métaux étudiés, d'autre ne touchant qu'un seul élément. Dans le cas de ces épisodes ponctuels, ces variations de concentration pourraient s'expliquer par des contributions ponctuelles de nouvelles sources (cas de variation pour l'ensemble des métaux) ou de processus chimique modifiant la chimie d'un élément donné (désorption de métal de la surface de matières en suspension qui passerait de la phase particulaire vers la phase dissoute par exemple), comme pour

l'augmentation brutale du cuivre sans équivalent pour les autres métaux le 16 mars avec une concentration passant de 1,0 à 6,6 ppb (figure 4).

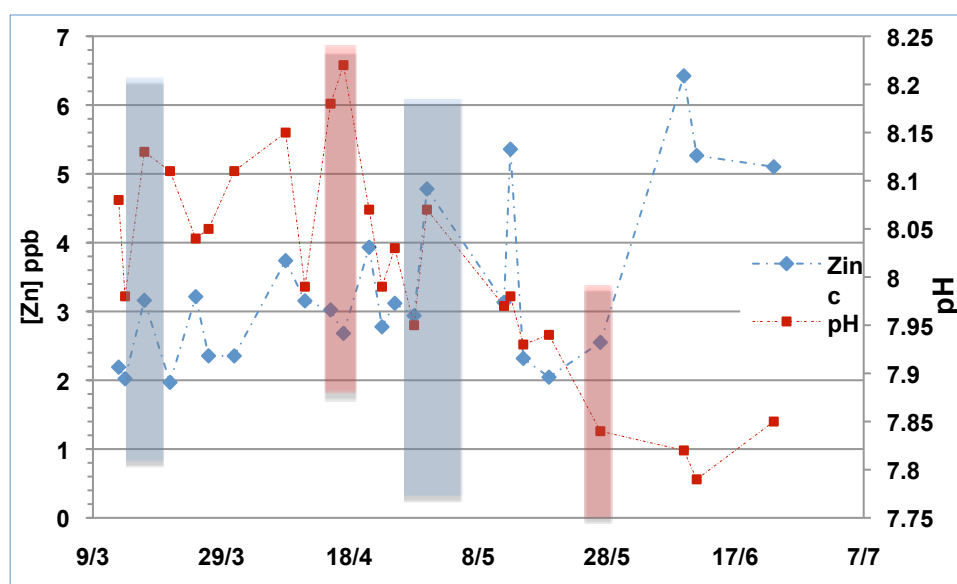


Figure 5: Evolution des concentrations en Zn et pH

D'une manière générale, la variation des concentrations en métaux dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, la teneur en carbone organique.... Nous pouvons constater (figure 5) la présence de points qui correspondent à une augmentation du pH corrélée à une augmentation du Zn (barre bleue) et d'autres points où le pH est inversement proportionnel à la teneur en Zn (barre rouge) mettant en évidence des processus qui sembleraient être de nature différente.

De plus, la diminution continue du pH en fin de collection semble être corrélée avec une augmentation de la concentration en zinc dissous, qui pourrait être le résultat d'une désorption de Zn particulaire (par compétition avec les protons pour les mêmes sites). On remarque également des diminutions des concentrations en Zn corrélées à des augmentations du pH qui pourraient entraîner l'hydroxylation du Zn et donc la précipitation de $Zn(OH)_2$ qui disparaîtrait alors de la phase dissoute.

3 Mesure des concentrations en métaux libres.

Les effets biologiques associés aux métaux (M) ont souvent été reliés à la concentration de l'ion métallique libre (M^{n+}) mais aussi à celles de certaines formes complexées à des ligands minéraux (Campbell, 1995) et/ou organiques. La Donnan Membrane Technique (DMT) est une voie d'approche de la spéciation des ETM.

3.1 Méthodologie

La Donnan Membrane Technique (DMT) est utilisée pour mesurer la concentration en ion libre en solution sans perturber l'équilibre de la solution à étudier (Temminghoff et al., 2000). Les cellules utilisées sont des DMT terrain semblables à celles développées par Van der Stelt et al. (2005). La cellule DMT est constituée de deux membranes échangeuses de cations (160 μm d'épaisseur) qui délimitent un compartiment « accepteur » de volume 12 mL. Par opposition, le compartiment donneur est la solution étudiée (ici l'eau de Seine). La membrane va permettre le passage de cations du compartiment donneur vers le compartiment accepteur. Un équilibre s'établira au bout de 2 à 4 jours (Temminghoff et al.2000, Weng et al.2001, Kalis et al., 2007). De ce fait la concentration en ion libre peut être calculée. A l'équilibre les potentiels chimiques, pour une espèce donnée, sont égaux de part et d'autre de la membrane.

Etant données les faibles concentrations en métaux libres dans les environnements aquatiques naturels, souvent inférieures aux limites de détection, il est nécessaire de concentrer les métaux dans le compartiment accepteur. Pour ce faire, un ligand (l'acide humique) est ajouté dans la solution de l'accepteur afin de maintenir le système hors équilibre permettant ainsi d'accumuler les cations métalliques. Dans ce cas-ci,

connaissant la concentration en métal accumulé dans l'accepteur, il est possible de remonter à la concentration en métal dans le donneur (eau de Seine) suivant l'équation de diffusion des cations dans la membrane :

$$[Zn^{2+}]_{Donn\ mesuré} = V_{acc} \cdot d_m \cdot [ZnT]_{Acc} / A_e \cdot D_{i,m} \cdot Bz_i \cdot t \quad (\text{Weng, 2005})$$

- **D_i** : coefficient de diffusion de l'ion i dans l'eau (m² s⁻¹)
- **D_{i,m}** : coefficient de diffusion apparent de l'ion i dans la membrane (m² s⁻¹)
- **P_i** : facteur de complexation dans le donneur (sans dimension)
- **d** : épaisseur de la couche de diffusion dans la solution (m)
- **d_m** : épaisseur de la membrane (m)
- **B** : facteur de Boltzmann (sans dimension)
- **Z_i** : charge de l'ion i.

3.2 Tests en laboratoire

Les membranes utilisées ont au préalable été saturées en Ca²⁺ suivant le protocole décrit par Weng et al. (2005). Afin d'obtenir des conditions chimiques proches de celles de l'eau de Seine (force ionique et cation majoritaire notamment), le compartiment accepteur utilisé a été une solution de CaNO₃ à 2.10³ mol/L supplémenté en acide humique à une concentration de 30 mg/l. Enfin, pour éviter toute contamination des échantillons, les DMT ont été préparés en salle blanche.

Plusieurs séries de tests de contamination ont été effectuées en salle blanche avec une eau de Seine filtrée et dopée en métal (Zn²⁺ de concentration allant de 10ppb à 40ppb), en particulier pour tester l'accumulation en mode « flux » et estimer les niveaux de contamination en métaux du système (Fig. 6).

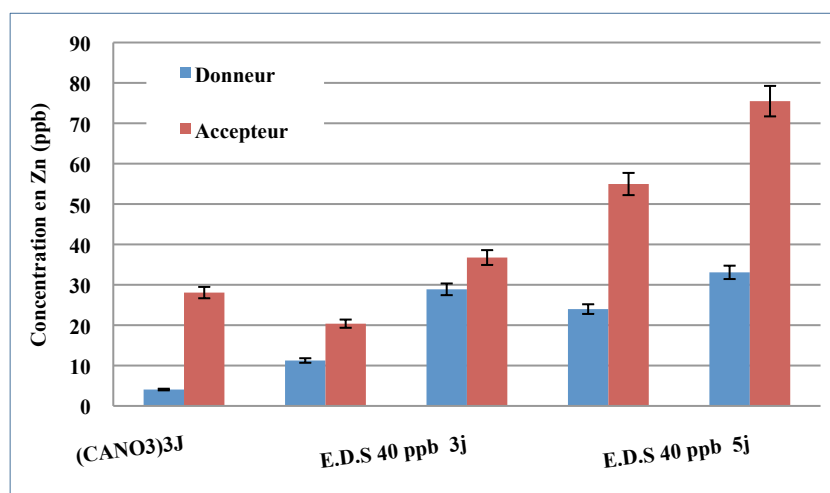


Fig. 6 : Concentrations en Zn total (ppb) mesuré dans les dispositifs dopées et blanc

Ces tests ont permis de déterminer qu'un temps d'exposition supérieur à 3 jours était nécessaire pour obtenir une accumulation significative de métal dans le compartiment accepteur. Il permet aussi de mettre en évidence le taux élevé de contamination en Zn dans l'échantillon « Blanc » (DMT CaNO₃).

3.3 Résultats des mesures de concentration en métaux libres

Les DMT préparées en salle blanche, sont ainsi été déployées vers notre site d'étude situé à Bougival, en aval de Paris. Les mesures des concentrations dans les accepteurs collectés après 4 jours d'exposition ont été effectuées par ICP-MS. Les calculs (non détaillés ici) ont montré que l'étape limitante pour le transport de l'ion libre étaient la diffusion dans la membrane (et non dans la solution) ce qui permet d'utiliser l'équation de diffusion présentée plus haut (Weng et al., 2005).

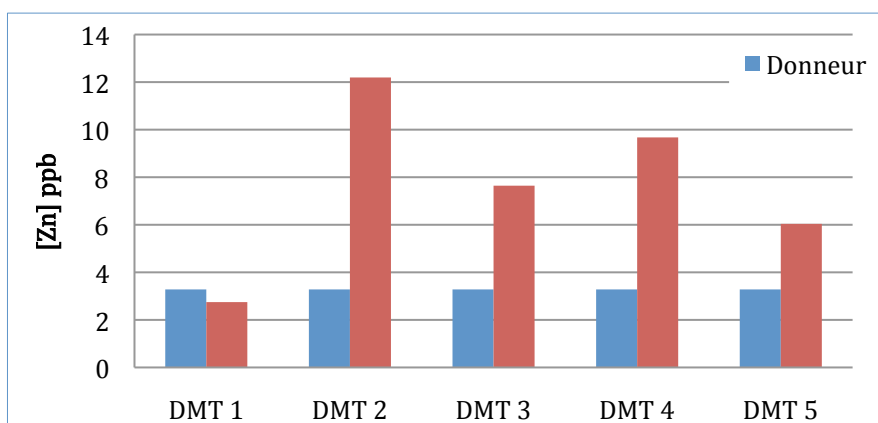


Figure 7 : Concentrations en Zn total (ppb) mesurées dans les cinq dispositifs déployés in situ (Bougival)

Les résultats obtenus pour le déploiement du 13 juillet 2009, sont présentés dans la figure 8. La concentration en Zn(II) présent dans la fraction dissoute ($< 0,22 \mu\text{m}$) est de l'ordre de 3,3 ppb. Une fois corrigée du blanc DMT, notre système présente une accumulation de Zn^{2+} dans les compartiments accepteurs allant de 6,0 à 12,2 ppb (sauf pour la DMT 1 qui s'est avérée non étanche). Comme notre système constitue une situation hors équilibre la concentration en zinc dans le donneur est calculée à l'aide de la formule de Weng et al. (2005) et est reportée dans la figure 8.

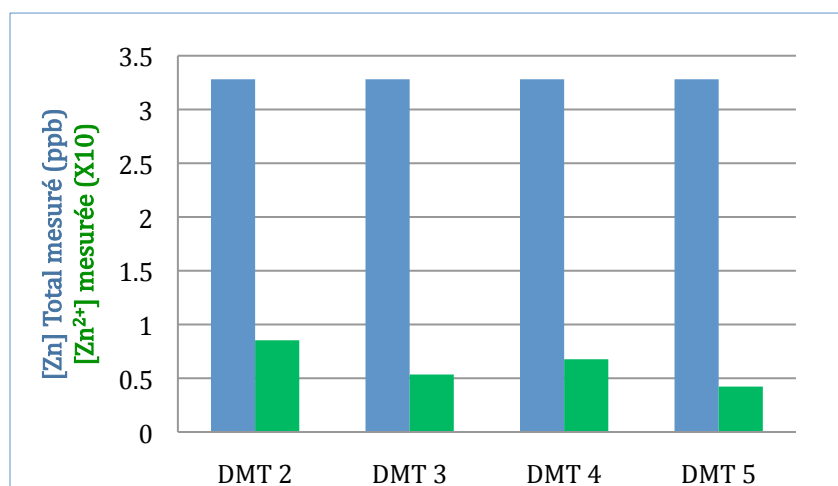


Figure 8: Comparaison entre les concentrations en ion Zn^{2+} mesurées par DMT (X10) et les concentrations en Zinc total dissous mesurées en Seine à Bougival (en ppb)

La concentration moyenne en Zn^{2+} mesurée avec la DMT est de 0,06 ppb pour une concentration totale en moyenne mesurée à Bougival de 3,3 ppb. Ainsi la concentration zinc libre représente 2 % de la concentration totale dans la fraction dissoute de l'eau de Seine à Bougival. Ce résultat est du même ordre que pour les rivières Wyre et le Rhin (Kalis et al., 2006) avec des concentrations allant de 0,06 à 0,65 ppb.

4 Validité des modèles thermodynamiques de spéciation.

Afin d'évaluer la biodisponibilité des métaux potentiellement toxiques, nous avons calculé pour les métaux traces (Zn, Cd, Cu et Pb) l'évolution de leur spéciation en fonction du temps en considérant les paramètres mesurés suivants : pH, COD et cations majeurs. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code de spéciation Visual MINTEQ. La modélisation des interactions Métaux-Matière Organique s'appuie sur le modèle NICA-Donnan (Benedetti et al., 1996). Les hypothèses faites pour le calcul impliquant ces éléments organiques sont les suivantes :

- La quantité de Matière Organique Dissoute est estimée en multipliant le COD par un facteur 2 ($\text{MOD} = 2 * \text{COD}$).
- On considère que l'essentiel de la matière organique est de type fulvique (Unsworth et al., 2006).

- En se basant sur les travaux de Cheng et al. (2005), nous avons également pris comme hypothèse que seulement 60 % de la matière organique était réactive et donc capable de complexer les métaux.

4.1 Spéciation de Zn

Dans la figure 9 sont reportés les résultats des calculs de spéciation pour le zinc en fonction du temps, calculés à partir des paramètres mesurés précédemment (pH, COD, cations et anions majeurs...). Les proportions du métal libre (Zn-Libre) présente le rapport entre la concentration totale en zinc par rapport au total dissous. La répartition du zinc entre les différentes spéciations est variable en fonction du temps (figure 9). La fraction libre varie de 11 % à 25 %, les complexes inorganiques varient de 34 % à 65 % et les complexes Zn-MOD varient entre 35 % et 90 %. De plus pour les complexes inorganiques, environ 95% du zinc est associé aux carbonates.

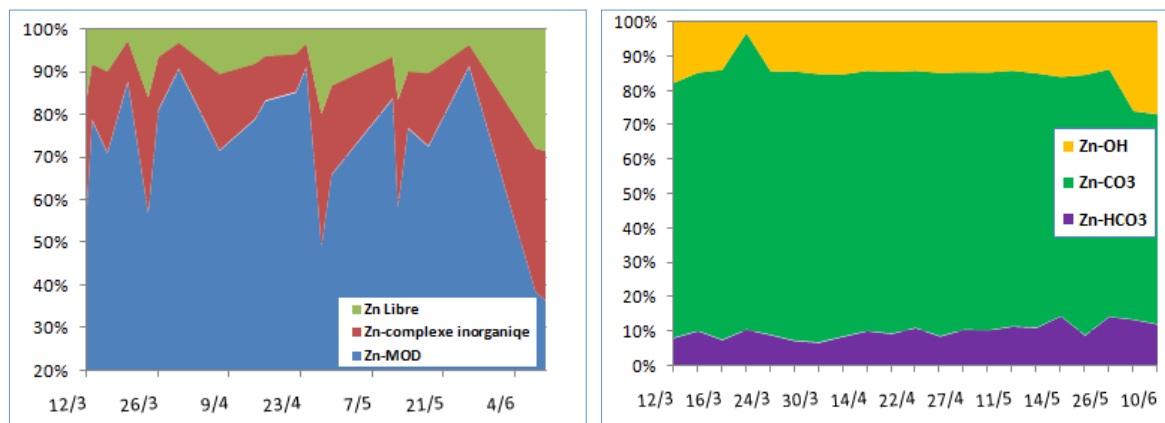


Figure 10. Spéciation du zinc dissous et de ses complexes inorganiques pour la période de prélèvement au quai Tolbiac.

La concentration moyenne en zinc libre calculée avec le modèle représente 13 % de la fraction dissoute. Cette concentration est 6 fois supérieure à celle trouvée à Bougival (environ 2 %). Cela montre que le modèle surestime la concentration en Zn libre. Cependant, cet écart est similaire à ceux obtenus par les études sur le Rhin qui montraient une surestimation par la modélisation d'un ordre de grandeur de la concentration en Zn^{2+} . Ce résultat confirme l'importance du choix des hypothèses faites lors de la construction des modèles pour déterminer la spéciation des métaux. Des calculs avec des valeurs de réactivité différentes pour la matière organique dissoute seront faits pour analyser la sensibilité du modèle à la variation des valeurs de certains de ces paramètres.

4.2 Spéciation de Cd

De la même manière que pour le zinc, la majeure partie du cadmium (figure 10) est liée à la matière organique (de 56% à 92 %). La fraction libre est de 5 % à 20 % alors que celle sous forme de complexes inorganique est de 2 % à 15 %. Dans la partie inorganique, la spéciation des éléments Zn et Cd est fortement contrôlée par ions carbonates CO_3^{2-} , soit 95 % pour le Zn et 80 % pour Cd.

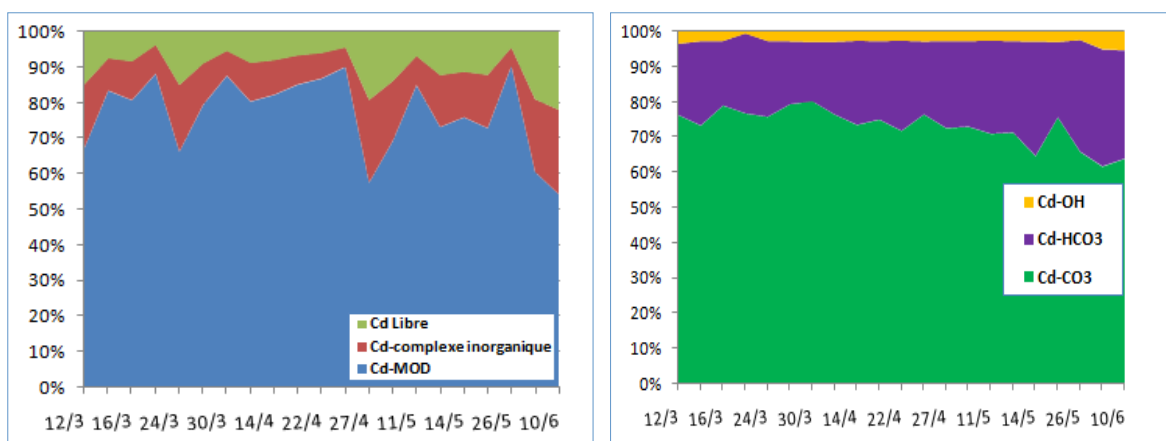


Figure 10 : Spéciation du cadmium dissous et de ses complexes inorganiques pour la période de prélèvement au quai Tolbiac.

La concentration moyenne en cadmium libre calculée avec le modèle représente 12 % de la fraction dissoute. Cette concentration est 6 fois supérieure à celle trouvée à Bougival (environ 2 % comme pour Zn). Cela montre là encore que le modèle surestime la concentration en Cd libre.

4.3 Comparaison modèle de spéciation thermodynamique/mesures DMT

Calculés de la même manière que précédemment, la spéciation de Cu et Pb présente presque exclusivement une complexation à la matière organique dissoute (de 99,98% à 100%).

	Zn	Cu	Pb	Cd
Concentration mesurée en Seine (ppb)	3,28	1,76	0,123	0,009
Concentration déterminée en Seine (%) DMT	1,9	0,0006	0,89	2,2
Concentration calculée en Seine (%) Modélisation	13,0	0,1500	0,01	12,0

Tableau 1 : comparaison entre les concentrations déterminées (Modèle) et calculées (DMT)

Les résultats obtenus nous permettent de mettre en évidence une surestimation générale des concentrations en métal libre par le modèle thermodynamique. Cette surestimation est d'environ 6 fois pour Cd et Zn, pour Cu cette différence semble être bien plus importante que pour les deux métaux précédents (plusieurs ordres de grandeur). En revanche, il semble que le modèle sous-estime les concentrations de Pb^{2+} de presque deux ordres de grandeur.

De nouvelles mesures DMT doivent encore être effectuées en parallèle de mesure générales des paramètres physico-chimiques plus classiques de l'eau de Seine, et en différents lieux (amont/aval de Paris) afin de confirmer cette différence entre modèle de spéciation thermodynamique et mesures directes. Surtout ces mesures supplémentaires permettront d'affiner considérablement les paramètres d'entrée de nos modèles thermodynamiques.

Bibliographie

- Benedetti, M. F; Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K., 1995. Metal ion binding to humic substances: Application of the Non-Ideal competitive Adsorption Model. *Environ.Sci.Technol.*, 29, 446-457.
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Casiot C, Tusseau-Vuillemin M-H. (2006) Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Sci Total Environ*, 367(1):278–87.
- Groleau A, Harrault L, Viollier E, Gaillard A, Pepe M, et Benedetti M-F. Variabilité temporelle du pH et du système carbonate dans la Seine à Paris. Rapport annuel du PIREN-Seine 2008
- Kalis, E. J. J.; Weng, L.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2006. Measuring free metal ion concentrations in situ in natural waters using the Donnan Membrane Technique. *Environmental Science and Technology*. 40, 955-961.
- Kalis, E. J. J.; Weng, L.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2007. Measuring free metal ion concentrations in multicomponent solutions using the Donnan Membrane Technique. *Analytical Chemistry*. 79, 1555-1563.
- Slaveykova VI, Wilkinson KJ (2005) Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model *Environmental Chemistry* 2 (1): 9-24.
- Temminghoff, E. J. M.; Plette, A. C. C.; Van Eck, R.; Van Riemsdijk, W. H., 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*. 417, 149-157.
- Van der Stelt, B.; Temminghoff, E. J. M.; Van Riemsdijk, W. H., 2005. Measurement of ion speciation in animal slurry manures using Donnan Membrane Technique. *Anal. Chim. Acta* 552, 135-140.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. M. & van Riemsdijk, W. H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science and Technology*, 35, 4436-4443.
- Weng, L. P.; Van Riemsdijk, W. H.; Temminghoff, E. J. M., 2005. Kinetic aspects of Donnan Membrane Technique for measuring free trace cation concentration. *Anal. Chem.* 77, 2852-2861.