

La Distribution Des Métaux Lourds Dans L'eau De Mer Syrienne en Forme Organique et Inorganique

Dr. Ghiasse Abbasse*

(Déposé le 3 / 11 / 2009 . Accepté 3 / 3 / 2010)

□ Résumé □

Nous avons utilisé deux façons pour fractionner les métaux dissous dans l'eau de mer de la côte syrienne, par extraction solide-liquide. Les deux techniques utilisées sont essentiellement basées sur l'utilisation de la colonne C₁₈ pour séparer les complexes organométalliques et la résine Chélamine pour retenir les complexes inorganiques labiles des métaux ou les métaux libres. Ces deux techniques de fractionnement des métaux dissous, nous ont permis de confirmer plusieurs études récentes qui supposent l'idée que les métaux tracés sont complexifiés en grande partie par les ligands organiques en eau de mer, comme le cas de fer, de cuivre, de zinc, de nickel et de plomb et dans certains cas le cadmium, le manganèse et le vanadium. La nature et les liaisons entre les ligands organiques et les ions métalliques ne sont pas encore bien identifiées.

Mots-clés: eau de mer; chelamine; fraction organique; fraction inorganique; 8-HQ; métaux lourds .

* Enseignant, département de chimie marine, institut supérieur des recherches marines- Université Tichrine -Lattaquié-Syrie.

توزع بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه البحرية للشاطئ السوري في الشكلىن العضوى و اللاعضوى

الدكتور غياث عباس*

(تارىخ الإيداع 3 / 11 / 2009. قُبِلَ للنشر فى 3 / 3 / 2010)

□ ملخص □

استخدمنا فى هذه الدراسة طريقة الأستخلاص سائل - صلب لتحديد العناصر المعدنية الثقيلة المنحلة على شكل مركبات عضوية فى المياه البحرية المأخوذة من الشاطئ السوري، حيث اتبعنا أسلوبين لهذا الغرض وذلك بالاعتماد على عمود C₁₈ كأساس لفصل المعقدات العضوية المعدنية وعلى الريزين المسمى chelamine لفصل المعقدات المعدنية اللاعضوية. هاتين التقنيتين المستخدمتين فى تجزئة المعادن المنحلة على الشكل العضوى والشكل اللاعضوى سمحتا لنا بتأكيد العديد من الدراسات السابقة التى برهنت على وجود قسم كبير من المعادن المنحلة فى المياه البحرية فى الشكل العضوى كما هو الحال بالنسبة للحديد، النحاس، التوتياء، النيكل والرصاص وبنسبة قليلة فى بعض الأحيان للكاديوم والمنغنيز والفاناديوم. وتجدر الإشارة إلى أن طبيعة الروابط بين الشاردة المعدنية والزمرة العضوية الرابطة غير معروفة بدقة حتى الآن.

الكلمات المفتاحية: المياه البحرية، ريزين، الشكل العضوى، الشكل اللاعضوى، 8- هيدروكسيكينولين، العناصر الثقيلة.

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالى للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Introduction:

Le concept de "spéciation" qui date de plus de 25 ans, est couramment utilisé maintenant en chimie de l'environnement, éco-toxicologie et toxicologie. Il commence à être pris en compte en nutrition, sécurité du travail, traitement d'eau et dans l'industrie en général. La spéciation joue un rôle dans les études des cycles biogéochimiques des différents composés, la détermination de la toxicité et l'écotoxicité des éléments [1]. Les métaux se trouvent sous différentes formes chimiques dans les différents compartiments environnementaux, par exemple, le Hg, Pb, As et Se sont sous plusieurs formes volatiles et sont présents dans des matrices solides (sédiments, sols) ou liquides[2]. Dans les systèmes aquatiques, les métaux se trouvent sous formes des ions hydratés ou liés aux complexes organiques et inorganiques. Chlorure, carbonate, sulfate, hydroxyle et fluorure sont les principaux ligands inorganiques qui se trouvent en concentrations élevées dans les milieux aquatiques (10^{-3} - 10^{-5} M). Les complexes formés entre les ligands inorganiques et les métaux traces ont souvent des constantes de stabilité relativement faibles et les métaux ainsi complexés sont appelés métaux sous formes mobiles ou labiles[3]. Les métaux lourds dans l'eau de mer ont fractionné en deux fractions principales: complexes organiques au caractère neutre ou légèrement chargé, et complexes labiles avec des ligands inorganiques. En effet, l'estimation de la fraction labile est très importante, parce qu'elle est très active et est principalement responsable de la biodisponibilité des métaux dans leur environnement[4-5].

But et importance de travail :

Il s'agit de créer des méthodes d'analyse permettant de remplacer la mesure de la concentration totale d'un élément dans un échantillon par sa spéciation, c'est-à-dire la séparation, l'identification et l'évaluation de toutes les formes de cet élément dans un échantillon. La distribution, mobilité, biodisponibilité, toxicité, bio-accumulation, et la biodégradation des éléments chimiques, ne dépendent pas seulement de leurs concentrations, mais aussi de leurs états dans les systèmes naturels [6]. La mobilité d'un métal est également un paramètre de première importance, qui influence sa distribution dans les différents compartiments (sédiments, eaux ou atmosphère) et sa vitesse de transport. Donc dans ce travail, nous avons choisi des sites qui ne sont pas très pollués comme le cas près de l'institut des recherches marines.

Matériels et méthodes:

En vue d'analyser les métaux traces dans les eaux de mer, nous avons utilisé le 8-Hydroxyquinoline (8-HQ), qui a été ajouté séparément aux échantillons d'eau de mer puis la fixation sur les colonnes C_{18} qui retiennent les complexes M-8-HQ.

Le protocole analytique a été comme suivant :

- 1000 ml de l'eau de mer a été séparément filtré en utilisant un filtre $0.45 \mu\text{m}$.
- chaque volume a été divisé en deux parties (500 ml), la première a été traitée par la 8-HQ puis passée sur la colonne C_{18} , où dans ce cas nous pouvons déterminer la concentration totale des métaux, et la deuxième partie a été directement passée sur la colonne C_{18} où nous déterminons la fraction des métaux liée aux matières organiques naturelles. Les métaux qui sont fixés sur la colonne C_{18} ont été retirés par 10 ml d'acide nitrique (2M), puis l'acide a été analysé par la technique d'absorption atomique (VARIAN-220 en utilisant le four thermique car il est plus sensible que la flamme) pour déterminer les concentrations métalliques. La fraction inorganique a été obtenue par la différence entre la fraction totale et la fraction organique. Ce protocole a été appliqué à des

échantillons de l'eau de mer prélevés des différentes sites sur la cote syrienne. Les résines que nous avons utilisées sont spécifiques de certaines formes chimiques :

la colonne C₁₈ : retient les métaux complexés par des matières organiques à caractère hydrophobe, et la résine Chélamine: retient les formes métalliques libres ou labiles complexées par des ligands inorganiques [5], ce complexe se distinguant par des constantes de stabilité relativement faibles. L'acidification peut détruire les complexes organométalliques présents, cette propriété a d'ailleurs été utilisée afin de rendre l'analyse totale plus exacte. En vue de déterminer les différentes formes chimiques des métaux, nous avons exploité les propriétés des résines déjà décrites et en particulier le couplage de deux résines comme la colonne C₁₈ et la Chélamine. Les complexes organiques sont retenus par la colonne C₁₈ et les autres formes métalliques seront fixées par la Chélamine. En effet, ce protocole proposé par plusieurs auteurs [5-7] pour la détermination des fractions organiques et inorganiques des métaux Cd, Mn, Cu et Pb dans l'eau de mer. La complexation des métaux par les matières organiques est influencée par la nature du milieu aquatique (milieu marin, milieu douce, origine de la matière organique), qui modifie les proportions des cations métalliques liés aux substances humiques. En milieu marin, la distribution des éléments étudiés est dominée par les ligands inorganiques. Etant donné les fortes concentrations du calcium et du magnésium, les humates de Ca²⁺ et Mg²⁺ représentent 99,5 % des substances humiques existant dans l'eau de mer. Cependant 0,5 % des substances humiques participeraient à la complexation de 22 % du cuivre et 4,3 % du mercure [8].

Sites et lieux de prélèvement:

Nous avons effectué des prélèvements des échantillons d'eau de mer en plusieurs lieux qui ne sont pas loin de la cote syrienne, ces sites sont divisés en deux catégories : la première est près de l'institut Superior des recherches marines où ce site est moins pollué donc nous avons utilisé l'eau de mer prélevé de ce lieu pour optimiser la méthode d'extraction solide-liquide que nous avons utilisée dans ce travail, la deuxième catégorie est près de baie de la seine où il y a une certaine influence de pollution causé par ce rivièrè et les échantillons sont prélevés de ce site en fonction de la profondeur pour avoir une idée sur la distribution des métaux dans la colonne d'eau.

Couplage entre la colonne C₁₈ et la résine Chélamine:

Deux colonnes sont mises en série (Figure -1), la première est une colonne C₁₈ et la seconde contient la résine Chélamine. Ces deux résines ont été préalablement conditionnées selon le protocole de préparation et de conditionnement spécifique vu dans la paragraphe précédente. L'eau de mer (environ 500 mL) filtrée a été dopée avec de très faibles quantités de métaux: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, V et Pb (ces métaux sont ajoutés à l'état libre ou sous forme de complexes inorganiques préparés à partir de solutions standards). L'ajout de très faible quantité, de l'ordre de quelques µL ne change pas le pH de l'échantillon de l'eau de mer. Les solutions ont été laissées en équilibre pendant une heure, afin que les métaux ajoutés s'équilibrent avec les différents ligands organiques et inorganiques naturels de l'eau de mer. [9] ont effectué des expériences similaires en dopant des eaux provenant de la Narragansett Baie (USA). Ils ont remarqué que l'équilibre total entre les métaux ajoutés et les différents ligands naturels de l'eau est atteint entre 15 et 40 minutes suivant les métaux.

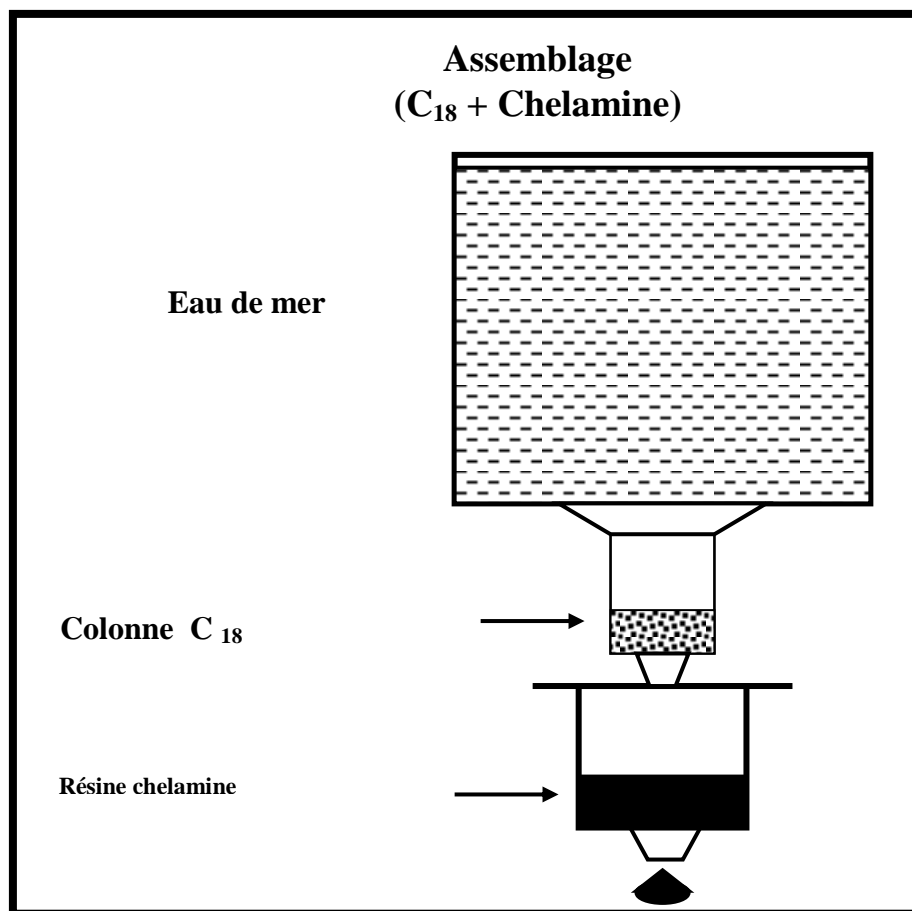


Figure 1: Mise en série les deux résines (C_{18} → Chélamine) pour le fractionnement des métaux traces dans l'eau de mer en fraction organique et fraction inorganique[9].

Les solutions ainsi préparées ont été percolées par gravité sur les deux résines mises en série (C_{18} → Chélamine), la vitesse de percolation a été estimée à 0,3 mL/min. Après le passage des solutions, les deux résines ont été séparées, rincées et la récupération des métaux fixés sur chaque résine a été effectuée selon le protocole spécifique déjà décrit. Les métaux fixés sur chaque colonne ont été dosés après élution par spectroscopie d'absorption atomique AAS-220 (la technique du four thermique). Nous avons utilisé plusieurs métaux en variant la quantité dopée dans les échantillons de l'eau de mer, pour évaluer leurs distributions ainsi que leurs rétentions sur les deux résines. Les résultats sont présentés dans la Figure -2.

Discutions des résultats:

Les eaux de mer de la côte syrienne est naturellement l'exutoire final des multiples résidus de toutes activités urbaines ou industrielles. D'une façon générale, l'eau de mer contient des ligands organiques, des colloïdes (qui ont parfois une nature organique) et des ligands inorganiques très diverses qui se trouvent en équilibre thermodynamique [10]. Lorsqu'il y a ajout de petites quantités de métaux, un équilibre chimique nouveau s'établira. Une partie des métaux ajoutés se complexe avec les différents ligands, qui coexistent dans les échantillons. La quantité des métaux complexée dépend de la tendance et de l'affinité de chaque ion métallique pour les ligands chélatants. Nous allons interpréter nos résultats en nous basant sur les données bibliographiques des métaux traces dissous

dans le milieu marin. Nous avons donc calculé les pourcentages de chaque métal fixés sur la colonne C18 (fraction organique) et sur la résine Chélamine (fraction labile). Ces résultats sont présentés dans les Tableau -1 et Tableau-2 respectivement. Les eaux de mer utilisées ont été prélevées en surface et en zone côtière syrienne comme il est expliqué dans le paragraphe 4. Nous discutons dans les paragraphes suivants le comportement de chaque métal.

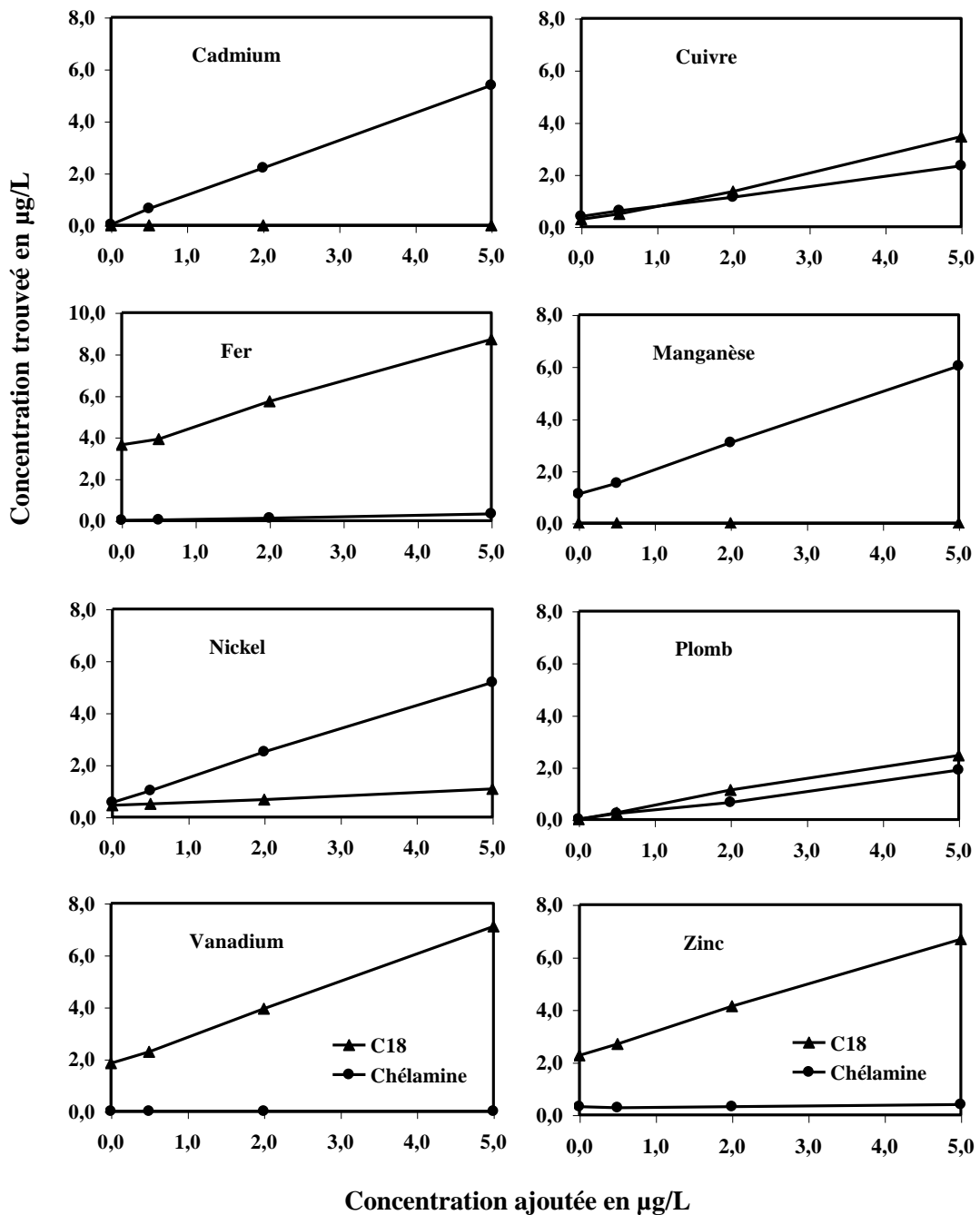


Figure -2 : Quantité en µg/L trouvée sur les deux résines (C18, Chélamine) mises en série pour des solutions d'eau de mer prélevées près de l'institut supérieur des recherches marines et dopée avec plusieurs métaux traces tout en conservant la valeur du pH naturel (pH 7,7 ; S ~ 33,00 ‰).

Tableau -1 : Quantité des métaux estimée en pourcentage moyenne (%) retenue sur la colonne C₁₈ pendant le passage des solutions d'eau de mer prélevées près de l'institut supérieur des recherches marines et dopées avec certains métaux sur un assemblage de deux résines (C₁₈→ Chélamine).

Assemblage → C ₁₈								
Quantité Ajoutée (µg/L)	Pourcentage de la fraction organique %							
	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Cd	V	Pb
0.0	50	90	50	98	<1	<1	98	50
0.5	40	88	12	56	<1	<1	98	48
2.0	50	93	11	98	<1	<1	98	56
5.0	69	89	13	98	<1	<1	98	49

Tableau -2 : Quantité des métaux estimée en pourcentage moyenne e (%) retenue sur la Chélamine pendant le passage des solutions d'eau de mer prélevées près de l'institut supérieur des recherches marines et dopées avec certains métaux sur un assemblage de deux résines (C₁₈→ Chélamine).

Assemblage → Chélamine								
Quantité Ajoutée (µg/L)	Pourcentage de la fraction inorganique %							
	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Cd	V	Pb
0.0	50	10	60	<1	98	98	<1	50
0.5	44	10	90	<1	98	98	<1	42
2.0	37	3	97	<1	98	98	<1	32
5.0	39	3	92	<1	98	98	<1	38

1- Vanadium:

D'après les résultats obtenus, les quantités ajoutées en vanadium sont totalement fixées sur la colonne C₁₈, en signalant que la concentration du vanadium dans l'eau de mer naturelle étudiée est autour de 2 µg/L, cette valeur est proche de celle trouvée par [11] dans des eaux marines naturelles. Ces résultats indiquent la très forte tendance du vanadium à former des complexes relativement stables avec un ligand à caractère hydrophobe.

Les études de la spéciation du vanadium dissous sont souvent contradictoires. Par exemple, [12] ont signalé que la matière organique dissoute peut complexer le vanadium, ils ont trouvé que 20 à 80 % du vanadium dissous est lié à des matières organiques en formant des complexes avec les acides humiques et fulviques. De même ils ont affirmé que la porphyrine (composé chlorophyllien) peut former des complexes très stables avec certains métaux spécialement le vanadium et le nickel. Au contraire, certains études ont donné moins d'importance à la fraction du vanadium dissous complexée par les composés organiques[13].

2- Cuivre:

Dans le Tableau -1, nous remarquons que la teneur moyenne de cuivre organique isolé par la colonne C₁₈ représente environ 50 % du cuivre total dissous qui existe naturellement dans l'eau de mer, entre 40 % et 70 % de cuivre ajouté a été retenu par la colonne C₁₈, si l'on tient compte de la concentration totale du cuivre après l'ajout (c'est- à-

dire la quantité de cuivre ajoutée additionnée à la concentration du cuivre initiale qui est de 0,58 µg/L), nous avons trouvé que le cuivre organique représente 50 %, 45 %, 52 % et 62 % par rapport à la concentration du cuivre (0,58 ; 1,08 ; 2,58 et 5,58 µg/L respectivement). On peut dire que l'eau de mer échantillonnée pour notre expérience complexe environ 50 % de cuivre ajouté. Ces résultats sont en accord avec les travaux de plusieurs études qui signalent la présence dans l'eau de mer de ligands organiques qui contiennent des sites disponibles pour complexer les ions cuivriques ajoutés[14].

Dans notre cas, ~ 50 % du cuivre total a été isolé par la colonne C₁₈, ce résultat est comparable à ceux obtenus par Yoon et al., (1999) qui ont utilisé la même colonne C₁₈ pour isoler le cuivre complexé par les matières organiques (42 % - 60 % du cuivre dissous total sous formes organiques). Ils signalent que la colonne C₁₈ ne retient pas les complexes organiques d'origine récente résultants des activités phytoplanctoniques qui peuvent avoir un caractère hydrophile.

3- Cadmium et Manganèse:

Le manganèse et le cadmium ont souvent un comportement semblable dans le milieu marin, ils sont associés à des complexes inorganiques (souvent avec le chlorure) qui sont chargés négativement. [14] ont utilisé séparément la résine anionique AG MP-1 et la colonne C₁₈ pour fixer le cadmium de l'eau de mer, ils ont fixé plus de 96 % du cadmium dissous sur la résine AG MP-1, et seulement 2 % sur la colonne C₁₈. Dans notre cas, ces deux métaux passent complètement à travers la colonne C₁₈, pour être fixés sur la deuxième résine (la Chélamine). Nous avons montré dans le deuxième chapitre la capacité de la résine Chélamine à fixer le cadmium et le manganèse dans l'eau de mer.

4- Fer:

D'après les valeurs obtenues, le fer est totalement retenu par la colonne C₁₈. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres études. Ces études ont constaté que 99,9 % du fer est complexé par les matières organiques à pH~ 6,9 et entre 86 % – 95 % à pH~ 8. La nature de ces matières organiques ainsi que la nature des liaisons avec le fer ne sont pas encore totalement identifiées, mais il faut noter que le fer peut se trouver sous forme de complexes organiques ou minéraux colloïdaux [14].

5- Nickel:

Si le nickel présent est à 50 % sous forme organique dans l'eau de mer étudiée, 10 % du nickel ajouté est fixé par les matières organiques ce qui montre la faible tendance du nickel à former des complexes avec les matières organiques dissoutes dans l'eau de mer. La tendance à former des complexes inorganiques labiles est plus importante qu'avec les matières organiques. La complexation du nickel dans le milieu aquatique avec la matière organique dépend des espèces en présence ainsi, par exemple le porphyrine (composé chlorophyllien) a une très forte tendance à complexer particulièrement le nickel (et le vanadium) [15].

6- Plomb:

De même que le nickel et le cuivre, l'eau de mer utilisée dans cette étude contient environ 50 % du plomb dissous sous formes organiques et environ 48 % à 56 % du plomb ajouté est retenu par la colonne C₁₈. La faible concentration du plomb total (~ 40 ng/L) rend sa détermination difficile et approximative même avec la spectroscopie d'absorption atomique GF-AAS. Les pourcentages obtenus montrent bien cependant la tendance du plomb à former des complexes organiques. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [16] qui a constaté qu'une fraction significative (48 % à 50 %) du plomb dissous est complexée par des ligands organiques dans les eaux de l'océan Pacifique.

7- Zinc:

Le zinc est majoritairement sous forme organique (environ 90 %). La quasi-totalité du zinc ajouté a été retenu par la colonne C₁₈. Les résultats du zinc obtenus par notre fractionnement sont comparables à ceux obtenus par [17] qui a montré que 80 % du zinc est complexé par les ligands organiques, et donc 20 % est sous forme inorganique.

Il a aussi démontré que les complexes organiques du zinc sont moins stables que ceux du cuivre.

Validation de la méthode mettant en série les deux résines:

Pour vérifier si le couplage des deux résines (C₁₈ → Chélamine) est bien capable de retenir tous les ions métalliques dissous présents sous formes des complexes organiques et inorganiques dans l'eau de mer, nous avons comparé cette méthode avec une autre basée sur la complexation des métaux dans l'eau de mer par la 8-hydroxyquinoline, et le passage des complexes résultants sur la colonne C₁₈. Dans le Tableau-3, nous avons déterminé les concentrations totales obtenues par cette méthode et les concentrations totales des métaux obtenues par la somme de la fraction organique (C₁₈) et la fraction inorganique (Chélamine) mises en série. Les résultats indiquent bien que la mise en série de deux résines permet de déterminer la concentration totale des métaux traces et donne accès à la distribution entre des complexes organiques et des complexes inorganiques "labiles".

Dans le cas du nickel, la concentration obtenue par la somme des deux fractions est supérieure à celle obtenue par la 8-HQ → C₁₈, cette anomalie peut être due à une contamination par le nickel (présence de traces de Ni dans l'acétate d'ammonium, solution de rinçage). La concentration totale du manganèse obtenue par la somme des deux fractions est plus faible que celle obtenue par la 8-HQ → C₁₈. Nous avons vu que la chélamine ne retient que 80 à 90 % du manganèse dissous à pH < 8.

Tableau -3 : Comparaison entre les concentrations totales obtenues par complexation avec la 8-HQ suivi du passage sur la colonne C₁₈ et la somme des fractions organique (C₁₈) et labile (résine Chélamine pour une eau de mer à pH ~ 7,6.

Métal	M ⁺ - 8-HQ → C ₁₈	Somme (C ₁₈ + Chélamine)
Concentration (µg/L)		
Cadmium	0,033 ± 0,004	0,026 ± 0,001
Cuivre	0,58 ± 0,03	0,69 ± 0,01
Fer	3,69 ± 0,04	3,64 ± 0,18
Manganèse	1,54 ± 0,13	1,02 ± 0,06
Nickel	0,73 ± 0,06	1,02 ± 0,05
Plomb	0,048 ± 0,009	0,040 ± 0,002
Vanadium	1,86 ± 0,06	1,85 ± 0,01
Zinc	2,51 ± 0,07	2,57 ± 0,13

Application de la technique de la séparation sur des eaux de la cote syrienne:

Dans les études précédentes nous avons utilisé des eaux de mer côtières prélevées en surface prélevée près de l'institut supérieur des recherches marines, qui ne sont peut-être pas représentatives des eaux de l'ensemble du milieu marin, car l'eau côtière est soumise à des activités anthropiques plus importantes, et l'eau de surface est en contact avec l'atmosphère qui peut l'enrichir de plusieurs substances d'origines différentes. Nous avons aussi effectué une campagne de prélèvement d'eau de mer en fonction de la profondeur près de la baie de Seine en vue d'étudier les variations en concentration de certains métaux traces dans la colonne d'eau ainsi que leur distribution sous formes organiques et inorganiques par utilisation du couplage des deux résines étudiées (C₁₈ → Chélamine).

Le prélèvement sur trois profondeurs à l'aide d'une bouteille bien préparée : -1 m, -7 m et -13 m, la salinité et le pH ont été mesurés dès le prélèvement (27,0 ‰, 29,0 ‰, 32,0 ‰ pour la salinité et 7,75 ; 7,81 et 8,01 pour le pH aux profondeurs -1 m, -7 m et -13 m respectivement).

Environ 500 mL d'eau de mer filtrée (prélevées aux trois profondeurs) a été percolée sur les deux résines mises en série comme décrite dans les paragraphes précédents. Pour la détermination des concentrations totales des métaux traces, un même volume d'eau environ (500 mL) pour chaque profondeur a été acidifié après la filtration puis traité par la 8-HQ pour enfin passer sur la colonne de C₁₈ préconditionnée. Dans les deux cas, le même protocole analytique utilisé dans le paragraphe précédent a été appliqué (préparation des résines, élution par l'acide nitrique (2M) et analyse par GF-AAS). Dans la Figure -3, nous présentons la concentration totale ainsi que la concentration de la fraction organique et inorganique des métaux étudiés. Dans le Tableau -4, nous présentons le pourcentage de chaque fraction par rapport à la concentration totale. La concentration totale de l'ensemble des métaux traces étudiés (à l'exception du zinc) diminue légèrement en fonction de la profondeur. Ainsi, la concentration du cadmium est $\sim 78 \pm 5$ ng/L en surface passe à $\sim 52 \pm 6$ ng/L à -13 m de la profondeur. Pour le manganèse, nous trouvons $0,263 \pm 0,008$ µg/L en surface et $0,133 \pm 0,012$ µg/L à -13 m de la profondeur. Cette concentration est donc en relation avec les variations de la salinité surtout dans le cas de cadmium. Pour le zinc, nous remarquons une augmentation de la concentration totale dans les zones profondes, ce résultat en fonction de la profondeur obtenu dans l'eau prélevée près de l'institut supérieur des recherches marines est ainsi en accord avec plusieurs études [17] où ont étudié le cuivre, le nickel, le zinc et le cadmium dans la mer d'Ecosse et ils ont constaté que le zinc dissous augmente en fonction de la profondeur, ils interprètent cette augmentation par la relation avec les silicates, les phosphates et les nitrates qui augmentent en général avec la profondeur et complexent ce métal. Pour le cuivre, la concentration reste inchangée avec la profondeur, ce qui confirme que le Cu²⁺ forme peu des complexes avec les silicates, les nitrates et les sulfates. En terme de répartition, la fraction organique diminue en général avec la profondeur. Ainsi 51 % du cuivre, 33 % du nickel, 72 % du plomb et 76 % du vanadium dissous sont sous forme organique à -1 m puis cette fraction passe respectivement à 35 %, 1 %, 60 % et 60 % en profondeur (-13 m). Il faut noter qu'une partie du manganèse a été isolée par la colonne C₁₈ (18 % du manganèse dissous sous forme organique). Dans le cas du cadmium, il est possible qu'une partie est liée à la matière organique, mais cette fraction faible n'est pas détectable par les méthodes utilisées (ordre de ng/L). Pour le fer, nous trouvons que cet élément est totalement complexé par les matières organiques (> 95 %) ce qui est en accord avec plusieurs auteurs qui ont observé que le fer est totalement sous forme de complexes organiques dans le milieu marin [18]. Comme le fer, 93 % du zinc dissous est sous forme organique dans les eaux de surface,

mais cette fraction diminue en profondeur. Si notre méthode ne donne pas aucune information sur la nature des ligands organiques ou inorganiques appliqués dans la complexation des métaux traces étudiés, elle permet de détecter la variation des distributions de métaux traces sous leurs deux fractions principales (organique et inorganique).

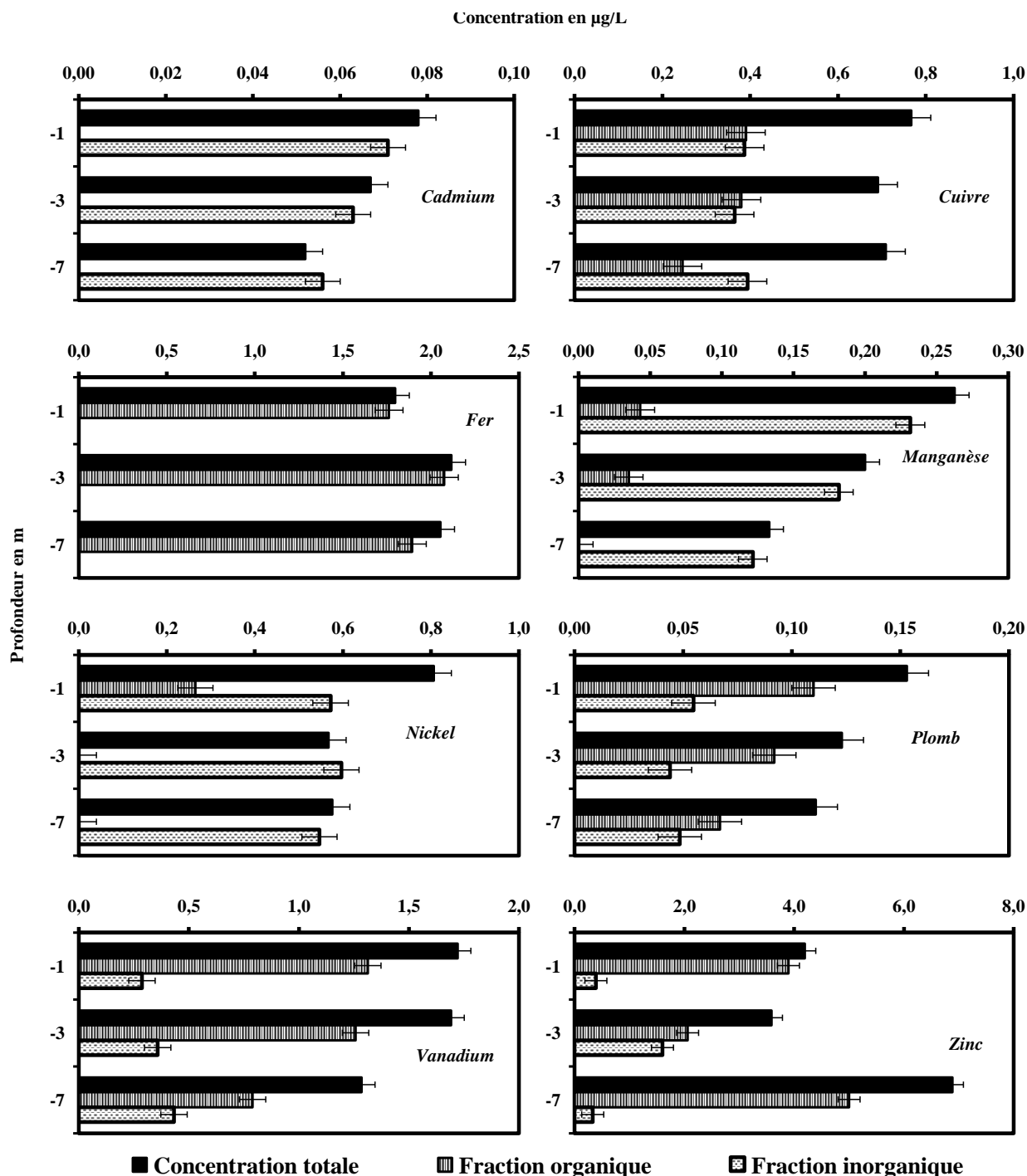


Figure -3 : Distribution en $\mu\text{g/L}$ des métaux traces Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V et Zn sous forme organique et inorganique ainsi que leur concentration totale dans la colonne d'eau de mer prélevée près de la baie de la Seine en fonction de la profondeur.

Tableau -4 : Pourcentages moyenne de la fraction organique et inorganique des métaux traces dans une colonne d'eau de mer retenus sur la colonne C₁₈ et la résine Chélamine respectivement, calculés par rapport aux valeurs des concentrations totales déterminées par complexation des ions métalliques totaux par la 8-HQ suivi par adsorption sur la colonne C₁₈.

Pourcentage moyenne de la fraction organique → % (C ₁₈)								
Profondeur	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
-1 m	<1	51	98	16	33	72	76	93
-7 m	<1	55	98	18	<1	75	74	57
-13 m	<1	35	92	<1	<1	60	61	73
Pourcentage moyenne de la fraction inorganique → % (Chélamine)								
Profondeur	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
-1 m	91	50	<1	88	71	36	17	9
-7 m	94	53	<1	91	105	36	21	45
-13 m	108	56	<1	91	95	44	34	5

Capacité complexante de la Chélamine

Dans les paragraphes précédents, nous avons fractionné différents métaux traces dans l'eau de mer en deux classes, une fraction sous forme des complexes organiques à caractère hydrophobe (retenue par la colonne C₁₈) et une autre fraction, principalement sous forme des complexes inorganiques labiles chargés (retenue par la résine Chélamine). Dans une autre série d'essais, nous avons passé les mêmes solutions d'eau de mer dopées directement sur la Chélamine sans l'utilisation de la colonne C₁₈, pour évaluer la capacité de cette résine à complexer les métaux traces présents sous les deux fractions (organiques et inorganiques). En effet, le but de cette étude est de voir si la Chélamine est capable de dissocier certains complexes organométalliques. Donc, nous avons préparé des solutions d'eau de mer dopées, les métaux ont été ajoutés en conservant la valeur naturelle de pH de l'eau mer. les pourcentages des métaux fixés sur la Chélamine sont présentés dans le Tableau -5.

Tableau -5 : Quantité des métaux estimée en pourcentage moyenne (%) retenue sur la Chélamine résine pendant le passage des solutions d'eau de mer dopées avec certains métaux traces (pH =7,7 ; S = 32,0 ‰).

Quantité Ajoutée (µg/L)	Chélamine Individuelle							
	%							
	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Cd	V	Pb
0.5	80	100	100	86	86	100	100	84
2.0	85	100	96	88	87	100	92	100
5.0	88	100	100	87	90	100	97	98

Nous remarquons d'après le Tableau-5, que le cuivre est retenu à environ 80 % par la Chélamine, alors que le passage direct des mêmes solutions sur la colonne C₁₈ retenait environ 50 % du cuivre, ce qui indiquait une présence partielle du cuivre sous forme organique. Nous constatons donc, qu'une partie du cuivre est retenue par la colonne C₁₈ et par la Chélamine. En effet, la Chélamine peut décomplexer les cations métalliques de certains complexes organiques faibles, car la vitesse de percolation lente de l'eau de mer sur la Chélamine permet un temps de contact suffisamment important avec les sites chélatants. Ces résultats ont été également observés par plusieurs auteurs, ils ont affirmé que certains complexes organométalliques ont une cinétique de dissociation lente. Ensuite,

leur dé-complexation par une résine chélatante est possible [18]. Nos résultats du cuivre sont en accord avec ceux de [5], qui ont affirmé qu'il y a environ 10-20 % du cuivre dissous sous forme de complexes organiques stables.

Le cadmium et le manganèse sont retenus par la résine Chélamine avec les pourcentages ~ 100 % et 88 % respectivement, ce qui confirme la présence de ces deux métaux sous forme de complexes inorganiques avec des constants de stabilité relativement faibles. Le fer a un comportement semblable à celui du cuivre, environ 15 % du fer passe à travers la résine Chélamine, pour les autres métaux (V, Zn, Ni et Pb), entre 90 % et 95 % est fixé par la Chélamine. Des résultats semblables ont été reportés par [18-20], qui a constaté que 5 % à 10 % du zinc, du fer et du nickel dissous sont présents sous forme des complexes organiques à caractère hydrophobe.

Conclusion:

Les métaux dissous présents dans le milieu marin à l'état de traces présentent une grande variété des formes chimiques (ions hydratés, complexes minéraux et/ou organiques associés ou non à des colloïdes, etc.). Le but de la spéciation est l'identification et la quantification de la plupart des espèces, ainsi que la distinction entre les différentes formes d'une espèce dans son milieu, car la toxicité d'un élément dépend non seulement la concentration totale, mais aussi de la forme chimique. De façon générale, les métaux traces dans le milieu marin existent en deux parties principales, une partie qui est complexée par des ligands organiques et une autre par des ligands inorganiques ou sous forme libre. L'ensemble des ces constituants se trouve en équilibre dans le milieu aquatique. Les études récentes de la spéciation ont montré que les ligands organiques sont responsables de la complexation des métaux traces dissous dans l'eau de mer ce qui atténue leurs toxicité et contrôle leur cycle biogéochimique. Donc la détermination des formes labiles surtout les ions hydratés des métaux devient plus recommandée. Cette technique de fractionnement des métaux dissous, nous a permis de confirmer plusieurs études récentes qui supposent l'idée que les métaux traces sont complexés en grande partie par les ligands organiques dans l'eau de mer, comme le cas de fer, de cuivre, de zinc, de nickel, de plomb et dans certains cas le cadmium, le manganèse et le vanadium.

Référence:

- 1- ZOLOTOV, Y.A.; KUZ'MIN, N. M. *Preconcentration of trace elements*. Wilson & Wilson'S, Comprehensive Analytical Chemistry, XXV, 1990, 23.
- 2- ZOLOTOV, Y.A.; IVANOV, V. M.; AMELEIN, V. G. *Chemical test- Methods of analysis*, Wilson & Wilson's. Comprehensive Analytical Chemistry, 2002, XXXVI.
- 3- ZIRINO, A.; YAMAMOTO, S. *A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in sea water*. Limnol. Oceanogr 17, 1972, 661-671.
- 4- ZHOU, X.; WANGERSKY, P. J. *Study of copper-complexing organic ligands : isolation by a Sep-pak C18 column extraction technique and characterization by chromarod thin-layer chromatography*. Mar. Chem 26, 1989, 21-40.
- 5- YOON, Y. Y.; MARTIN, J. M.; COTTE, M. H. *Dissolved trace metals in the Western Mediterranean Sea: total concentration and fraction isolated by C18 Sep -Pak technique*. Mar.Chem, 66, 1999, 129-148.
- 6- WILLIE, S. N.; TEKGUL, H.; STURGEON, R.E. *Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in sea water using flow injection ICP-MS*, Talanta, 47, 1998, 439-445.

- 7- WHITFIELD, M.; TURNER, D. R. *The theoretical studies of the chemical speciation of lead in sea water*. In: lead in the environment, Branica and Konrad eds.), Pergamon, 1980 .
- 8- WELLS, M. L.; KOZELKA, P. B.; BRULAND, K. W. *The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI*. Mar. Chem 62,1998, 203-217.
- 9- VOELKER, B. M.; KOGUT, M. B. *Interpretation of metal speciation data in coastal waters: the effects of humic substances on copper binding as a test case*. Marine Chemistry, 74, 2001, 303-318.
- 10- VASCONCELOS, M. T. S. D. ; LEAL, M. F. C. *Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters in the Oporto Coast in Portugal, using preconcentration in a chelamine resin column*. Anal. Chim. Acta 353, 1997, 189-198.
- 11- TIPPING, E.; LOFTS, S. ; LAWLOR, A. J. *Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system*. The Science of the Total Environment 210/211, 1998, 63-77.
- 12- SINGER, P. C. *Trace metal and metal-organic interactions in natural waters*. Ann Arbor Science Publishers Inc.(Michigan), 1973, 380.
- 13- ROUBEUF, V.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J. Y. *Solid phase extraction applied to natural waters: efficiency and selectivity*. Organic Geochemistry 31, 2000,127-131.
- 14- ROUBEUF, V.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J.Y. *Solid phase extraction applied to natural waters: efficiency and selectivity*. Organic Geochemistry, 2000, 31,127-131.
- 15- BRIT, S.; ELIVI, S. *Trace elements in natural waters*. crc, boca, raton,1995,117-150.
- 16- OUDDANE, B.; BOUST, D.; MARTIN, E.; FISCHER, J. C.; WARTEL,M. *The Post-depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of a macrobial estuarine system*. Estuaries,2001, 24(6B), 1015-1028.
- 17- WEBSTER, J.G . *Chemical Processes affecting Trace Metals Transport in the Waihou Estuary*. Marine and Freshwater Research,1995, 29,539-553.
- 18- BRUNO, D.; ALFONSO, M.; JEAN, G.; CONSTANCE, G.; BJORN, S. *Early diagenetic processes in coastal marine sediments distributed by a catastrophic sedimentation event*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66, 2547-2558.
- 19- OUDDANE, B.; FISCHER, J.C.; WARTEL, M. *Evaluation statistique de la répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire*,1992. Océanologica ACTA, 15, 4, 347-354.
- 20- BUFFLE, J.; MOTA, A. M.; GONCLAVES, M. L. S. S. *Adsorption of fulvic-like organic ligands and their Cd and Pb complexes at a mercury electrode*.1987, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 223,1-2, 235-262.
- 21- HUBER, C.; FILELLA, M.; TOWN, R. M. *Computer modilling of trace metal ion speciation: practical implementation of linear continuous function for complexation by natural organic matter*. Computers & Geosciences, 2002, 28, 587-596.